

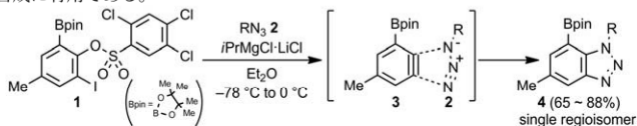
31V-pm09

ホウ素置換ベンザインの位置選択的 [3+2] 環化付加反応

○高木 晃¹, 後藤 雅彦¹, 井川 貴詞¹, 赤井 周司¹ (¹静岡県大薬)

【背景】ベンザインの [3+2] 環化付加反応は多くの医薬品に含まれる多環式複素環骨格を一挙に構築できる有用な反応である。しかし、非対称なベンザインを用いると、ほとんどの場合に分離困難な位置異性体の混合物が生じる。一方、最近我々はホウ素置換ベンザインとフランとの Diels-Alder 反応が位置選択的に進行することを見いだした¹⁾。そこで我々はホウ素置換ベンザインを [3+2] 環化付加反応に適用し、複素環化合物を選択的に合成する手法の開発に着手した。

【方法・結果】まず、アジド **2** との [3+2] 環化付加反応について適切なホウ素置換ベンザイン前駆体を種々検討した。その結果、新規ベンザイン前駆体 **1** から *i*PrMgCl·LiCl を用いてホウ素置換ベンザイン **3** を発生させた場合にベンゾトリアゾール誘導体 **4** が最も収率良く、かつ単一の生成物として生じることがわかった。なお、興味深いことに、**4** ではホウ素と **2** 由来の置換基 R は互いに隣接した位置に置換していた。同様に、ジアゾ化合物やニトロンの様な 1,3-双極子分子との [3+2] 環化付加反応も高位置選択的に進行し、環化体が単一の位置異性体として得られた。以上のように、ホウ素置換ベンザインは多様な複素環化合物の位置選択的な合成に有用である。



1) Akai, S. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5563-5566.