

ボリル置換ベンゾオキサボロールの異種ホウ素基選択的変換反応

(医科歯科大生材研¹・理研 BDR²)

○大畠 瑠平¹・田口 純平¹・丹羽 節^{1,2}・細谷孝充^{1,2}

Boryl-type Selective Transformations of Boryl-substituted Benzoxaboroles

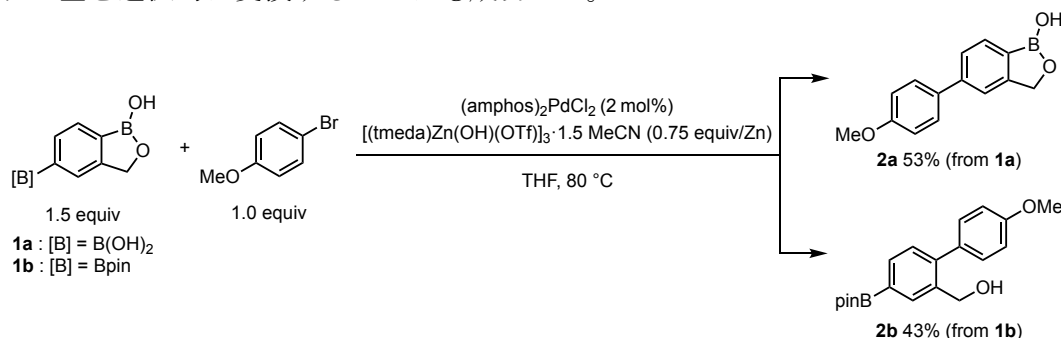
(¹IBB, Tokyo Med. & Dent. Univ, ²RIKEN Center for Biosystems Dynamics Research (BDR))

○Yohei Ohata,¹ Jumpei Taguchi,¹ Takashi Niwa,^{1,2} Takamitsu Hosoya^{1,2}

Selective transformation of one of the boryl groups of multi-boryl compounds is a useful method for synthesizing a wide variety of boron compounds. In this study, we have developed a boryl-type selective transformation of benzoxaboroles in which another boryl group is substituted on the benzene ring. We first investigated Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction of benzoxaboroles **1a** or **1b** bearing boronic acid or pinacolatoboryl group, respectively. As a result, the conditions using a zinc complex¹⁾ allowed boryl-type selective transformation; the reaction of **1a** proceeded selectively at the boronic acid moiety to yield **2a** in moderate yield. In contrast, the reaction of **1b** proceeded preferentially at the boryl group in the borole skeleton to provide **2b**. We also investigated the Chan–Lam–Evans coupling and azidation, and succeeded in selective transformation of the boryl group in the borole skeleton.

Keywords : Benzoxaborole; Boron; Azide; Suzuki–Miyaura cross-coupling; Chan–Lam–Evans coupling

マルチホウ素化合物の特定のボリル基のみを選択的に変換する手法は、多様なホウ素化合物を合成できる有用な手法である。今回我々は、ベンゾオキサボロールのベンゼン環上にもう一つボリル基を導入した化合物に対する異種ボリル基選択的な変換反応の開発に取り組んだ。まず、ボロン酸、もしくはピナコラートボリル基を導入したベンゾオキサボロール **1a**, **1b** について鈴木–宮浦クロスカップリング反応の検討を行った。その結果、亜鉛錯体を用いる条件下¹⁾、**1a** を用いた場合には、ボロン酸部位で選択的にカップリングが進行した化合物 **2a** が中程度の収率で得られた。一方、**1b** を用いて反応を行った場合には、ボロール骨格中のボリル基で優先的に反応が進行した化合物 **2b** が得られ、ボリル基の選択的な変換が可能であることを見出した。また、Chan–Lam–Evans カップリングやアジド化についても検討を行い、ボロール骨格中のボリル基を選択的に変換することにも成功した。



- 1) Niwa, T.; Uetake, Y.; Isoda, M.; Takimoto, T.; Nakaoka, M.; Hashizume, D.; Sakurai, H.; Hosoya, T. *Nat. Catal.* **2021**, 4, 1080.