

ベンズヨードキソールへのアライン挿入による 7 員環ジアリール ヨードニウム塩の合成

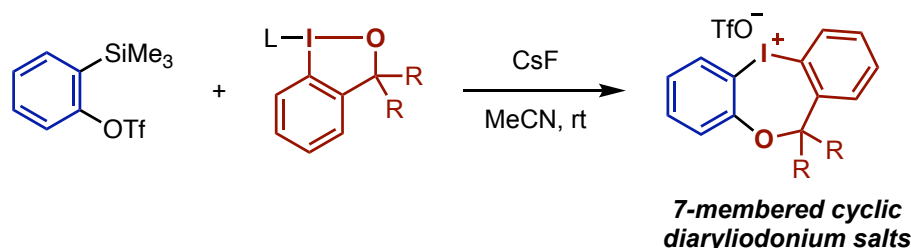
(東北大薬・東北大院薬) ○上岡 駿吾・諸橋 駿矢・金本 和也・吉戒 直彦

Synthesis of Seven-Membered Cyclic Diaryliodonium Salts via Aryne Insertion into Benziodoxole (*Faculty of Pharmaceutical Sciences and Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University*) ○Shungo Kamioka, Shunya Morohashi, Kazuya Kanemoto, Naohiko Yoshikai

Cyclic diaryliodonium salts represent a unique class of hypervalent iodine compounds, serving as substrates for ring-opening functionalization and hetero- and carbocycle synthesis, and cationic halogen bond catalysts. Their synthesis typically relies on the oxidative cyclization of appropriate precursors containing proximal iodoarene and arene moieties. In this work, we demonstrated a novel modular method for preparing seven-membered cyclic diaryliodonium salts via the insertion of aryne into the endocyclic I-O bond rather than the exocyclic I-L bond.¹⁾ In this presentation, I will discuss the optimization of this reaction, its scope, and further transformation of the products.

Keywords : Hypervalent iodine compound; Aryne; Ring-expansion reaction; Heterocycles

環状ジアリールヨードニウム塩は、種々の求核剤との開環型官能基化反応や原子交換型の反応による炭素環・ヘテロ環の構築に有用であるのみならず、ハロゲン結合触媒のモチーフとしても活用されており、超原子価ヨウ素化合物の中でも注目すべき化合物群である。一般的に、ジアリールヨードニウム塩はヨードアレーン部位 (Ar^1I) とアレーン部位 (Ar^2H) を併せ持つ適切な前駆体の酸化条件下での環化によって合成される。これに対して本研究では、これまでの合成法とは異なるモジュラー型の環状ジアリールヨードニウム塩合成法を報告する。適切なダミー配位子 L と置換基 R をもつベンズヨードキソールをアラインと反応させると、アラインが環外の I-L 結合¹⁾ではなく環内の I-O 結合へと挿入し、エーテル部位で架橋された 7 員環ジアリールヨードニウム塩を与える。発表では、本反応の最適化、適応範囲、および生成物の応用について述べる。



- 1) (a) Arakawa, C.; Kanemoto, K.; Nakai, K.; Wang, C.; Morohashi, S.; Kwon, E.; Ito, S.; Yoshikai, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 3910-3919. (b) Kanemoto, K.; Yoshimura, K.; Ono, K.; Ding, W.; Ito, S.; Yoshikai, N. *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202400894.