

ルテニウム錯体上でのホウ素置換基内部アルキンのビニリデン転位

(中央大学¹・お茶大院理²) ○三坪 拓矢¹・青木 寛¹・坂尻 浩祐¹・桑原 拓也²・岩本 貴寛¹・石井 洋一¹

Vinylidene Rearrangement of Boron Substituted Internal Alkynes at Ruthenium Complexes (¹Chuo University, ²Graduate School of Science, Ochanomizu University) ○Takuya Mitsubo,¹ Yutaka Aoki,¹ Kosuke Sakajiri,¹ Takuya Kuwabara,² Takahiro Iwamoto,¹ Youichi Ishii¹

In spite of the recent advances in the chemistry of alkyne/vinylidene rearrangement of internal alkynes at a transition metal center, migration of a group 13 element in this rearrangement has not been confirmed so far. Herein we have explored vinylidene rearrangement of boron substituted internal alkynes to add a new entry of migrating groups in alkyne/vinylidene rearrangements. When [CpRuCl(dppe)] (**1**) was allowed to react with several boron-substituted internal alkynes in the presence of NaBAR^F₄, the corresponding disubstituted vinylidene complex was obtained in the case of MIDA-protected borylalkyne PhC≡C(BMIDA) (BMIDA = N-methyliminodiacetyl boronate). Reactions using a ¹³C-labeled alkyne revealed that the vinylidene rearrangement proceeded via selective 1,2-migration of the boron substituent.

Keywords : Ruthenium; Boron; Vinylidene Rearrangement; Internal Alkyne

遷移金属錯体上での内部アルキンのビニリデン転位において、炭素を含む 14 族元素や 15 族・16 族元素置換基が転位する例は報告されているが、13 族元素置換基の転位例は報告されていない。本研究では、ビニリデン転位の汎用性拡張を目指して、合成化学的有用性が高いホウ素置換内部アルキンのビニリデン転位の開発を検討した。

遷移金属錯体として[CpRuCl(dppe)](**1**)を用い、NaBAR^F₄ 存在下で種々のホウ素置換内部アルキンとの反応を検討したところ、MIDA 保護されたホウ素置換基を持つ内部アルキン PhC≡C(BMIDA)において対応するビニリデン錯体を 87%の収率で得た。BMIDA 基側のアルキン炭素を ¹³C 標識した基質を用いて同様の反応を行ったところ、α 位炭素が ¹³C 標識されたビニリデン錯体 **2** がほぼ定量的に得られたことから、本ビニリデン転位はホウ素置換基の転位を経由していることが明らかになった。発表では、ビニリデン転位における炭素置換基の電子的効果などについても報告する。

