

ヘリセニルアラインとベンザインのパラジウム触媒交差環化三量化による五重ヘリセンの合成

(阪公大院理) ○太中 惇斗・細川 朋佳・津留崎 陽大・神川 憲

Synthesis of Quintuple Helicenes by Palladium-Catalyzed Cross-Cyclotrimerization Reactions of Helicenyl Arynes with Benzynes (*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○Atsuto Onaka, Tomoka Hosokawa, Akihiro Tsurusaki, Ken Kamikawa

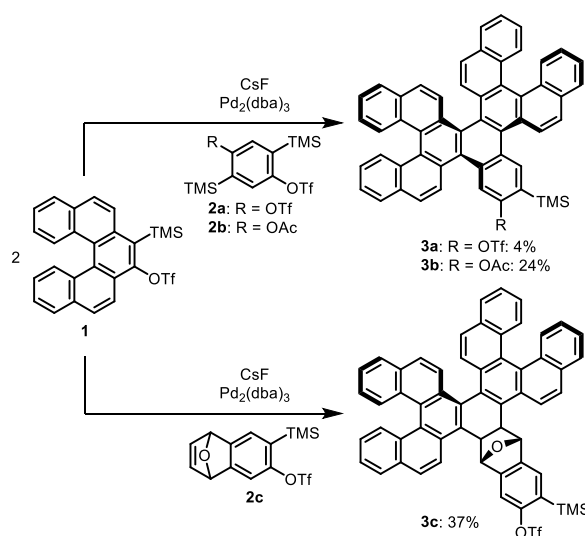
Cyclotrimerization utilizing arynes is one of the promising methods for the synthesis of multiple helicenes. There have been many reports of cross-cyclotrimerization (CCT) of arynes with alkynes, while there are few examples of CCT using different arynes. Herein, we report synthesis of quintuple helicenes by CCT of helicenyl arynes with benzyne derivatives. First, **2a** was employed for the reaction with helicenyl aryne **1**, only to afford the desired product **3a** in 4% yield. When **2b** was employed instead, **3b** was obtained in 24% yield under the optimized conditions. Meanwhile, **3b** was quantitatively transformed to **3a** by hydrolysis and following triflation. Moreover, when furan adduct **2c** was used, alkene of **2c** was reacted to give **3c** in 37% yield.

Keywords: *Helicene; Multiple Helicene; Aryne; Cross-Cyclotrimerization*

アラインを利用した環化三量化は、多環芳香族化合物合成の有効な手法の1つとして注目されている。我々はヘリセン中央部に発生させたアライン（ヘリセニルアライン）を活用して、これまでホモ環化三量化¹やアルキンとの交差環化三量化²による多重ヘリセンの合成を報告している。中でも、アラインを用いる交差環化三量化は多様な環化体合成の有効な手法となりうるが、その環化パートナーはこれまで主にアルキンが用いられ、二種類の異なるアライン間での交差環化三量化の報告例はほとんどないのが現状であった。

そこで本研究では、多重ヘリセンのさらなる展開を目的として、ヘリセニルアラインとベンザインとの交差環化三量化による五重ヘリセンの合成を行った。

まず、ベンザイン発生部位を二か所有する基質 **2a** を用いて **1** との交差三量化を行ったところ、低収率 (4%) ながら目的の五重ヘリセン **3a** を得ることができた。さらに、一方の OTf 基を OAc 基に置き換えた **2b** を用いて、同様の条件に付したところ、最大で 24% まで収率が向上した。また、**3b** は加水分解、続くトリフラート化により **3a** へと定量的に変換することができた。一方、**2a** とフランから調製した **2c** を用いると、アルケン部位でヘリセニルアラインが反応した生成物 **3c** が 37% で得られた³。



- 1 T. Hosokawa, Y. Takahashi, T. Matsushima, S. Watanabe, S. Kikkawa, I. Azumaya, A. Tsurusaki, K. Kamikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18512.
- 2 A. Yubuta, T. Hosokawa, M. Gon, K. Tanaka, Y. Chujo, A. Tsurusaki, K. Kamikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10025.
- 3 CCT of benzyne with bicyclic alkene has been reported. T. T. Jayanth, M. Jeganmohan, C.-H. Cheng, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8445.