ルイス酸を用いた宮浦ホウ素化反応による 3 位にボリル基を有するアライン前駆体の合成

（東医歯大生材研 [1]・理研 BDR[2]）○西田茅也人 [1]・瀧本正 [2]・丹羽節 [1,2]・細谷孝充 [1,2]

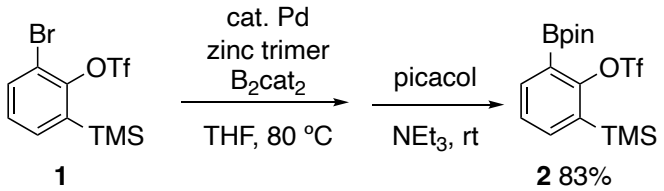
Synthesis of aryne precursors with a 3-boryl group by Lewis acid-meditated Miyaura Borylation

([1]*IBB, Tokyo Med. & Dent. Univ.,*[2]*RIKEN Center for Biosystems Dynamics Research (BDR)*)
○Kayato Nishida,[1] Tadashi Takimoto,[2] Takashi Niwa,[1,2] Takamitsu Hosoya[1,2]

Arynes are highly reactive species having a distorted carbon–carbon triple bond. Since the 3-substituent significantly influences the reactivity of arynes, various 3-substituted aryne precursors have been developed by different synthetic methods. To synthesize them more comprehensively, we planned to prepare 3-boryl substituted *ortho*-silyl triflate aryne precursors, which would be converted to various 3-substituted aryne precursors by transforming the boryl group. As a result, we found that Miyaura borylation of 2-bromo-6-silylphenyl triflate **1** proceeded efficiently under the Lewis acid-meditated conditions. We also found that using arylpalladium(II) complex, assumed as a reaction intermediate, as a catalyst significantly improved the efficiency. The borylated product was isolated as pinacol ester **2** by silica-gel column chromatography.

Keywords: Boron; Miyaura borylation; Aryne; Lewis acid

芳香環内部に炭素–炭素三重結合を有するアラインは、その三重結合の歪み解消を駆動力とした高い反応性化学種として注目を集めている。特に、3 位の置換基がアラインの反応性に大きな影響を及ぼすことから [1)]、これまでに様々な 3 位置換アライン前駆体が、それぞれ異なる合成法で開発されてきた。今回我々は、それらの網羅的合成法の開発を目指し、多様な置換基に変換可能であるボリル基を 3 位に導入した *o*-シリルアリールトリフラート型アライン前駆体の合成に取り組んだ。検討の結果、3 位にブロモ基を有する *o*-シリルアリールトリフラート **1** に対し、以前当研究室で開発されたルイス酸を用いる宮浦ホウ素化反応 [2)]を適用することで、ホウ素置換基の導入に成功した。この過程で、反応中間体として想定されるアリールパラジウム錯体(II)を触媒として用いたところ、収率が大幅に向上した。生成物はピナコールエステル **2** に変換することで、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離できた。



1) J. Taguchi, T. Hosoya *et al. Chem. Lett.* **2022**, *51*, 95.
2) 丹羽節, 細谷孝充 *et al.* 日本化学会第 102 春季年会, D203-3am-15.

© The Chemical Society of Japan