

ビアリアルアラインを用いたホモおよび交差環化三量化による多環芳香族化合物の合成

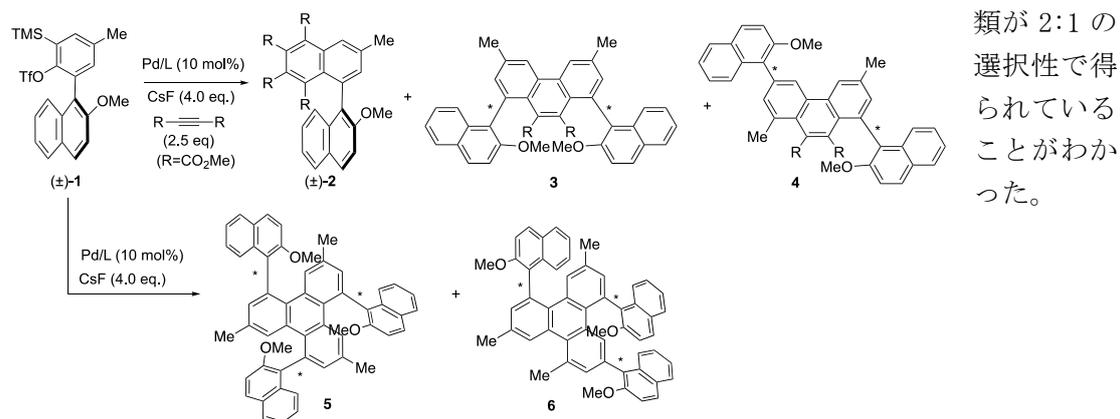
(阪公大院理) ○中山 駿・津留崎 陽大・神川 憲

Synthesis of Poly Aromatic Compounds Via Homo- and Cross-cyclotrimerization Utilizing Biaryl Aryne (*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○ Shun Nakayama, Akihiro Tsurusaki, Ken Kamikawa

The biaryl aryne having a biaryl stereogenic axis vicinal to the reactive triple bond is considered to be unique intermediate. Therefore, it is of great interest to understand the reactivity of this aryne intermediate. Herein, we investigated the reactivity, regio and diastereoselectivity of Pd-catalyzed homo- and cross-cyclotrimerization with biaryl aryne precursor **1** giving an intermediate that can racemize with respect to its biaryl axis. The reaction of **1** with dimethylacetylenedicarboxylic acid in the presence of Pd catalyst and found to give a mixture of binaphthyl **2**, and a mixture of teraryl **3** or **4**. Meanwhile, The homo-cyclotrimerization reaction of **1** was found to yield two isomers from **5** or **6**.

Keywords : Biaryl Aryne, Biaryl Aryne, Pd Catalyst, Cyclotrimerization, Diastereoselectivity

ビアリアル軸に隣接するアラインを用いた分子変換反応は、立体環境によって、軸不斉が保持されて反応が進行する場合と、軸不斉のラセミ化を伴って反応が進行する場合が考えられる。中でも後者の場合では、動的速度論的分割による不斉合成への展開¹が期待されるため、その反応性に興味を持たれる。そこで我々は軸不斉のラセミ化が可能な中間体が発生するビアリアルアライン前駆体 **1** を用いた Pd 触媒ホモ三量化反応、およびアルキンとの交差三量化反応における反応性、位置、およびジアステレオ選択性について検討した。まず、Pd 触媒存在下アライン前駆体 **1** とジメチルアセチレンジカルボン酸の反応を行った結果、ビナフチル **2** とターアリアル **3**、もしくは **4** の 2 種類の分離困難な混合物が得られた。また、用いるホスフィン配位子の違いによりこれらの生成物の生成比が異なることがわかった。さらに、**1** のホモ三量化反応では、3 つの軸不斉ビアリアルを有するトリフェニレン誘導体の位置異性体を含めた全 6 種類の異性体 **5** および **6** のうちで 2 種類が 2:1 の



1) A. Yubuta, T. Hosokawa, M. Gon, K. Tanaka, Y. Chujo, A. Tsurusaki, K. Kamikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10025.