

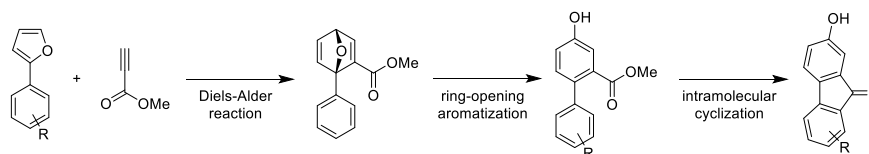
アリールフランとアルキンの Diels–Alder 反応を用いたフルオレノン類の合成法の開発

(阪府大院生命環境) ○三村 勇介・園田 素啓・高橋 広光・谷森 紳治
 Synthesis of Fluorenone Derivatives via Diels–Alder Reaction of Arylfurans with Alkynes
 (Graduate School of Life and Environmental Sciences, Osaka Prefecture University)
 ○Yusuke Mimura, Motohiro Sonoda, Hiroaki Takahashi, Shinji Tanimori

Fused-tricyclic fluorenone is one of attractive structural motifs for the development of electronic materials, resins, and bioactive materials.¹⁾ As an extension of our work on the one-pot synthesis of polysubstituted benzenes including polysubstituted biaryls by Diels–Alder reaction followed by ring-opening aromatization using furans and electron-deficient internal alkynes,²⁾ we planned to develop a convenient and efficient synthesis of fluorenones. We present here a synthesis of fluorenone derivatives *via* rare earth Lewis acid-catalyzed intramolecular cyclization of 2-methoxycarbonylbiphenyl derivatives derived from 2-arylfurans and acetylene carboxylates. We also examined one-pot synthesis of fluorenone derivatives without an isolation of the biphenyl derivatives.

Keywords : Diels–Alder reaction, fluorenone, 2-arylfuran, one-pot synthesis

縮合三環系のフルオレノンは電子材料や樹脂、生物活性物質などの構造中に多く見られる有用な骨格の一つである¹⁾。そのためフルオレノン骨格を簡便に構築する方法の開発は重要である。一方、当研究室ではこれまでにフラン類と電子不足アルキンとの Diels–Alder 反応を行うことによりヒドロキシ基を有する多置換ベンゼンがワンポットで得られることを見出している²⁾。そこで本研究では、2-アリールフランとプロピオール酸メチルとの Diels–Alder 反応から合成した 2-メトキシカルボニルビフェニル誘導体を用いて、エステル部分を利用した分子内環化によるフルオレノン誘導体の生成について検討した。その結果、触媒量の希土類ルイス酸 Sc(OTf)₃ を添加することにより期待した分子内環化が進行すること、さらに、中間生成物である多置換ビアリールを単離することなく、2-アリールフラン類とアルキンからワンポットでフルオレノン誘導体が合成できることを見出した。



1) a) Grimsdale, A. C.; Chan, K. L.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897–1091. b) Teodoro, R.; Scheunemann, M.; Wenzel, B.; Peters, D.; Deuther-Conrad, W.; Brust, P. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2018**, *28*, 1471–1475. c) Wang, T.; He, X.-Y.; Dayo, A. Q.; Wang, J.-Y.; Wang, J.; Liu, W. *React. Funct. Polym.* **2019**, *143*, 104344.

2) a) Shinohara, H.; Sonoda, M.; Atobe, S.; Masuno, H.; Ogawa, A. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6238–6241. b) Shinohara, H.; Sonoda, M.; Hayagane, N.; Kita, S.; Tanimori, S.; Ogawa, A. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 5302–5305.