

トリプチセンのレトロ Friedel-Crafts 型開環とそのアセン合成への応用

(九大院総理工¹・九大先導研²) ○川野 隆生¹・岩田 隆幸²・新藤 充²

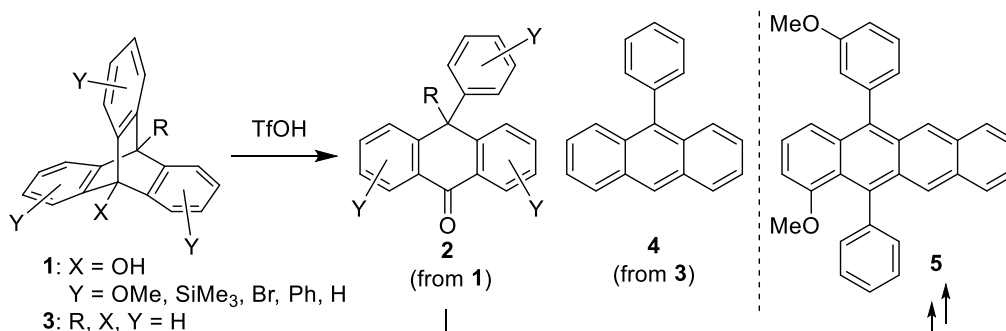
Retro-Friedel-Crafts-type Acidic Ring-Opening of Triptycenes and its Application to Synthesis of Acene (¹*Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyusyu University*, ²*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*) ○Ryusei Kawano,¹ Takayuki Iwata,² Mitsuru Shindo²

Triptycenes are propeller-shaped aromatic compounds where three benzene rings are fixed with barrelene scaffold. We reported the unprecedented acidic retro-Friedel-Crafts type ring-opening reaction of 9-hydroxytriptycenes in the last annual meeting. Herein, we will present the substituent effects, including 9-hydroxy group or an activating group. Furthermore, its application to the synthesis of tetracene will be presented.

Keywords : triptycenes; retro-Friedel-Crafts reaction; ring-opening; tetracene; acenes.

トリプチセンは3つのベンゼン環をもつプロペラ型分子であり、超分子化学や機能性有機材料分野などでよく利用されている。発表者らは最近トリプチセンの新規合成法を見出し、これらを基盤として置換トリプチセンを合成してきた¹⁻³。この研究の過程で、電子供与性基をもつ9-ヒドロキシトリプチセンが強酸存在下、レトロ Friedel-Crafts 型に開環することを見出し、昨年度の本会にて報告した⁴。本発表では、活性化基である9位ヒドロキシ基の効果を含めて、種々の置換トリプチセンの開環の一般性を精査するとともに、本開環反応をテトラセンの合成へと展開した。

9位にヒドロキシ基をもつトリプチセン **1** の開環を検討したところ、ベンゼン環上の置換基の有無に関わらず、TfOH 存在下、室温で開環しアントロン **2** を与えた。一方、9位にヒドロキシ基をもたない無置換トリプチセン **3** も上記条件において加熱することで開環しアントラセン **4** を与えた。さらに、得られたアントロンを前駆体として、テトラセン **5** への変換にも成功した⁵。



(1) M. Shindo, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 1298. (2) M. Shindo, et al., *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 13855. (3) T. Iwata, M. Shindo, et al., *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 8506. (4) 川野隆生, 深見拓人, 岩田隆幸, 新藤充, 日本化学会第 101 春季年会(2021) A10-1am-11. (5) T. Iwata, R. Kawano, T. Fukami, M. Shindo, *Chem. Eur. J.* accepted.