

ベンザインと窒素置換アルキンの新奇な分子内環化付加反応の開発

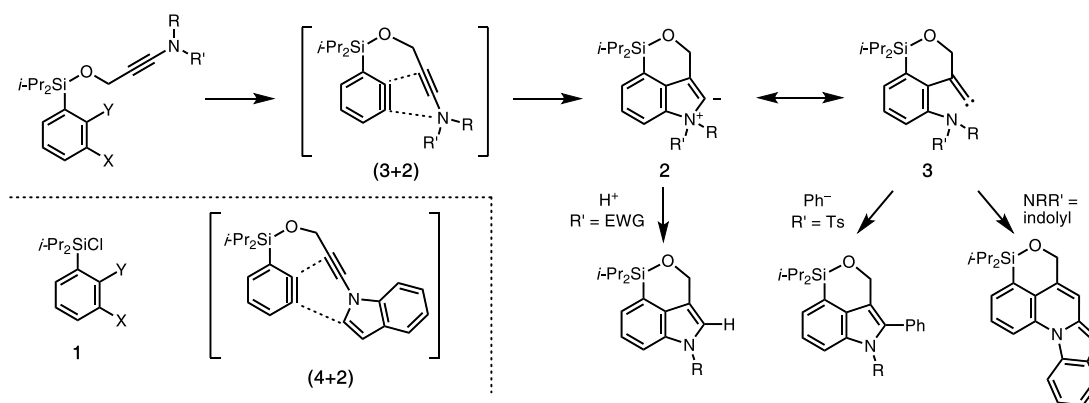
(京大院薬¹・北大院総化²・北大 WPI-ICReDD³・JST-ERATO⁴・北大院理⁵) ○田渡 司¹・坂上 峻哉¹・伊藤 琢磨²・原渕 祐^{3,4}・前田 理^{3,4,5}・高須 清誠¹・瀧川 紘¹

Novel Intramolecular Cycloadditions of Benzyne with Nitrogen-substituted Alkynes (¹Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University, ²Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, ³WPI-ICReDD, ⁴JST-ERATO, ⁵Faculty of Science, Hokkaido University) ○Tsukasa Tawatari,¹ Takaya Sakaue,¹ Takuma Ito,² Yu Harabuchi,^{3,4} Satoshi Maeda,^{3,4,5} Kiyosei Takasu,¹ Hiroshi Takikawa¹

Herein, we report novel cycloaddition reactions of benzyne with nitrogen-substituted alkynes, using our originally-developed benzyne precursor **1**.^{1,2} Our findings include intramolecular (3+2) cycloadditions of ynamides and *N*-alkynylindoles as three-atom components.³ A notable feature is that indolium ylide intermediate **2**, whose resonance structure is vinylidene **3**, displays an ambivalent character with both nucleophilic and electrophilic properties, which facilitates the construction of various nitrogen-containing aromatic compounds. A further significant finding is the unprecedented (4+2) cycloadditions observed when employing *N*-alkynylindoles. In this presentation, the details of these reactions including substrate scope and mechanistic study by DFT calculations will be discussed.

Keywords : Benzyne; Ynamide; *N*-alkynylindole; Intramolecular reaction; Heteroaromatic

今回、我々は、ベンザインと窒素置換アルキンとの新奇な分子内環化付加反応を見出したので報告する。すなわち、独自に開発したベンザイン前駆体 **1**^{1,2} を活用し、イナミドおよび *N*-アルキニルインドールとの分子内反応を検討した結果、窒素置換アルキンを三原子成分とする新奇な(3+2)環化付加反応が進行することが分かった³。また、環化付加反応の後に生じる中間体は、イリド **2** とその共鳴構造であるカルベン **3** の両方に相当する反応性を示し、多様な含窒素芳香族化合物の合成に展開できることを明らかにした。さらに、*N*-アルキニルインドールとの反応では、前例のない(4+2)環化付加反応が進行することも判明した。本講演では、基質一般性や DFT 計算による反応機構解析など、この反応の詳細について発表する。



1) A. Nishii, H. Takikawa, K. Suzuki, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3840.

2) T. Tawatari, K. Takasu, H. Takikawa, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 11863.

3) T. Tawatari, R. Kato, R. Kudo, K. Takasu, H. Takikawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202300704.