

超原子価ヨウ素試薬を用いた酸化的 NH/CH カップリングによる ポリアザ[11]-及び[13]-ヘリセンの合成

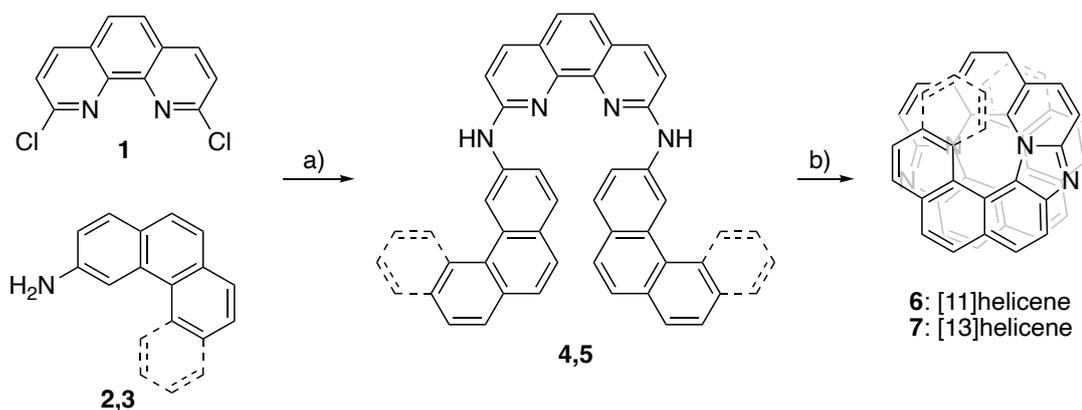
(阿南高専¹・早大先進理工²) ○大谷 卓¹・多田 友奈¹・木下 捺菜¹・呉 雨宸²・柴田 高範²

Synthesis of Polyaza[11]- and [13]-helicenes via Hypervalent Iodine Reagent Promoted-oxidative CH/NH Coupling (¹National Institute of Technology, Anan College, ²School of Advanced Science and Engineering, Waseda University) ○Takashi Otani,¹ Yuna Tada,¹ Natsuna Kinoshita,¹ Yuchen Wu,² Takanori Shibata²

We have already developed a two-step modular synthesis of polyaza[7]helicenes from 2,9-dichloro-1,10-phenanthroline (**1**) and aniline derivatives via an oxidative NH/CH coupling using a hypervalent iodine reagent.¹ In this study, tetraaza[11]- and [13]-helicenes **6,7** have been synthesized by the use of 3-aminophenanthrene (**2**) and 3-aminobenzo[*c*]phenanthrene (**3**), respectively, as aniline derivatives.

Keywords : Helicene; π -Conjugated Molecules; Hypervalent Iodine Reagent; Cyclization; Phenanthroline

市販品である 2,9-ジクロロフェナントロリン(**1**)とアニリン誘導体から、超原子価ヨウ素試薬による酸化的 NH/CH カップリングを鍵反応とすることにより、わずか2段階でポリアザ[7]ヘリセンのモジュラー合成が可能であることを既に報告している¹⁾。今回、アニリン誘導体として 3-アミノフェナントレン(**2**)あるいは 3-アミノベンゾ[*c*]フェナントレン(**3**)を用いて環化前駆体 **4,5** を合成後、酸化的 NH/CH カップリングを行うことでテトラアザ[11]-及び[13]-ヘリセン **6,7** の合成に成功した。



a) BuOH, 140 °C; b) *m*CPBA (3 equiv), 4-iodoanisole (10 equiv), 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol.

1) T. Otani, A. Tsuyuki, T. Iwachi, S. Someya, K. Tateno, H. Kawai, T. Saito, K. S. Kanyiva, T. Shibata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3906–3910; T. Otani, T. Sasayama, C. Iwashimizu, K. S. Kanyiva, H. Kawai, T. Shibata, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 4484–4487; T. Otani, T. Sasayama, M. Horiuchi, S. Okauchi, H. Kawai, M. Kitahara, Y. Imai, T. Shibata *Helv. Chim. Acta* **2021**, *104*, e2100016.