

## アルキンの触媒的不斉ヒドロアリール化を鍵反応とするキラルなカルバゾール含有ヘテロヘリセンの不斉合成

(熊大院自然科学<sup>1</sup>・熊大院先端科学<sup>2</sup>・九大先導研<sup>3</sup>) 山根 梨代<sup>1</sup>・○中島 涼菜<sup>1</sup>・井川 和宣<sup>3</sup>・友岡 克彦<sup>3</sup>・入江 亮<sup>2</sup>

Asymmetric Synthesis of Chiral Carbazole-containing Heterohelicenes based on Catalytic Asymmetric Hydroarylation of Alkynes (<sup>1</sup>GSST, Kumamoto University, <sup>2</sup>FAST, Kumamoto University, <sup>3</sup>IMCE, Kyushu University) Riyo Yamane,<sup>1</sup> Suzuna Nakashima,<sup>1</sup> Kazunobu Igawa,<sup>3</sup> Katsuhiko Tomooka,<sup>3</sup> Ryo Irie<sup>2</sup>

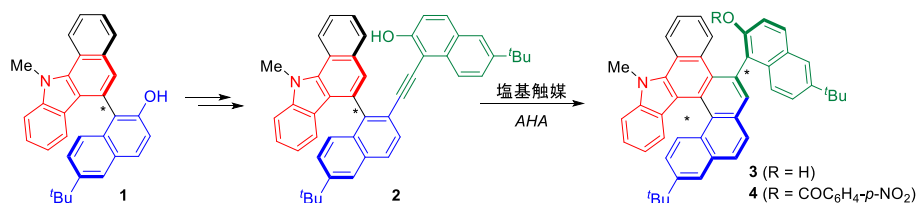
Heterohelicenes containing carbazole (CBZ), which exhibits remarkable electronic and optical properties, are expected as functional molecular materials with unique chiral characteristics. Thus, it is an important issue to develop asymmetric synthetic approaches to CBZ-containing heterohelicenes. To this end, we recently disclosed catalytic intramolecular asymmetric hydroarylation (AHA) of indoles and alkynes to obtain axially chiral CBZ-biaryls in a highly enantioselective manner.<sup>1</sup> In this study, we addressed to the asymmetric synthesis of optically active CBZ-helicenes **3** by employing the CBZ biaryl **1** as a chiral building block. After several attempts, the CBZ-alkyne **2** derivatized from **1**<sup>2</sup> was found to smoothly undergo intramolecular AHA with a base catalyst, providing the desired CBZ-helicenes **3** with a helical and an axial chirality in optically active forms. Furthermore, single-crystal X-ray crystallography of **4**, a *p*-nitrobenzoate ester of **3**, was successfully performed. In this presentation, the reaction conditions and the stereochemical outcome of AHA of **2** to **3** will be reported in detail.

**Keywords** :Helicene; Heteroaromatic Compound; Carbazole; Asymmetric Hydroarylation; Alkyne

特徴的な電子・光物性を示すカルバゾール(CBZ)を含むヘテロヘリセン(CBZヘリセン)は、螺旋不斉に基づく特異なキラル物性を示すために、機能性分子材料としての応用が期待されており、その不斉合成法の開発は極めて重要である。これに対して、我々はこれまでにインドールとアルキンの分子内不斉ヒドロアリール化(Asymmetric Hydroarylation: AHA)反応を開発するとともに、それを鍵反応として軸不斉を有する各種のCBZビアリール誘導体を高エナンチオ選択的に得ることに成功している<sup>1)</sup>。そこで今回、本手法によって調製したCBZビアリール**1**を不斉合成素子とする光学活性なCBZヘリセン**3**の合成を検討した。

種々検討した結果、**1**から調製したCBZ-アルキン**2**<sup>2)</sup>に対して塩基触媒を作用させたところ、分子内AHAが効率よく進行し、軸不斉と螺旋不斉を有する目的のCBZヘリセン**3**が光学活性体として得られることを明らかにした。さらに、**3**を

-ニトロ安息香酸エステル**4**に誘導したところ良好な単結晶が得られ、そのX線構造解析に成功した。本発表では、**2**のAHAの反応条件および立体化学の詳細について報告する。



1) S. Arae, S. Beppu, T. Kawatsu, K. Igawa, K. Tomooka, R. Irie, *Org. Lett.* **2018**, 20, 4796.

2) 山根梨代, 荒江祥永, 井川和宣, 友岡克彦, 入江亮, 日本化学会第 100 春季年会, 3H4-15 (2020).