

## 紫色 LED を用いた 1,4-ビス(スルホニルエテニル)ベンゼンの Mallory 環化によるヘリセンの合成

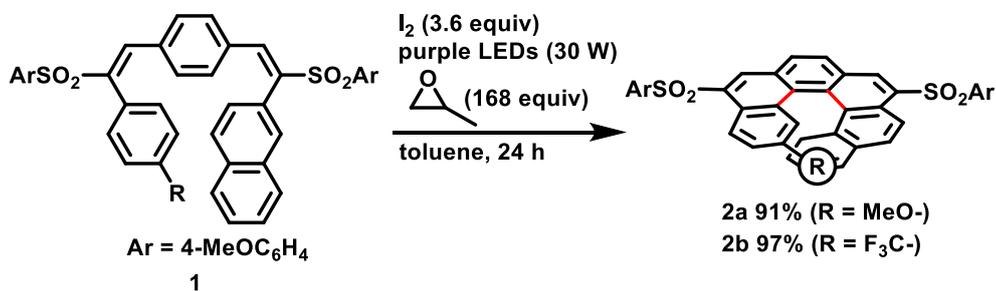
(岡山理大工) ○渡部 光・岸上尚且・西中萌乃・森本大貴・奥田靖浩・折田明浩  
 Synthesis of Helicenes via Mallory Cyclization of 1,4-bis(sulfonylethenyl)benzene under Purple LED Irradiation (*Okayama University of Science*) ○Hikaru Watanabe, Takaaki Kishigami, Moeno Nishinaka, Hiroki Morimoto, Yasuhiro Okuda, Akihiro Orita

Helicenes were readily obtained via Mallory cyclization of 1,4-bis(sulfonylethenyl)benzene by irradiation of purple light (30 W). When purple light from LED was irradiated to a toluene solution of 1,4-bis(sulfonylethenyl)benzene **1** in the presence of propylene oxide and oxidizing agent iodine, Mallory cyclization smoothly proceeded, and after 24 h, the desired helicene **2a** was obtained in 91% yield. Similarly, F<sub>3</sub>C-substituted helicene **2b** was successfully obtained in 97% yield. Further transformation of the helicenes synthesized will be also described.

**Keywords** : Mallory Cyclization; Helicene; Ethenyl Sulfone; Purple LED

ヘリセンは芳香環が互いにオルト位で縮環したらせん構造を有する化合物であり、らせん構造に基づいたキラリティーを有することから 3D ディスプレイや光暗号通信などの機能性材料への応用が期待されている。これまでにヘリセンを合成する様々な変換反応が報告されたが、Mallory 環化は酸化剤の共存下で 1,4-ジスチリルベンゼンへ紫外線を照射することによってヘリセンが得られる簡便かつ効果的な合成法である。なおこの反応は高圧水銀灯を必要とすることから、やや煩雑な実験操作が避けられなかった。一方我々は、ベンジルスルホンとテレフタルアルデヒドとのアルドール縮合型反応から合成した 1,4-ビス(スルホニルエテニル)ベンゼン **1** に 30 W 紫色 LED を用いた光照射を行うことで、Mallory 環化が速やかに進行することを見出した。

酸化プロピレンおよび酸化剤としてヨウ素存在下、1,4-ビス(スルホニルエテニル)ベンゼン **1** のトルエン溶液に紫色光を 24 時間照射したところ Mallory 環化が進行し、対応するヘリセン **2a** が 91% の収率で得られた。また同様の操作からトリフルオロメチル基を置換したヘリセン **2b** が 97% の収率で得られた。本発表では合成したヘリセンのスルホニル基変換反応についても詳細に述べる。



スキーム 1. 紫色 LED を用いた Mallory 環化

1) Katz, T. J. et al. *Tetrahedron Lett.*, 1991, 32, 6831.