

アルキンの位置選択的分子内カルボメタル化によるナフトフラン誘導体の合成

(東北大院理) ○會田 浩平・近藤 梓・寺田 眞浩

Synthesis of Naphthofuran Derivatives through Regioselective Intramolecular Carbometalation of Alkynes (*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Kohei Aita, Azusa Kondoh, Masahiro Terada

Naphtho[1,2-b]furans are important oxygen-containing polycyclic aromatic compounds, which are found in many biologically active compounds and are utilized as potential core structures of functional materials. However, the methods for the synthesis of naphthofuran derivatives, particularly multisubstituted ones, are still limited. In this context, we have designed and developed the intramolecular carbometalation of alkynes for the synthesis of naphthofuran derivatives having various substituents in a positional selective manner. Treatment of 3-iodofurans having a 2-alkynylaryl group at the 2 position with the turbo Grignard reagent, which generated 3-furyl magnesium species *in situ*, and the subsequent addition of a stoichiometric amount of copper chloride resulted in the intramolecular carbometalation of alkynes in 6-*endo*-fashion. The resulting aryl copper species could participate in the nucleophilic substitution with a variety of electrophiles as well as the palladium-catalyzed cross-coupling reaction with aryl iodides to provide the corresponding multisubstituted naphthofuran derivatives.

Keywords : Carbometalation; Cyclization; Copper; Cross-Coupling; Naphthofuran

ナフト[1,2-b]フランは生物活性物質や機能性材料の基本骨格に含まれる有用な多環縮合複素芳香族化合物である。しかしながら、多置換ナフトフラン誘導体の一般性の高い合成法は非常に限られている。今回我々は、置換基の位置が高度に制御された多置換ナフトフラン誘導体の新たな合成法の開発を目指し、2位に2-アルキニルアリアル基を有する3-ヨードフラン **1** を基質とするアルキンの分子内カルボメタル化反応の検討を行った。まず3-ヨードフラン **1** に対しターボグリニャール反応剤を作用させ、系中でフリルマグネシウム種を発生させた。その後、化学量論量の塩化銅を添加することで目的とするアルキンの6-エンド-アンチ型の分子内カルボメタル化反応が進行した。生じたアリアル銅種 **A** は、様々な求電子剤による捕捉やパラジウム触媒を用いたヨードアレーンとのクロスカップリング反応への適用が可能であり、それぞれ対応する多置換ナフトフラン誘導体 **2** を与えた。

