

アラインのオキシホウ素化反応による含ホウ素環状化合物の合成

(北大院工¹・WPI-ICReDD²) ○白鳥 友万¹・伊藤 肇^{1,2}

Synthesis of Boron-Containing Cyclic Compounds via Oxyboration of Arynes (¹Graduate School of Engineering, Hokkaido University, ²WPI-ICReDD, Hokkaido University)

○Yuma Shiratori,¹ Hajime Ito^{1,2}

Arynes have been used as highly reactive intermediates for the bifunctionalization of arenes due to their high ring strain. To date, many borylation reactions of arynes have been investigated, but there are no reports on oxyboration reactions of arynes¹⁾⁻³⁾. In this study, we achieved the first aryne-insertion reaction into the B–O bond of boronic acid esters. As a result, we obtained several boron-containing cyclic compounds (**Figure 1**).

Keywords: Aryne; Boron; Oxyboration; Boronic Acid Ester; Heterocycle

アラインはひずみに由来する高い反応性によって、芳香環を二官能基化することができる有用な合成中間体であり、複数のホウ素化反応が検討されてきた。これまでに、アラインの垂鉛-ホウ素化反応やジホウ素化反応、ヒドロホウ素化反応の報告がある一方で、オキシホウ素化反応は報告例がない¹⁾⁻³⁾。本研究では、フッ素アニオン存在下、アライン前駆体とボロネートを反応させることで、ボロネート中あるいはボレート中の酸素原子による求核付加反応を経由したアラインのオキシホウ素化反応が効率的に進行することを見出し、含ホウ素環状化合物を与えることを発見した。

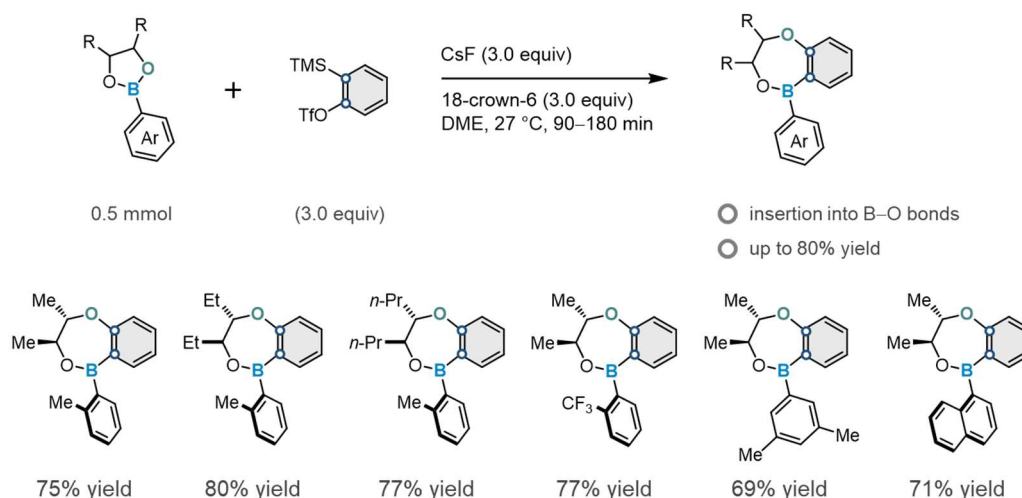


Figure 1. Optimized conditions and Substrate scopes

- 1) (a) Taniguchi, T.; Curran, P. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 13150.; (b) Watanabe, T.; Curran, P. D.; Taniguchi, T. *Org. Lett.* **2015**, 17, 3450. (for hydroboration)
- 2) (a) Yoshida, H.; Kawashima, S.; Takemoto, Y.; Okada, K.; Ohshita, J.; Takaki, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 235.; (b) Yoshida, H.; Okada, K.; Kawashima, S.; Tanino, K.; Ohshita, J. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1763.; (c) Pareek, M.; Fallon, T.; Oestreich, M. *Org. Lett.* **2015**, 17, 2082. (for diboration)
- 3) Nagashima, Y.; Takita, R.; Yoshida, K.; Hirano, K.; Uchiyama, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 18730. (for borylzincation)