

アルキンとイミンの無触媒[2+2]反応による 2-アゼチンの合成

(科学大物質理工) ○森崎 聖也・安部 陸太朗・伊藤 繁和

Synthesis of 2-azetines by noncatalytic [2+2] reaction of alkynes and imines (*School of Materials and Chemical Technology, Institute of Science Tokyo*) ○Masaya Morisaki, Rikutarō Abe, Shigekazu Ito

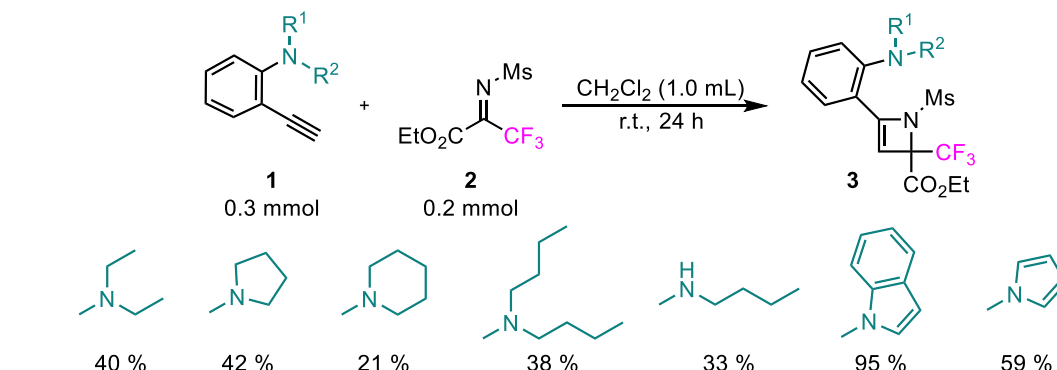
We have demonstrated that the [2+2] cycloaddition reaction between electron-rich alkynes and imines derived from trifluoropyruvate can proceed using titanium tetrachloride to synthesize isolable 2-azetines. is reported. In the study of the [2+2] reaction, we found that 2-azetines obtained from *o*-dimethylaminophenylacetylenes exhibit fluorescence.

In this study, we attempted to synthesize the luminescent *o*-aminophenyl-substituted 2-azetines. To our delight, the cycloaddition reaction proceeded even without using titanium tetrachloride, and the corresponding 2-azetines were obtained. The alkylamino groups promoted luminescent properties, and the nitrogen was weakly pyramidalized. Although the pyrrole and indole units did not promote luminescence, the indole derivative could be exclusively obtained almost without by-products.

Keywords : Heterocycles, Cycloaddition, Fluorescence

当研究室では、電子豊富なアルキンとトリフルオロピルベートから誘導したイミンの[2+2]環化付加反応が四塩化チタンを触媒として用いると進行し、単離可能な 2-アゼチンを合成できることを報告している¹⁾。この 2-アゼチンの[2+2]合成を検討した過程において、*o*-ジメチルアミノフェニルアセチレンを用いて[2+2]合成した 2-アゼチンが蛍光を示すことを当研究室の安部が見出している。

本研究では、オルト位にアミノ基を導入したフェニルアセチレンを用いる[2+2]反応で、発光性を示す種々の 2-アゼチンの合成を試みることにした。すなわち、下図に示すように、いくつかの *o*-アミノフェニルアセチレン **1** を用いてイミン **2** との反応を検討したところ、四塩化チタンを用いなくとも環化付加反応が進行することが分かり、対応する 2-アゼチン **3** が得られた。アルキルアミノ基を導入した誘導体は発光性を示し、X 線構造解析ではアミノ基の窒素がややピラミッド化していることが分かった。一方で、ピロールやインドールを導入した誘導体は発光性を示さなかったが、興味深いことにインドール基質を用いた反応では、ほぼ副生成物を与えることなく対応する 2-アゼチンが選択的に得られた。



1) S. Hara, S. Ito, *Asian J. Org. Chem.* **2021**, 10, 788.