

パラジウム触媒を用いた 1,2-アザボリン類と炭酸プロパルギルエステルとのカップリング反応

(東工大化生研) ○盛田 大輝・中村 浩之

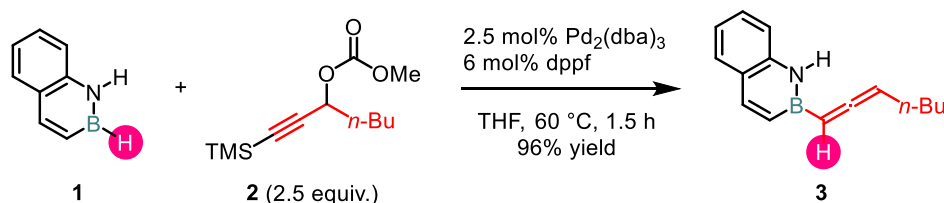
Palladium Catalyzed B-Allenylation of 1,2-Azaborines with Propargylic Carbonates
(Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology) ○Taiki Morita,
Hiroyuki Nakamura

Azaborines which have nitrogen and boron atoms in their ring have garnered more and more attention in various research fields including medicinal chemistry as well as material science. However, due to lack of investigations into their unique reactivity, synthetic methodologies for a range of functionalized azaborines have not been well developed.¹ Recently, we reported the palladium catalyzed asymmetric cycloaddition of 1,2-azaborines with vinyl ethylene carbonate to provide polycyclic oxazaborolidines, in which first catalytic N-H/B-H double functionalization was achieved.² Herein, we report a palladium catalyzed coupling of 1,2-azaborines with propargylic esters. The novel activation mode achieved by a palladium catalyst and a silyl group on the alkyne enabled us to produce *B*-allenyl 1,2-azaborines via selective cleavage of a B-H bond under mild conditions.

Keywords : Azaborine; Allene; B-H Functionalization; Palladium Catalyst

環内に窒素およびホウ素原子をもつアザボリン類は、有機エレクトロニクスの分野で注目されるほか、創薬における利用拡大が期待される重要な化合物群である。しかしながら、それらヘテロ原子がもたらす特異な反応性についての理解が乏しいために、アザボリン類の触媒的官能基化法はほとんど開発されていない¹。我々は、従来法では得難い誘導体を創出すべく新規官能基化法の開発に取り組んでおり、先行研究においてパラジウム触媒を用いた 1,2-アザボリン類の不斉 N-H/B-H 二官能基化反応を報告した²。この知見をもとに、1,2-アザボリン類と炭酸プロパルギルエステルとのカップリングを試みたところ、B-H 結合の選択的な活性化を経て、*B*-アレンル化体が得られることを見出した。

実際に、BN ナフタレン **1** と炭酸プロパルギルエステル **2** を、触媒量の Pd₂(dba)₃ および dppf (1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン) の存在下、THF 溶媒中、60 °C で反応させたところ、対応するアレン **3** を高収率 (96%) で得ることに成功した。本発表では、本反応の基質適用範囲ならびに反応機構も併せて報告する。



1) McConnell, C. R.; Liu, S.-Y. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48, 3436–3453.

2) Morita, T.; Murakami, H.; Asawa, Y.; Nakamura, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202113558.