

3-アジドアライン活性種の発生と位置選択的な反応による芳香族アジド化合物の合成

(医科歯科大生材研¹・九大院物質理工²)

○木村 洗太¹・田口 純平¹・井川 和宜²・友岡 克彦²・細谷 孝充¹

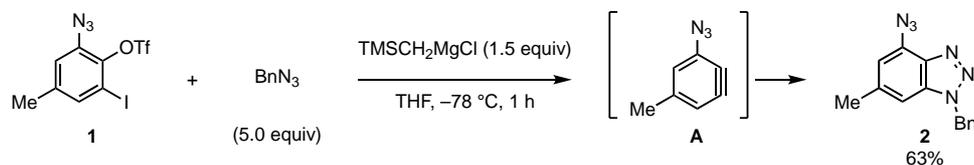
Synthesis of Aromatic Azides via Generation of 3-Azidoaryne Species and Regioselective Reactions (¹IBB, Tokyo Med. & Dent. Univ., ²IMCE, Kyushu Univ.)

○Kota Kimura¹, Jumpei Taguchi,¹ Kazunobu Igawa,² Katsuhiko Tomooka,² Takamitsu Hosoya¹

Aromatic azides are useful compounds widely used as synthetic intermediates and for the conjugation of functional molecules by click reactions. We previously reported the facile synthesis of multisubstituted aromatic azides via 5-azidoaryne species. In this study, we investigated the generation and reaction of 3-azidoaryne species **A**. As a result, treatment of the corresponding *o*-iodoaryl triflate **1** with a silylmethyl Grignard reagent in the presence of benzyl azide yielded the desired cycloadduct **2a** in 63% yield with complete regioselectivity, indicating the successful generation of aryne **A** and the high ability of the azide group to control the regioselectivity. We also investigated the synthesis of several aromatic azides by changing arynophiles and transformation of the azide group in the products.

Keywords : Azido; Aryne; Triazole; Iodoaryl triflate; Silylmethyl Grignard reagent

芳香族アジド化合物は合成中間体やアルキンとのクリック反応による機能性分子同士の連結などに広く用いられる有用な化合物群である。以前我々は5位にアジド基を有するアライン中間体を経る多置換芳香族アジド化合物の簡便合成を報告している¹⁾。本研究ではアラインの反応点近傍にアジド基を持つ3-アジドアライン **A** の発生と反応性の調査に取り組んだ²⁾。その結果、対応するヨードアリールトリフラート型前駆体 **1** に対してベンジルアジド共存下、シリルメチル Grignard 試薬を作用させることで目的の環化付加体 **2** を収率63%、完全な位置選択性で得ることができ、目的のアライン **A** が生じ、アライノフィルとの反応の位置選択性がアジド基により制御されていることが分かった。加えて、アライノフィルの検討による複数の芳香族アジド化合物の合成や、生成物のアジド基の変換にも成功した。



1) Yoshida, S.; Shimomori, K.; Nonaka, T.; Hosoya, T. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1324.

2) Taguchi, J.; Kimura, K.; Igawa, K.; Tomooka, K.; Hosoya, T. *Chem. Lett.* in press (DOI: 10.1246/cl.210632).