

## 渡環型炭素–水素結合活性化による [2.2]パラシクロファン誘導体の合成法の開発

(東医歯大生材研<sup>1</sup>・東工大院<sup>2</sup>)

○高橋 杏子<sup>1</sup>・丹羽 節<sup>1</sup>・田口 純平<sup>1</sup>・植草 秀裕<sup>2</sup>・細谷 孝充<sup>1</sup>

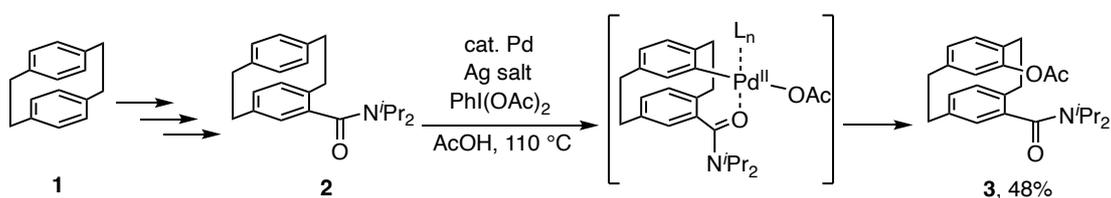
Synthesis of [2.2]paracyclophane derivatives via transannulative carbon–hydrogen bond activation  
(<sup>1</sup>*IBB, Tokyo Med. & Dent. Univ.*, <sup>2</sup>*Graduate School of Engineering, Tokyo Institute of Technology*)

○Kyoko Takahashi,<sup>1</sup> Takashi Niwa,<sup>1</sup> Jumpei Taguchi,<sup>1</sup> Hidehiro Uekusa,<sup>2</sup> Takamitsu Hosoya<sup>1</sup>

[2.2]Paracyclophane([2.2]PCP, **1**) has attracting attention as a partial structure of chiral ligands and biologically active molecules. To develop novel [2.2]PCP functionalization methods that can be performed under mild conditions, we designed a substrate having a directing group on one of the aromatic rings of [2.2]PCP and screened for conditions that enable a transannular carbon–hydrogen bond activation for functionalizing the other aromatic ring. As a result, we found that selective acetoxylation at the *pseudo-geminal* position of **2** having an amide directing group occurred to afford **3**.

**Keywords** : [2.2]Paracyclophane; Transition metal catalyst; Carbon-hydrogen bond activation; Directing group; Pseudo-geminal position

[2.2]パラシクロファン ([2.2]PCP, **1**) は不斉配位子や生物活性分子などの部分構造として注目されており、[2.2]PCP 誘導体の合成法がこれまでに盛んに開発されてきた。しかし、[2.2]PCP が持つ架橋構造のかさ高さのために芳香環の反応性が低く、置換基の導入には強酸性や強塩基性などの過酷な条件が求められる。本研究では、遷移金属触媒と配向基を用いる炭素–水素結合活性化を利用することにより、より温和な条件で実施できる[2.2]PCP 官能基化法の開発に取り組んだ。具体的には、[2.2]PCP の一方の芳香環に配向基を導入し、遷移金属による炭素–水素結合活性化を他方の芳香環で起こす、渡環型官能基化の実現を目的とした。検討の結果、配向基として *N,N*-ジイソプロピルアミド部位を導入した **2** に対し、パラジウム触媒と酢酸銀の存在下、酸化剤としてジアセトキシベンゼンを作用<sup>1)</sup>させることで、選択的に擬ジェミナル位がアセトキシ化された生成物 **3** を得ることに成功した。本発表では、基質の設計、反応条件、反応機構等について議論する。



1) Daugulis, O.; Zaitsev, V. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4046.