

## ナフタレン部位を母骨格に有する鞍型化合物のエナンチオ選択的合成

(早大先進理工) ○中田 雅大・千田 康祐・伊藤 守・柴田 高範

Enantioselective Synthesis of Naphthalene-Based Saddle-Shaped Compounds (*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Masahiro Nakada, Kousuke Senda, Mamoru Ito, Takanori Shibata

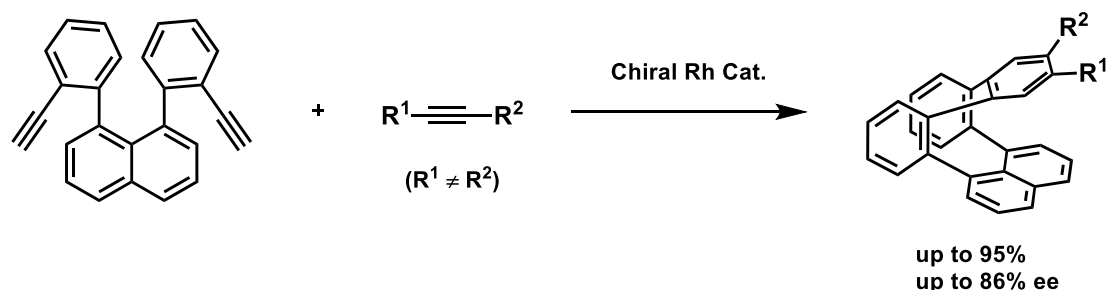
Tetraphenylene, known as saddle-shaped compound, is applied in asymmetric catalysis and used as functional materials by the introduction of chirality.<sup>1)</sup> Our laboratory firstly reported the catalytic enantioselective synthesis of chiral tetraphenylenes through consecutive cycloadditions of two triynes.<sup>2)</sup> Based on this results, we investigated enantioselective synthesis of more rigid saddle-shaped compound with a nine-membered ring system, which is constructed by naphthalene and three benzene rings.

In the presence of a chiral rhodium catalyst, [2+2+2] cycloaddition of naphthylene-tethered 1,10-diynes and unsymmetric monoynes gave chiral saddle-shaped compounds in good yield and ee. The diyne was confirmed to be a mixture of *syn* and *anti* isomers, but the reaction of only *syn* isomer proceeded through the interconversion of isomers under high temperature conditions.

**Keywords :** *Saddle-Shaped Compounds; [2+2+2] Cycloaddition; Rhodium Catalyst*

鞍型化合物として知られるテトラフェニレンは、キラリティーを導入することで不斉触媒や機能性材料などに利用されている<sup>1)</sup>。また、当研究室では、2分子のトリインの連続的付加環化により、キラルなテトラフェニレンの触媒的かつエナンチオ選択的合成を初めて報告している<sup>2)</sup>。そこで我々は、ナフタレンと3つのベンゼンにより構築される剛直な鞍型九員環化合物の触媒的かつエナンチオ選択的合成を目指した。

キラルなロジウム触媒存在下、ナフタレン部位を有する1,10-ジインと非対称なモノインを反応させると[2+2+2]付加環化が進行し、キラルな鞍型化合物が良好な収率および不斉収率で得られた。なお、このジインは*syn*体と*anti*体の混合物だと確認されたが、高温条件での相互変換により、*syn*体のみから反応が進行した。



1) H.-R. Ma, X.-S. Peng, J.-F. Cui, H. N. C. Wong, *Tetrahedron Lett.* **2023**, *119*, 154429.

2) T. Shibata, T. Chiba, H. Hirashima, Y. Ueno, K. Endo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8066.