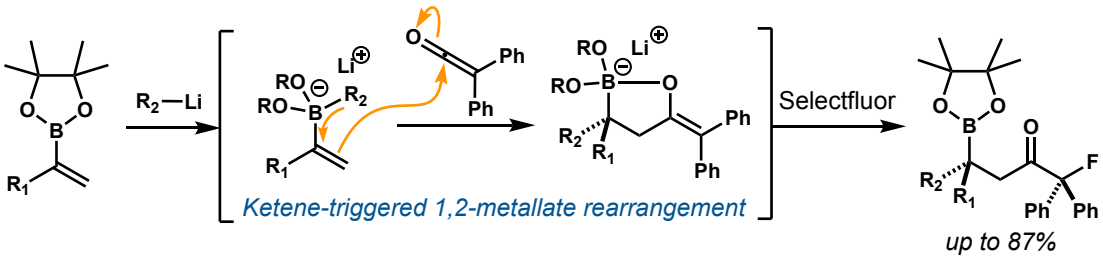
ケテンで駆動するビニルボロン酸エステルアート錯体の 1,2-メタレート転位反応の開発

（岡山大院自然）○溝口 玄樹・古角 萌香・吉田 竜士・坂倉 彰
Development of a conjunctive cross-coupling of vinylboronic ester ate-complex with ketene
(*Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University*) ○ Haruki Mizoguchi, Honoka Kokado, Ryuji Yoshida, Akira Sakakura

Reaction of a vinylboronic ester ate-complex with carbon electrophiles induces 1,2-metallate rearrangement. This type of reactions, proceed through a formation of two carbon–carbon bonds, are known as a conjunctive cross-coupling and appreciated as a powerful means to prepare structurally complex alkylboronic esters. In this study, we have found that ketene, a highly reactive carbonyl compound, could trigger a metallate rearrangement of simple vinylboronic esters to give highly substituted aliphatic boronic esters. In addition, in situ generated boron enolate-type intermediates could be further functionalized through a fluorination to afford fluorine containing alkylboronic esters.
Keywords : Organoboron Compound; 1,2-Metallate Rearrangement; Ate-complex; Ketene; Fluorination

ビニルボロン酸エステルと有機リチウムなどの求核剤から調製したアート錯体に対し、求電子剤を作用させビニル基を活性化すると 1,2-メタレート転位が進行する。炭素求電子剤を用いることで、２本の炭素―炭素結合を形成しながら複雑な構造のアルキルボロン酸誘導体を合成可能であり、有用な有機ホウ素化合物を簡便に供給可能である。本研究では、ケテンを求電子剤として利用することで、カルボニル化学とメタレート転位を組み合わせた多成分連結型のカップリングを開発しようと考えた。

ビニルボロン酸エステルに対し有機リチウムを作用させることでアート錯体を形成し、ここにケテンを作用させた。ビニル基のケテンへの付加とメタレート転位が進行したのち、炭素―酸素二重結合の開裂で生じたアニオンがホウ素に環化すればホウ素エノラートが発生すると考え、ワンポットでフッ素化剤である Selectfluor を作用させたところ、求核剤・ビニルボロン酸エステル・ケテン・フッ素が連結されたアルキルボロン酸エステルを良好な収率で得ることに成功した。



© The Chemical Society of Japan