新規含窒素芳香環の合成を指向した Rh 触媒によるヒドロシランと ハロアレーンのクロスカップリング反応

(関学大院理工¹)○戸口雅晴¹・濱脇康佑¹・榊原陽太¹・村上慧¹

The Rh-catalyzed cross-coupling reaction of hydrosilanes with haloarenes toward novel nitrogen-containing aromatic rings. (¹Graduate Department of Chemistry, School of Science and Engineering, Kwansei Gakuin University) OMasaharu Toguchi¹, Kosuke Hamawaki¹, Yota Sakakibara, ¹Kei Murakami¹

The synthesis of eight-membered rings has been more challenging compared to the formation of five- and six-membered rings, resulting in limited investigation of their properties. Herein, we report the synthesis of a novel nitrogen-containing aromatic ring compound having an eight-membered ring structure. The key steps include the arylation of hydrosilanes bearing amino group, followed by an intermolecular cyclization reaction.

In our approach, hydrosilane 1 and iodoaniline 2 were reacted in the presence of Rh catalyst to afford compound 3 via arylation at the silicon atom. In this step, it was important to select the appropriate base, solvent and reaction temperature. Subsequently, compound 5, containing the novel eight-membered ring structure with silicon and nitrogen atoms incorporated into the ring, was synthesized through an intermolecular cyclization reaction of compound 3. This transformation proceeds via the formation of phenyl cation 4 as the reactive intermediate.

Keywords: rhodium catalyst; hydrosilanes; haloarene; cross-coupling reaction

八員環の形成は、五員環や六員環の形成と比較して困難であり、特に含窒素八員環構造の合成法は限られている。そのため、これらの分子群の基本的な性質についても、十分に調べられていない。

そこで本研究では、アミノ基をもつヒドロシランのアリール化反応と続く分子内環化反応を駆使することで、八員環構造を有する新たな含窒素芳香環化合物が合成できることを明らかにした。本合成ではまず、Rh触媒存在下、ヒドロシラン1とヨードアニリン2を反応させることでケイ素上がアリール化された化合物3を得た。この段階では適切な塩基や溶媒、反応温度を選択することが重要であった。最後に、得られた化合物3からフェニルカチオン4を活性種とする分子内環化反応を行うことで、ケイ素原子と窒素原子が環に組み込まれた新たな八員環構造をもつ化合物5を合成できることを明らかにした。