

## 芳香族アジドのトリアゼニル化による形式的保護法の開発

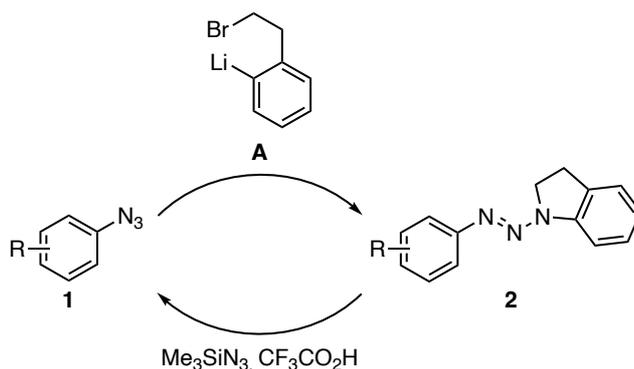
(東医歯大生材研) ○江蔵 大和・丹羽 節・細谷 孝充

Development of a formal protecting method for aromatic azides via triazenylation (*IBB*, *Tokyo Med. & Dent. Univ.*) ○Yamato Ezo, Takashi Niwa, Takamitsu Hosoya

Herein, we report a new protecting method for aromatic azides by transforming them into highly stable triazenes. The treatment of aromatic azide **1** with organolithium reagent **A**, having a bromo group as a leaving group, led to the efficient formation of fully-substituted triazene **2** via nucleophilic addition to the azido group followed by intramolecular cyclization. Re-azidation of triazene **2** was achieved by the conventional method using an azidating agent under an acidic condition, smoothly affording azide **1**.

複数の反応性官能基を持つ分子を用いた逐次連結により、多様性に富んだ化合物群のモジュラー合成が可能になる。これまでに当研究室では、電子のおよび立体的に環境の異なるアジド基の反応性の違いに着目し、これを利用した逐次分子連結法を開発してきた。さらに、アジド基の反応性を制御する新たな手法として、アジドとホスファジドの相互変換に基づく保護法も開発した<sup>1)</sup>。しかし、保護体にあたるホスファジドはやや安定性が低く、その精製手法に限りがあることや、保護したままでのさらなる変換反応に制限があるなど、本手法には改善の余地が残されている。

これに対して今回我々は、芳香族アジドとの相互変換が可能で、かつ高い化学安定性を有するトリアゼンに着目し、これを中間体とする新たな保護法を開発した。具体的には、脱離基としてブロモ基を有する有機リチウム試薬 **A** を調製し、芳香族アジド **1** に作用させたところ、アジド基への求核付加と続く分子内環化により、目的の三置換トリアゼン **2** が単一かつ高収率で得られた。本手法で合成した三置換トリアゼンは、常法<sup>2)</sup>に従い、酸性条件下でアジド化剤を作用させることで、効率よく対応するアジド化合物に変換できた。



1) T. Meguro, S. Yoshida, K. Igawa, K. Tomooka, T. Hosoya, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 4126.

2) C. Liu, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7106.