

o-ボリルアリールトリフレート-ジプロパノールアミン錯体を前駆体に用いたアライン発生法の開発

(医科歯科大生材研) ○張 ウティ・田口 純平・丹羽 節・細谷 孝充

Generation of arynes from dipropanolamine-chelated *o*-borylaryl triflate precursors (*IBB, Tokyo Med. & Dent. Univ.*) ○Yuting Zhang, Jumpei Taguchi, Takashi Niwa, Takamitsu Hosoya

Arynes are useful reaction intermediates that allow various transformations owing to their high reactivity originating from the strained structure. Therefore, many aryne precursors and aryne-generating methods have been developed. Our group previously reported an aryne-generating method from a borate intermediate formed by treating *o*-pinacolatoborylaryl triflate with *s*-BuLi or *t*-BuLi. In this work, we developed a new precursor **1** that can generate aryne under milder basic reaction conditions based on the high nucleophilicity of dipropanolamine-chelated arylboronic acid. Treatment of dipropanolamine-chelated *o*-borylaryl triflate **1** with sodium bis(trimethylsilyl)amide (NaHMDS) in the presence of nitron **2** yielded the desired cycloadduct **3** in high yield. We also investigated the scope of arynophiles applicable to this method and the orthogonality with other aryne-generating methods.

Keywords : Aryne; Boron; Bora-heterocycle; Ate complex; Dipropanolamine

アラインは歪みに由来する高い反応性により多様な変換反応が可能な優れた反応中間体であり、これまでに多くのアライン前駆体や発生法が開発されてきた。当研究室では以前、*o*-ピナコラートボリルアリールトリフレートと *s*-BuLi または *t*-BuLi から形成されるボラート中間体からアラインを発生できることを報告している¹⁾。今回我々は、ホウ素上の配位子として、対応するボラートが高い求核性を示すことが報告されているジプロパノールアミン²⁾を用いれば、より穏和な条件下でアラインを発生できるのではないかと着想し、検討を行った。その結果、*o*-ボリルアリールトリフレート-ジプロパノールアミン錯体 **1** を前駆体に用い、アライノフィル **2** の共存下で比較的弱い塩基であるナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド (NaHMDS) を作用させることで目的の環化付加体 **3** が 78%の収率で得られることを見出した。本手法について、アライノフィルの適用範囲や、他のアライン前駆体の発生条件との直交性について検討したので報告する。

