

芳香族トリアゼンの新規合成法の開発

(東医歯大生材研) ○磯田 龍志・丹羽 節・細谷 孝充

Novel Synthetic Method for Aromatic Triazenes (IBB, Tokyo Med. & Dent. Univ.)

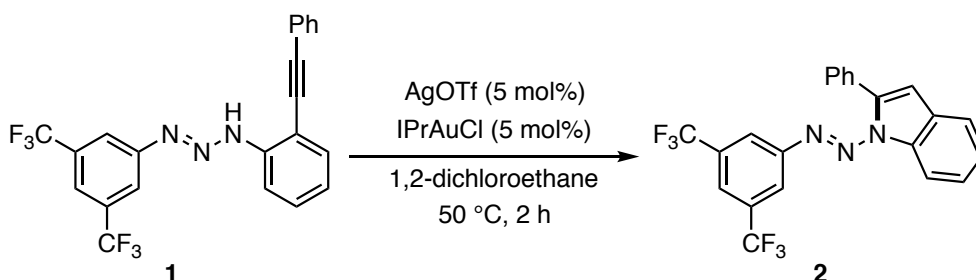
○Ryuji Isoda, Takashi Niwa, Takamitsu Hosoya

Since 1-aryltriazenes are transformable to aromatic diazonium salts under acidic conditions or photo-irradiation, they serve as useful precursors for various reactions. Although aromatic triazenes with sp^2 carbons on all nitrogen atoms are expected to show unique photophysical properties and photoreactivity due to the extended conjugated system, they are unavailable by the conventional synthetic methods. Herein, we report a novel synthetic method for aromatic triazenes via Au-catalyzed intramolecular cyclization.

Keywords : Triazene; Intramolecular cyclization reaction

1-アリールトリアゼンは、酸性条件や光照射により芳香族ジアゾニウム塩を与えることから、その前駆体として様々な反応に利用されるほか¹⁾、生物活性化合物や高分子材料の部分構造としても用いられる。既存の 1-アリールトリアゼンのほとんどは、3 位に 2 つのアルキル基を有している。これに対し、すべての窒素上に sp^2 炭素を導入した芳香族トリアゼンは、共役系が広がるため、光物性や光反応性など、既知のトリアゼンとは異なる性質を示すことが期待されるが、従来法による合成例は限られている²⁾。今回我々は、芳香族トリアゼンの合成を可能にする新手法の開発に取り組んだ。

まず、既知法に基づき、3 位窒素上の芳香環のオルト位にアルキン部位を有する 1,3-ジアリールトリアゼン **1** を合成した。続いて、アルキンへのトリアゼン 3 位窒素の求核付加による分子内環化を狙い、**1** に *N*-ヘテロサイクリックカルベン配位子を持つ金触媒と、これをカチオン性にする銀塩を作用させた³⁾。その結果、インドール環に窒素原子が取り込まれた形式の芳香族トリアゼン **2** が高収率で得られた。この手法により、従来法では合成困難であった、すべての窒素上に sp^2 炭素を導入したトリアゼンの合成が可能となった。



1) Kimball, D. B.; Haley, M. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3338.

2) Das, J. P.; Khound, S. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 9107.

3) Naoe, S.; Saito, T.; Uchiyama, M.; Oishi, S.; Fujii, N.; Ohno, H. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1774.