

ベンゾ[3,4]シクロブタ[1,2]チオフェン類の合成に関する研究

(明大院理工¹・明大理工²) ○小山 紘輝¹・田原 一邦²

A Study on the Synthesis of Benzo[3,4]cyclobuta[1,2]thiophenes (¹Graduate School of Science and Technology, Meiji University, ²School of Science and Technology, Meiji University) ○Koki Koyama,¹ Kazukuni Tahara²

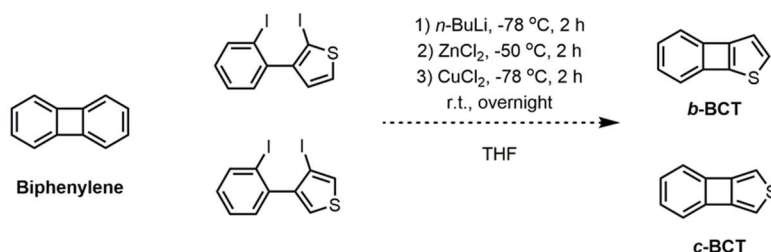
Biphenylene consisting of two benzene rings bridged by a four-membered ring is known that four π -electrons of the central four-membered ring contribute to global aromaticity of the compound. While the synthesis of benzo[3,4]cyclobuta[1,2]thiophene (BCT), in which one of the benzene rings of biphenylene is replaced by a thiophene ring, has been reported previously, no detailed investigation on its structure and aromaticity has been performed.

Recently, we reported that the (anti-)aromaticity of *b*-BCT and *c*-BCT with different fused positions of the thiophene ring are significantly different based on the prediction by quantum chemical calculations. To address these issues experimentally, we herein investigated the synthesis of *b*- and *c*-BCT through relatively mild transition metal-catalyzed coupling reactions. Diiodides that are the precursors of BCTs were synthesized. In the zinc- and copper-catalyzed conditions, while *c*-BCT was obtained from the corresponding precursor, no intramolecular coupling product was obtained from the precursor of *b*-BCT. We will also report the results of other reaction conditions.

Keywords : Antiaromaticity; Aromaticity; Polycyclic conjugated hydrocarbons

二つのベンゼン環が四員環で架橋されたビフェニレン¹⁾では、中央四員環の反芳香族性が分子全体の芳香族性に寄与することが知られる。このビフェニレンの片方のベンゼン環をチオフェン環に置換した、ベンゾ[3,4]シクロブタ[1,2]チオフェン (BCT) は過去に合成が報告されているが、その構造と芳香族性に関わる詳細な調査は行われていない^{2,3)}。

最近我々は、チオフェン環の縮環位置の異なる *b*-BCT と *c*-BCT において、(反)芳香族性が大きく異なることを量子化学計算から予測した⁴⁾。このことを実証するため、過去に報告された方法にくらべて温和な条件下での遷移金属触媒によるカップリング反応により、*b*-BCT と *c*-BCT の合成を検討した。それぞれの BCT の前駆体であるジヨード体を合成した。亜鉛および銅触媒を用いた環化反応を検討したところ、*c*-体の前駆体からは *c*-BCT が少量得られ、*b*-体の前駆体からは分子内環化体は得られなかった。本発表では、他の金属触媒反応条件の検討結果についても報告する。



1) Lothrop, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 1187–1191.

2) Garratt, P. J.; Vollhardt, K. P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7087–7092.

3) Barton, J. W.; Lapham, D. J. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 37, 3571–3572.

4) Hashimoto, S.; Tahara, K. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 9850–9858.