

パラジウム触媒を用いる置換フルベンの位置選択的合成

(埼玉大院理工) ○大木 逸音・木下 英典・三浦 勝清

Palladium Catalysed Regioselective Synthesis of Substituted Fulvenes

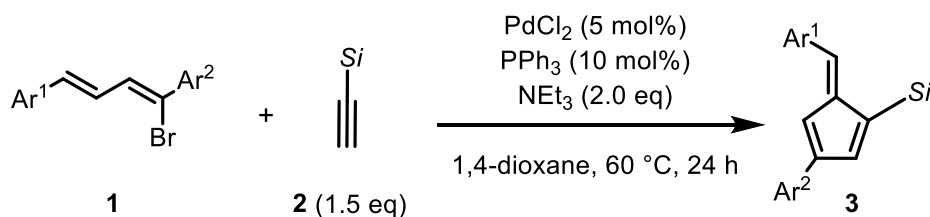
(Graduate School of Science and Engineering, Saitama University) ○Hayato Oki, Hidenori Kinoshita, Katsukiyo Miura

Fulvene, whose chemical formula is the same as that of benzene (C_6H_6), is a colored hydrocarbon. Since fulvene and its derivatives show unique physical and chemical properties, they appear as key structural motifs in a wide variety of systems ranging from biologically active compounds to organometallic compounds. We have developed a novel Pd-catalyzed cycloaddition for the synthesis of (*E*)-6-aryl-1,3-bissilylfulvenes with complete regio- and stereoselectivity in moderate to excellent yields.¹ The products obtained could be converted into via 1-halofulvenes by regioselective halodesilylation. The 1-halofulvenes could be transformed into 1,6-diarylfulvenes by the Migita-Kosugi-Stille coupling. However, the silyl moiety at the position 3 could not be converted into a halogen or another functional group.

To overcome this issue, we developed the method for preparing (*E*)-1-trimethylsilyl-3,6-diarylfulvenes **3** from **1** and **2** under catalysis by palladium in good to excellent yields. This reaction afforded (*E*)-1-trimethylsilyl-3,6-diphenylfulvenes in 84% yield.

Keywords : Catalytic reaction, Cyclization

フルベンは、ベンゼンと同じ組成式 C_6H_6 で表される、有色の炭化水素化合物であり、この構造を含む分子は有機材料や医薬品、遷移金属錯体の配位子など幅広い分野に応用されている。当研究室では、1,3-ビストリメチルシリル-6-アリーフルベンを高収率かつ完全な立体選択性で合成する方法を見出し報告している¹⁾。しかし、1位のシリル基は選択的な脱シリルハロゲン化と右田-小杉-Stille カップリングによりアリー基へと変換できたが、3位のシリル基の変換は現状では達成出来ていない。本研究では、パラジウム触媒を用いる(1*E*, 3*Z*)-1,4-ジアリール-1-ブロモ-1,3-ブタジエン **1** とシリルアセチレン **2** の反応により (*E*)-1-シリル-3,6-ジアリールフルベン **3** を良好な収率で合成する方法を開発した。実際にこの方法で、(*E*)-1-トリメチルシリル-3,6-ジフェニルフルベンは収率 84% で合成できた。



1) S. Suzuki, H. Kinoshita, K. Miura, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 1612-1616.