

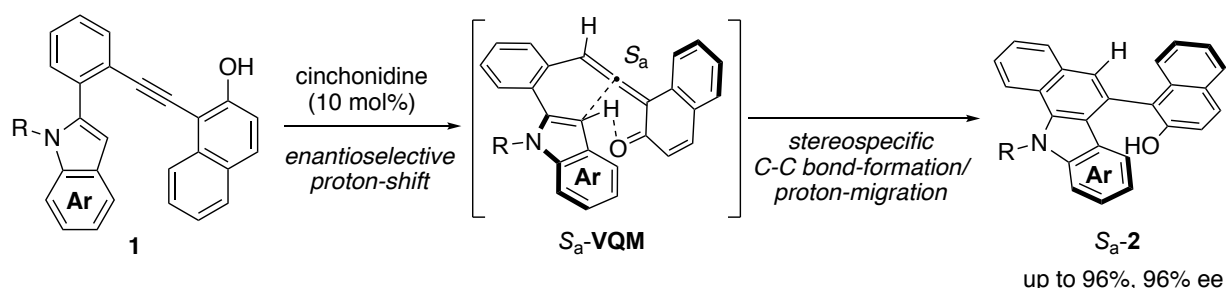


アルキンの高エナンチオ選択的ヒドロアリール化による
軸性キラルなベンゾカルバゾール誘導体の触媒的不斉合成
**Highly Enantioselective Synthesis of Axially Chiral Benzocarbazole
Derivatives by Catalytic Intramolecular Hydroarylation of Alkynes**

荒江 祥永¹、別府 翔太²、河津 貴大²、井川 和宣³、友岡 克彦³、入江 亮^{*1}
(熊大院先端科学¹、熊大院自然科学²、九大先導研³)

複素芳香族化合物の一種であるカルバゾールは、電子的かつ光学的な特性を示すことが知られている。それゆえ、近年カルバゾールが組み込まれた様々な π 共役系化合物にキラリティを導入し、特異なキロプティカル特性を発現させる試みがなされている¹。そうした分子の一つとして、今回我々は、軸性キラルなベンゾ[*a*]カルバゾール誘導体を設計し、アルキンのエナンチオ選択的ヒドロアリール化による触媒的不斉合成について検討した。

先に我々は、塩基触媒によって生じる軸性キラリティを有するビニリデン *o*-キノンメチッド (VQM) の立体選択的環化反応を鍵とする多環芳香族化合物の不均斉合成法の開発に成功している²。今回、本手法を架橋アルキン-インドール系 **1** に適用することで、VQM のヒドロアリール化によるベンゾ[*a*]カルバゾール **2** の触媒的不斉合成を試みた。その結果、**1** にキラル塩基触媒としてシンコニジンを作用させると、*S_a*-**2** が高収率かつ高い光学純度で得られることを見出した。このことは、**1** から *S_a* の絶対配置を有するキラルな VQM 中間体が高エナンチオ選択的に生じ、インドールの 3 位との間で立体特異的な環化反応を起こした結果として理解できる。本法は、キラルな有機触媒を用いるアルキンの不均ヒドロアリール化の最初の例である。発表では、反応条件や結果、推定反応機構について詳細に報告する。



<参考文献>

- 1) S. Arae, S. Beppu, T. Kawatsu, K. Igawa, K. Tomooka, R. Irie, *Org. Lett.* **2018**, 20, 4796.
- 2) (a) M. Furusawa, K. Arita, T. Imahori, K. Igawa, K. Tomooka, R. Irie, *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 7107. (b) R. Irie, M. Furusawa, K. Arita, T. Imahori, K. Igawa, K. Tomooka, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2014**, 72, 1131. (c) S. Beppu, S. Arae, M. Furusawa, K. Arita, H. Fujimoto, M. Sumimoto, T. Imahori, K. Igawa, K. Tomooka, R. Irie, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 6914.

発表者紹介

氏名 荒江 祥永 (あらえ さちえ)
所属 熊本大学大学院先端科学研究部

学年 助教
研究室 入江研究室

