

脱プロトン型 3-ハロアライン発生法を活用した逐次アライン発生

(東京科学大 IIR 生材研) ○西田 茅也人・隅田 有人・大住 実保・田口 純平・細谷 孝充
Sequential aryne generation based on dehydrogenative aryne generation method using 3-haloaryne precursor (*LBB, IIR, Institute of Science Tokyo*)

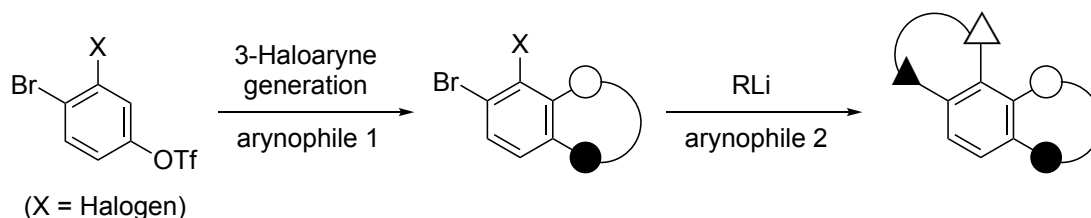
○Kayato Nishida, Yuto Sumida, Miho Ohsumi, Jumpei Taguchi, Takamitsu Hosoya

Although sequential generation of arynes enables facile synthesis of multisubstituted aromatics, it generally requires using highly substituted benzene derivatives as precursors, which are often difficult to synthesize. It is also required to precisely design the precursor with multiple aryne generating sites, from which arynes can be generated orthogonally. To address these issues, we recently achieved a sequential aryne generation based on our original method for generating 3-fluoroarynes via deprotonation. Since this method was applicable to the generation of other 3-haloarynes, we designed and synthesized 3,4-dihalophenyl triflates as 1,3-benzdiyne equivalents with the idea of using the halogen substituents as the second aryne generating site, which remained after the generation of 3-haloarynes. Using this type of precursor, we achieved sequential aryne reactions via deprotonative generation of 3-haloarynes, followed by aryne generation at the *gem*-dihalogen unit.

Keywords : Benzyne; 3-Haloaryne; Sequential aryne generation; Multisubstituted arene

アラインは、多置換芳香族化合物の合成に有用な高反応性中間体である。アラインを単一芳香環上で連続的に発生できれば、複雑な多置換芳香族化合物を簡便に合成することができる。アラインは一般に、芳香環上に脱離基とそのオルト位にアニオン等価官能基を有する前駆体に適切な活性化剤を作用させることで発生させる。そのため、連続的なアライン発生には、前駆体として合成が煩雑な高度に置換されたベンゼン誘導体が必要となる。また、アライン発生条件が異なる前駆体ユニットを集積させるため、その実現には厳密な分子設計が必要とされる。これに対して最近我々は、脱プロトン化を経由する 3-フルオロアラインの簡便発生法を開発し¹、この手法を利用して逐次発生を実現した²。また、本手法は他のハロアライン発生にも利用可能であった。

今回我々は、3-ハロアライン発生後に保持されるハロゲン置換基を活用することで、1,3-ベンズジイン等価体を開発できると考え、3,4-ジハロフェニルトリフレートを設定・合成した。この前駆体を用いて、脱プロトン型 3-ハロゲンアライン発生を行った後、*gem*-ジハロゲン部位でのアライン発生により、連続的なアライン反応を実現した。



- 1) 隅田有人, 半矢実保, 渡邊賢司, 田口純平, 丹羽節, 細谷孝充 第 104 春季年会, E1141-2pm-12
- 2) 西田茅也人, 隅田有人, 半矢実保, 田口純平, 丹羽節, 細谷孝充 第 104 春季年会, E1141-2pm-13