

## ビスクムレンの合成と反応性の検討

(阪大院工) 小西 彬仁・○今井 静・安田 誠

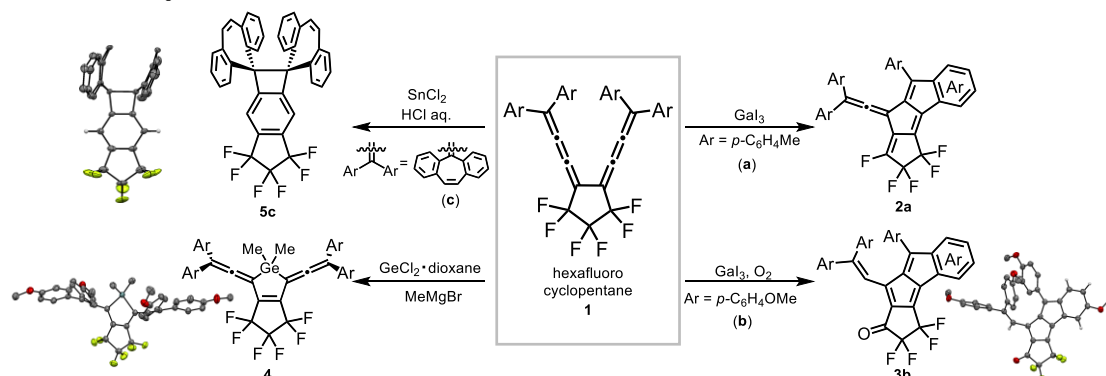
Synthesis of Conjugated Biscumulenes and Investigation of Their Reactivity toward  $\pi$ -Extended Frameworks<sup>(1)</sup> Graduate School of Engineering, Osaka University) Akihito Konishi, ○Shizuka Imai, Makoto Yasuda

Polyynes and cumulenes are carbon-rich compounds consisting of *sp*-carbon atoms. In spite of wide studies on the properties of conjugated alkynes, the electronic properties and chemical reactivity of conjugated cumulenes remain unclear. Recently, we have reported synthesis and properties of conjugated biscumulenes with an acenaphthene backbone and their catalytic cyclization into pentalene skeletons. In this research, we synthesized new biscumulenes **1** with a hexafluorocyclopentane backbone. They showed different intramolecular cyclization mode from that with an acenaphthene backbone. The treatment of **1a/b** with  $\text{GaI}_3$  gave allene derivatives **2a** and pentalene compound **3b**. Bisbutatrienes **1** afforded germacycle **4** with  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxane}$  complex. On the other hand, for the compound **1c** having bulky dibenzosuberonyl groups, the benzocyclobutane derivative **5c** was obtained.

**Keywords** : Cumulene; Butatriene; *sp*-carbon atoms;  $\pi$ -conjugation

アルキンとクムレンはともに *sp* 混成炭素からなる炭化水素である。共役アルキンの構造や性質、反応性については幅広い研究がなされている。一方、共役クムレンについても性質や反応性に興味を持たれるが、その研究は限定的であった。

最近我々は、アセナフテンを架橋部位に持つ共役ビスクムレンを合成し、ルイス酸触媒による反芳香族性ペンタレン化合物への環化異性化反応を見出した<sup>1</sup>。更に、架橋部にフッ素を導入した共役ビスクムレン **1** の合成に成功し、これらが末端アリール基により多様な環化反応を示すことを明らかにした。トリル基を有する **1a** は  $\text{GaI}_3$  によって五員環を形成しアレン誘導体 **2a** を、アニシル基を有する **1b** はペンタレン化合物 **3b** を与えた。また **1** に  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxane}$  錯体を加えるとゲルマサイクル **4** を形成した。一方、かさ高いジベンゾスベレニル基を有する **1c** ではシクロブタジエン誘導体 **5c** を与えた。



1) A. Konishi, S. Satake, M. Yasuda, *Chem. Lett.* **2020**, 49, 589.