

テトラアリアル[n]クムレン類 ($n = 3$ or 5) のヨード環化反応によるフルベン骨格構築法

(徳島大院理工¹・徳島大ポスト LED フォトニクス研究所²) ○星恵太¹・安田雅¹・南川慶二¹・河村保彦¹・今田泰嗣¹・八木下史敏^{1,2}

Iodocyclization of Tetraaryl[n]cumulenes ($n = 3$ or 5) to Construct Fulvene Scaffolds (¹Department of Applied Chemistry, Tokushima University, ²Institute of Post-LED Photonics, Tokushima University) ○Keita Hoshi,¹ Masashi Yasuda,¹ Keiji Minagawa,¹ Yasuhiko Kawamura,¹ Yasushi Imada,¹ Fumitoshi Yagishita^{1,2}

Fulvene scaffold is known as electron accepting (n-type) component in organic electronic applications.¹⁾ We found the facile construction of fulvene scaffolds from tetraaryl[n]cumulenes ($n = 3$ or 5) via iodocyclization under mild reaction conditions. When the reaction of tetraaryl[3]cumulenes with *N*-iodosuccinimide was conducted in nitromethane at room temperature, the corresponding iodinated triarylbenzofulvenes were obtained in good yields. On the other hand, the reaction of tetrakis(4-methoxyphenyl)[5]cumulene with iodine gave the mono- and di-iodinated tetraarylfulvenes via unexpected rearrangement of a terminal aryl group. The obtained benzofulvenes and fulvenes were found to work as aryl iodides, and poly-functionalized fulvene scaffolds have been successfully prepared by the common palladium-catalyzed cross coupling reactions.

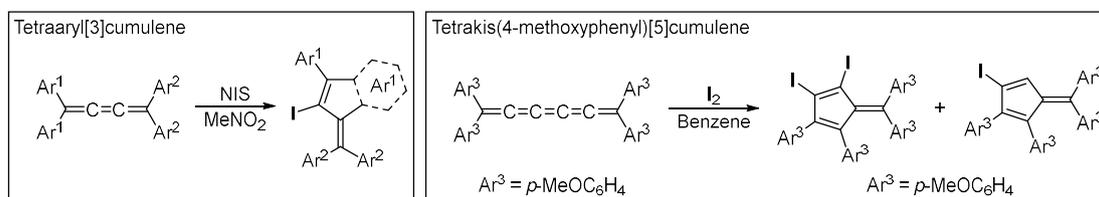
Keywords : Cumulenes; Iodocyclization; Fulvenes

フルベン骨格を有する化合物は有機エレクトロニクス材料の n 型半導体¹⁾など、機能性材料としての利用が期待されている。今回、我々はテトラアリアル[n]クムレン類 ($n = 3$ or 5) のヨード環化反応を利用した温和な条件でのフルベン骨格構築法を見出した (**Scheme 1**)。

テトラアリアル[3]クムレン類と *N*-ヨードスクシンイミドをニトロメタン中、室温で攪拌させることでトリアリアルベンゾフルベンが良好な収率で得られた。

一方、テトラキス(4-メトキシフェニル)[5]クムレンとヨウ素をベンゼン中、室温で反応させたところ、ヨード環化に続くアリアル基転位により、モノヨード及びジヨードテトラアリアルフルベンが得られた。

上記 2 つの反応から得られるフルベン類は sp^2 炭素-ヨウ素結合を有し、クロスカップリング反応におけるヨウ化アリアルとして利用可能であった。



Scheme 1. Iodocyclization of tetraaryl[n]cumulenes ($n = 3$ or 5)

1) S. Schraff, Y. Sun, F. Pammer, *Macromolecules* **2018**, *51*, 5323–5335.