3-トリアゼニルアライン前駆体の C−H ホウ素化に基づく多置換芳香族の合成

（東京科学大 IIR 生材研）○田村 真梨奈・田口 純平・奥山 拓海・細谷 孝充

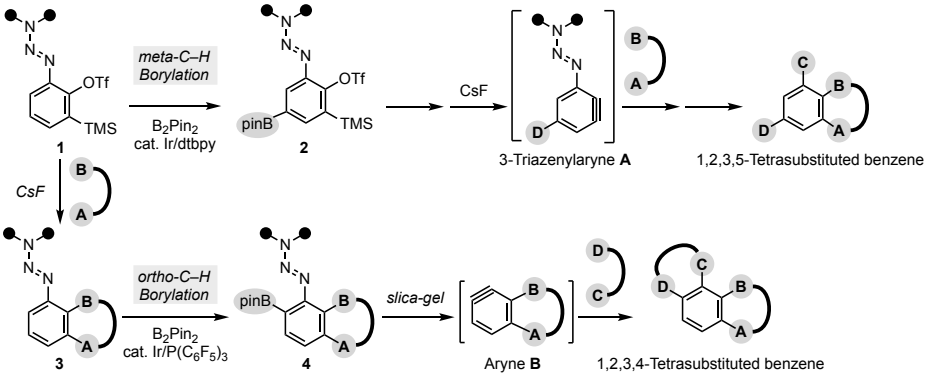
Synthesis of multisubstituted aromatics based on C−H borylation of 3-triazenylaryne precursor

(*LBB, IIR, Institute of Science Tokyo*)
○Marina Tamura, Jumpei Taguchi, Takumi Okuyama, Takamitsu Hosoya

We recently reported that 3-triazenylaryne serves as a useful synthetic intermediate for multisubstituted aromatics via the reaction with arynophiles and subsequent transformation of the triazenyl group. To broaden the range of synthesizable aromatic compounds based on this approach, a combination of regioselective C–H borylation reactions was examined. As the result, 1,2,3,5-tetrasubstituted benzene was synthesized via *meta*-C–H borylation of 3-triazenylbenzyne precursor using Ir/dtbpy catalyst, followed by sequential transformations of the boryl group, aryne moiety, and the triazenyl group. 1,2,3,4-Tetrasubstituted benzene was also obtained via the cycloaddition of 3-triazenylbenzyne, followed by *ortho*-C–H borylation using Ir/$P(C_6F_5)_3$ catalyst, and subsequent aryne generation using acidic silica-gel.

Keywords : Aryne; Triazene; Cycloaddition; Multisubstituted aromatic compound; Benzyne

複数の官能基を有するプラットフォーム分子に対する逐次多成分集積は、生物活性分子や有機材料として重要な多置換芳香族化合物の合成法として有用である。最近我々は、3-トリアゼニルアライン前駆体をプラットフォーム分子として用いる逐次変換を報告した[1]。今回、本手法とトリアゼニル基の *meta* 位、または *ortho* 位選択的な C–H ホウ素化反応を組み合わせることによる多様な四置換ベンゼン類の合成に取り組んだ。その結果、3-トリアゼニルアライン前駆体 **1** の Ir/dtbpy 触媒系での反応により *meta* 位ホウ素化体 **2** を得た後に、ボリル基の変換と 3-トリアゼニルアライン **A** を経る変換、トリアゼニル基の変換を逐次的に行うことで 1,2,3,5-四置換ベンゼンを合成できることを見出した。また、3-トリアゼニルアラインとアライノフィルとの環化付加体 **3** の Ir/$P(C_6F_5)_3$ 触媒系での反応により得られた *ortho* 位 C–H ホウ素化体 **4** は、酸性シリカゲルで処理することによりアライン **B** を生じ[2]、アライノフィルとの反応により 1,2,3,4-四置換ベンゼンを与えた。



1) J. Taguchi, T. Okuyama, S. Tomita, T. Niwa, T. Hosoya, *Org. Lett*. **2023**, *25*, 7030. 2) M. Ito, H. Yamazaki, A. Ito, R. Oda, M. Komiya, K. Higuchi, S. Sugiyama, *Eur. J. Org. Chem* **2023**, *26*, e202300458.

© The Chemical Society of Japan