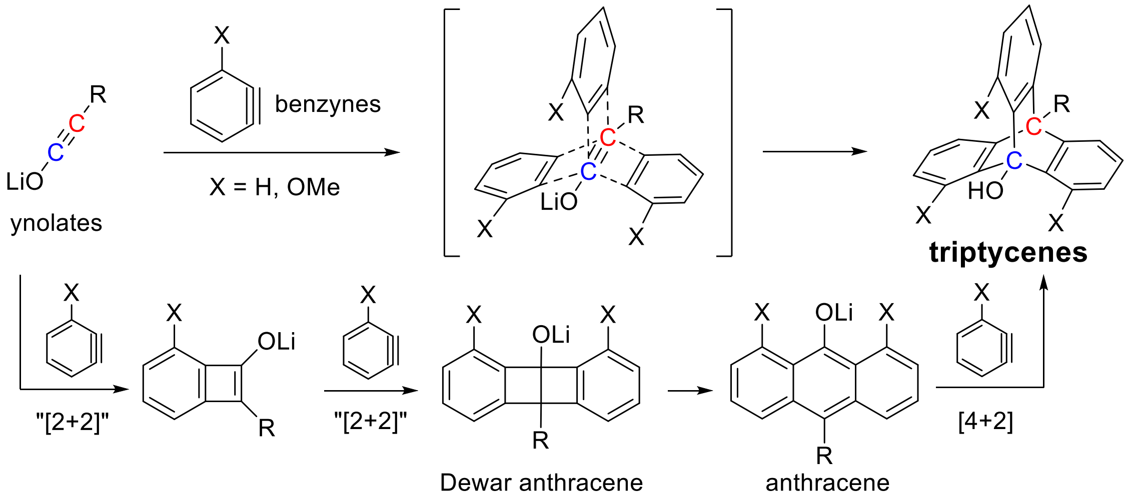
イノラート-アライン 3 連続環化付加反応による トリプチセンのワンポット合成

One-Pot Synthesis of Triptycenes via Triple-Cycloaddition of Arynes to Ynolates

吉永達郎[2]、梅津智[2]、Gabriel dos Passos Gomes[3]、榮心勁[2]、松本健司[1]、
岩田隆幸[1]、Igor Alabugin[3]、新藤充[1]
([1]九州大学先導物質化学研究所、[2]九州大学大学院総合理工学府、
[3]Florida State University)

イノラートはケテンアニオン等価体であり、分極した結合、特にカルボニル基に対して高い反応性を示すカルバニオンである。一方で、炭素-炭素多重結合のような分極の小さな結合に対するイノラートの反応は未だ十分に検討はなされていない。そこで、本発表ではイノラートと高反応性アルキンの一種であるベンザインとの反応について検討を行った。その結果、イノラートは 3 分子のベンザインとの環化付加反応により、トリプチセンを与えることがわかった[1]。本反応ではイノラートとベンザインとの 2 度の形式的[2+2]環化付加反応による Dewar アントラセンの生成、縮合四員環の開環、生じたアントラセンとベンザインとの Diels-Alder 反応が進行することで、トリプチセンを与えると考えられ、理論計算でもその機構が支持された。

さらに、イノラートを 3-メトキシベンザインと反応させた場合、全てのメトキシ基が水酸基と同一面に配置されたトリプチセンが選択的に得られた。この位置選択性は、π 軌道とσ^*_{C-OMe}軌道との間の負の超共役が強く影響していることが理論計算から示された。



＜参考文献＞

1) Umezu, S.; Gomes, G. B.; Yoshinaga, T.; Sakae, M.; Matsumoto, K.; Iwata, T.;Alabugin, I.; Shindo, M. *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2017**, *5*, 1298-1302.

発表者紹介

氏名　　吉永　達郎　（よしなが　たつろう）

所属　　九州大学　大学院　総合理工学府

学年　　博士 1 年

研究室　九州大学先導物質化学研究所
　新藤・狩野研究室