

カルボン酸塩化物を用いたアシルトリフルオロホウ酸カリウム (KATs)の新規触媒的合成

(¹慶大院薬) ○中原 正貴¹・倉林 一樹¹・花屋 賢悟¹・須貝 威¹・東林 修平¹
 Catalytic synthesis of potassium acyltrifluoroborates (KATs) from acyl chlorides (¹*Graduate School of Pharmacy, Keio University*) ○Masataka Nakahara,¹ Kazuki Kurahayashi,¹ Kengo Hanaya,¹ Takeshi Sugai,¹ Shuhei Higashibayashi.¹

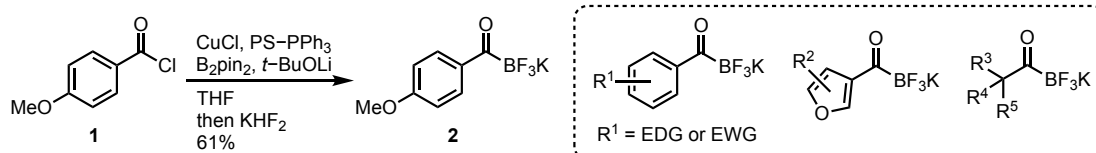
Potassium acyltrifluoroborates (KATs) are useful for the chemoselective ligations of proteins and for the synthesis of boronate fluorophores. However, previous methods require excess metal reagents, preparation of boron reagents, several steps for the synthesis of KATs. We developed Cu-catalyzed synthesis of various KATs from acyl chlorides and bis(pinacolato)diboron in one step.

Borylation of *p*-methoxybenzoyl chloride (**1**) using CuI, PS-PPh₃, *t*-BuOLi, B₂pin₂ and THF gave desired KATs **2** in 61% yield. We synthesized 28 examples of KATs bearing electron donating/withdrawing groups, heterocycles, and alkyl groups.

Keywords : Potassium Acyltrifluoroborates (KATs); Borylation; One-step synthesis

アシルトリフルオロホウ酸カリウム(KATs)は、選択的なタンパク質修飾化剤、発光色素の前駆体として有用な化合物である。しかし、KATsの従来の合成法は、1)化学量論量以上の金属試薬を用いる、2)ホウ素試薬を調製する必要がある、3)合成に多段階を要するなどの問題が残されていた。今回、我々は銅触媒を用い、入手容易なカルボン酸塩化物とビスピナコラートジボロン(B₂pin₂)から種々の置換基を有するKATsを一段階で合成する手法を開拓した¹⁾。

p-メトキシ安息香酸塩化物(**1**)を出発原料とし、触媒量のCuI、配位子としてポリスチレン担持型トリフェニルホスフィン(PS-PPh₃)、ホウ素化剤として3.0当量のB₂pin₂、塩基として2.5当量の*t*-BuOLi、溶媒としてTHFを用いホウ素化を行なったところ、目的とするKATs**2**が収率61%で得られた。本法はメトキシ基を含む電子供与基や電子求引基、フラン環を含む複素環、第二級、第三級アルキル基を有する基質に対しても適応可能であり、全28例の多彩なKATsの合成に展開できた。



1) One-Step Synthesis of Acylborons from Acyl Chlorides through Copper-Catalyzed Borylation with Polystyrene-Supported PPh₃ Ligand, *Org. Lett.* **2022**, 24, 5596.