白金触媒を用いた N-(ナフチル)アルキニルアミドの脱芳香族化を伴う分子内スピロ環化反応

(東工大物質理工¹) ○大内誠也¹・越川 拓海¹・永島 佑貴¹・田中 健¹ Platinum-Catalyzed Intramolecular Dearomative Spirocyclization of N-(Methylnaphthalenyl)propiolamides (¹Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology) ○Seiya Ouchi,¹ Takumi Koshikawa,¹ Yuki Nagashima,¹ Ken Tanaka¹

Dearomatization reactions are useful methods for the synthesis of various cyclic molecules from readily available aromatic compounds. In this research, we found that the platinum(II)/rac-BINAP complex-catalyzed intramolecular dearomative spirocyclization of N-(1-methylnaphthalen-2-yl)propiolamide, N-(2-methylnaphthalen-1-yl)propiolamide, and N-(4-methylnaphthalen-1-yl)propiolamide derivatives via the deprotonation from the methyl group. We examined the mechanistic details of this reaction by experimental study and the DFT calculation. As a result, we revealed that this reaction involves the alkyne activation by the cationic platinum(II) complex and deprotonation-protonation sequence (the formal aromatic ene reaction).

Keywords: Dearomatization, Platinum, Spiro compounds, Formal aromatic ene reaction.

脱芳香族化反応は、入手容易な芳香族化合物より様々な環状骨格を構築することのできる有用な反応である。本研究ではカチオン性白金(II)- rac-BINAP 錯体によって、ナフタレン環にメチル基をもつさまざまな N アリールアルキニルアミドのメチル基の脱プロトン化経た脱芳香族的スピロ環化反応が進行することを見出した。実験とDFT 計算により詳細な反応機構を検討し、本反応が白金(II)触媒によるアルキン部位の活性化とメチル基の脱プロトン化、プロトデメタレーションによって進行することが明らかとなった。

deprotonation-protonation sequence (formal aromatic ene reaction)

© The Chemical Society of Japan