

## アライン中間体を経る[2.2]パラシクロファン誘導体の簡便合成

(医科歯科大生材研) ○尾本 優太・田口 純平・細谷 孝充

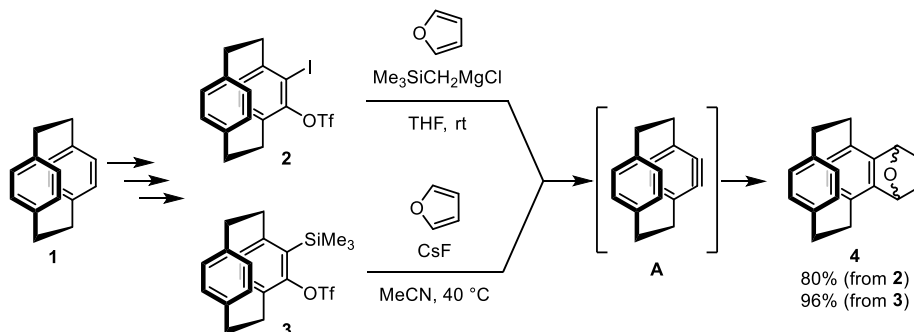
Facile Synthesis of [2.2]Paracyclophane Derivatives via the Aryne Intermediate

(IBB, Tokyo Med. & Dent. Univ.) ○Yuta Omoto, Jumpei Taguchi, Takamitsu Hosoya

[2.2]Paracyclophane ([2.2]PCP, **1**) has receiving attention as a substructure of bioactive molecules, organic electronic materials, and chiral ligands.<sup>1)</sup> Among the functionalization methods of **1**, transformation via the corresponding aryne intermediate **A** is a useful approach because it allows the facile access to various functionalized [2.2]PCP derivatives. However, such an approach is limited to the methods that require strong bases and high reaction temperatures. Herein, we report efficient generation methods of aryne **A** from *ortho*-iodo- and *ortho*-silylaryl triflate-type precursors **2** and **3** under mild reaction conditions. The *ortho*-iodoaryl triflate **2** reacted with furan by treatment with a silylmethyl Grignard reagent at room temperature to give the desired cycloadduct **4** in 80% yield. Furthermore, the *ortho*-silylaryl triflate **3** also yielded **4** in high yield by treatment with CsF at 40 °C. These aryne precursors were applied to the synthesis of various [2.2]PCP derivatives through the reaction with a variety of arynophiles.

**Keywords** : Aryne; Paracyclophane; Iodoaryl triflate; Silylaryl triflate; Aromatic compound

[2.2]パラシクロファン ([2.2]PCP, **1**) は、生物活性分子、有機電子材料、不斉配位子などの部分構造として注目されており、その官能基化法が盛んに研究されている<sup>1)</sup>。中でも、そのアライン中間体 **A** を経る変換は、複雑な[2.2]PCP 誘導体の簡便な合成を可能にするため有用であるものの、これまでの **A** の発生法は強塩基性、高温条件を必要とするものに限られていた。今回我々は、トリフルルオキシ基のオルト位にヨード基またはシリル基を持つ **2**, **3** をアライン前駆体として用いるアライン **A** の穏和な発生法の開発に取り組んだ。検討の結果、ヨード型前駆体 **2** は、アライノフィルとしてフラン、活性化剤としてシリルメチル Grignard 試薬を室温下作用させることで、目的の環化付加体 **4** を 80% で与えた。同様に、シリル型前駆体 **3** も CsF を活性化剤に用いて 40 °C で反応させることで **4** を 96% で与えた。本手法を用いて、様々なアライノフィルとの反応による様々な[2.2]PCP 誘導体の合成を達成したので報告する。



1) Hassan, Z.; Spuling, E.; Knoll, D. M.; Bräse, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 2156.