

1,4-シクロヘキサジエンを経由したテトラアリールベンゼンの構築

(理科大院理¹⁾) ○高野実咲・遠藤恆平

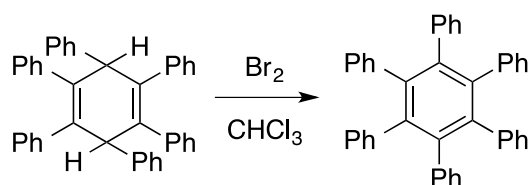
Synthesis of Tetraarylbenzenes via 1,4-Cyclohexadiene Derivatives (*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Misaki Takano, Kohei Endo

1,2,4,5-Tetraarylbenzene derivatives have been recognized as important synthetic precursors of nanographene derivatives, which are typically synthesized through cross-coupling reactions. We focused on the oxidative rearrangement of cyclohexadiene derivatives using Br₂ and examined the construction of 1,2,4,5-tetraarylbenzene derivatives. We found that the dimerization of disubstituted cyclopropenes using Me₃Al and the thermal rearrangement of tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexane derivatives takes place to give 1,4-cyclohexadiene derivatives. The subsequent rearrangement of 1,4-cyclohexadienes using Br₂ provides the desired 1,2,4,5-tetraarylbenzene derivatives in high to excellent yields.

Keywords : cyclopropene; cyclohexadiene; tetraarylbenzene; thermal ring-opening reaction; rearrangement

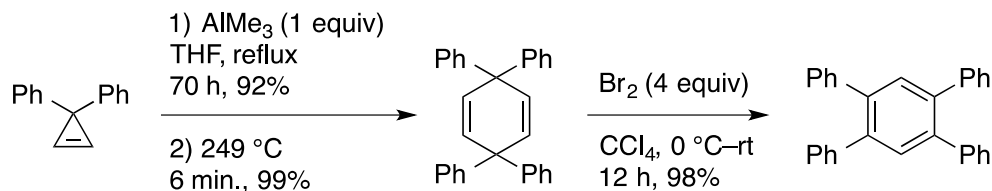
1,2,4,5-テトラアリールベンゼン誘導体はナノグラフェン誘導体の合成前駆体としても知られ、これまでクロスカップリング反応により合成されている¹⁾。我々は、シクロヘキサジエン誘導体の臭素による酸化反応に着目し²⁾ (Scheme 1), 臭素による転位反応により 1,2,4,5-テトラアリールベンゼン誘導体が合成できると考えた。

Scheme 1. Oxidation of 1,4-Cyclohexadiene Using Br₂



シクロプロペンの二量化, 熱的開環反応により得られたシクロヘキサジエン誘導体に対して臭素を作用させたところ, 目的とする転位生成物が高収率で得られた (Scheme 2). 様々な置換基を有するシクロプロペンから対応する 1,2,4,5-テトラアリールベンゼン誘導体を得ることができる。

Scheme 2. Oxidative Rearrangement of 1,4-Cyclohexadiene Using Br₂



1) Steiner, A.-K.; Amsharov, K.-Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 14732–14736.

2) DeBoer, C. D.; Wadsworth, D. H.; Perkins, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 861–869.