

3-トリアゼニルアライン活性種の発生と変換

(医科歯科大生材研) ○奥山 拓海・田口 純平・細谷 孝充

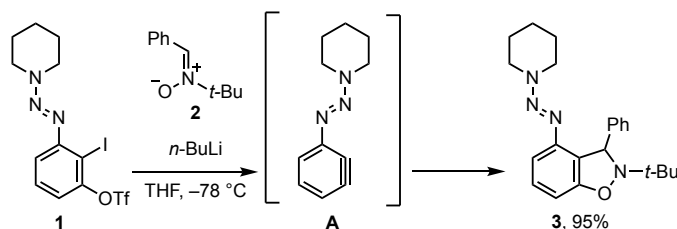
3-Triazenylarynes: Generation and Transformations (*IBB, Tokyo Med. & Dent. Univ.*)

○Takumi Okuyama, Jumpei Taguchi, Takamitsu Hosoya

A sequential transformation of functional groups on a platform molecule is an useful approach for the synthesis of multisubstituted aromatic compounds. For this purpose, triazenyl groups are attractive because they can be transformed to various functional groups via diazonium intermediates and also utilizable as a directing group which allows the functionalization at the adjacent positions.¹⁾ Our group previously reported the synthesis of nitrogen-containing aromatic compounds by the transformations via aryne species having an amino or an azide group at the 3-position.²⁾ In this work, we investigated the synthesis of multisubstituted aromatic compounds through 3-triazenylarynes such as **A** and their subsequent functionalization. As a result, treatment of *ortho*-iodoaryl triflate **1** having a triazenyl group with *n*-butyllithium in the presence of nitron **2** yielded the desired cycloadduct **3** in 95% yield as a sole regioisomer. Using a silylmethyl Grignard reagent as an activator was effective to apply this method to base-sensitive arynophiles, achieving efficient synthesis of a variety of multisubstituted aromatic triazenes. Furthermore, transformation of the resulting aromatic triazene was also achieved.

Keywords : Aryne; Triazene; Cycloaddition; Diazonium; Benzyne

多置換芳香族化合物を効率的に合成する手法として、プラットフォーム分子上の官能基の逐次変換は有用である。そのような官能基として、トリアゼニル基はジアゾニウム活性種を経由する多彩な変換に加え、配向基として隣接位選択的な官能基化も可能なため魅力的である¹⁾。我々はこれまでに、3位にアミノ基やアジド基を有するアライン種を経る変換による含窒素芳香族化合物の合成を報告しており²⁾、同様に、トリアゼニル基を有するアライン **A** を発生、変換できれば、多置換芳香族化合物の優れた合成法となると期待した。検討の結果、トリアゼニル基を有する *o*-ヨードアリアルトリフラート **1** をニトロソ **2** 存在下、*n*-BuLi で処理することで、目的の環化付加体 **3** が95%の収率で単一の位置異性体として得られることがわかった。また、シリルメチル Grignard 試薬を活性化剤に用いると、塩基に弱いアライノフィルにも本手法が適用可能となり、様々な多置換芳香族トリアゼンを合成することができ、さらに、生成物中のトリアゼニル基の変換にも成功した。



1) Kimball, D. B.; Haley, M. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3338.

2) (a) Yoshida, S.; Nakamura, Y.; Uchida, K.; Hazama, Y.; Hosoya, T. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6212; (b) Taguchi, J.; Kimura, K.; Igawa, K.; Tomooka, K.; Hosoya, T. *Chem. Lett.* in press (DOI: 10.1246/cl.210632).