

ジヒドロキシヘリセン誘導体の酸化的カップリング反応によるヘテロ環化合物の合成

(宇都宮大院工) ○植木 健介・鈴木 康生・永見 一起・成田 雄太郎・刈込 道徳
 Synthesis of heterocyclic compounds by oxidative coupling reaction of dihydroxyhelicene derivatives (Faculty of Engineering, Utsunomiya Univ.) ○Kensuke Ueki, Suzuki Koki, Kazuki Nagami, Yutaro Narita, Michinori Karikomi

Oxidative coupling reactions of fused ring phenols with helicene skeletons dimerize to form helicene-like molecules. On the other hand, the oxidative coupling reaction of a helicene derivatives with two hydroxy groups was found to yield a circulene-like derivatives that underwent an intramolecular oxidative coupling reaction. The reaction of 2,15-dihydroxy[6]helicene derivative (**1**) in the presence of 5 mol% copper-amine complex in chloroform resulted in a dimer by intermolecular reaction. Depending on the reaction conditions, the oxa[7]circulene derivative (**2**) was obtained after an intramolecular coupling reaction proceeded and a furan ring was formed by a dehydration reaction. In the case of the dihydroxyhetero[7]helicene derivative (**3**), in which the benzene ring was partially replaced by a furan or thiophene ring, the reaction with DDQ resulted in a heterocirculene-like derivative (**4**) containing a pyranone ring.

Keywords : helicene; circulene; oxidative coupling; Intermolecular coupling; rearrangement

これまでヘリセン骨格を有する縮環フェノール類の酸化的カップリング反応によって二量体し、ヘリセン類似のらせん型化合物が生成する事を明らかにした。一方、二つのヒドロキシ基を有するヘリセン誘導体の酸化的カップリング反応を行ったところ、分子内の酸化的カップリング反応を経た環状のサーキュレン類似の誘導体が得られることを明らかにした。

2,15-ジヒドロキシ[6]ヘリセン誘導体(**1**)をクロロホルム中、5mol%の銅-アミン錯体存在下で反応させた結果、分子間反応による二量体が得られた。また、反応条件によ

っては分子内でカップリング反応が進行した後、脱水反応でフラン環が形成されたオキサ

[7]サーキュレン誘導体(**2**)が得られた。ベンゼン環の一部をフラン環やチオフェン環で置き

換えたジヒドロキシヘテロ[7]ヘリセン誘導体(**3**)の場合には、DDQ による反応の結果、ピラノ

ン環を有する、ヘテロサーキュレン類似の誘導体(**4**)が得られた。

