

メカノケミストリーを用いたテトラアリール[3]クムレンのヨード環化反応

(徳島大院理工¹・徳島大ポストLED フォトニクス研²) ○向井将馬¹・星恵太¹
・荒川幸弘¹・南川慶二¹・今田泰嗣¹・八木下史敏^{1,2}

Iodocyclization of Tetraaryl[3]cumulenes Using Mechanochemistry (¹*Department of Applied Chemistry, Tokushima Univ.* ²*Institute of Post-LED Photonics, Tokushima Univ.*) ○Shoma Mukai¹, Keita Hoshi¹, Yukihiro Arakawa¹, Keiji Minagawa¹, Yasushi Imada¹, Fumitoshi Yagishita^{1,2}

We recently reported that the iodocyclization reaction of tetraaryl[3]cumulenes with *N*-iodosuccinimide proceeds smoothly under ambient conditions using nitromethane as a solvent to give the corresponding benzofulvenes. In this study, we have found that the iodocyclization of tetraaryl[3]cumulenes proceeds even under solvent-free conditions in the presence of an iodine source to give the corresponding benzofulvenes by using a ball milling system.

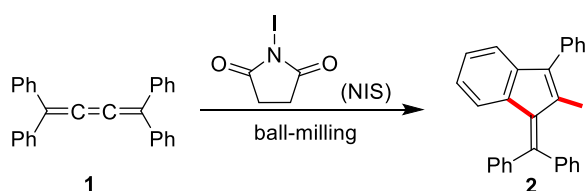
Keyword : Benzofulvenes; Cumulenes; Iodocyclization; Mechanochemistry

当研究室では、*N*-ヨードスクシンイミド (NIS) を用いたテトラアリール[3]クムレンのヨード環化反応が室温条件下、ニトロメタンを溶媒として用いることで効率良く進行し、対応するベンゾフルベン誘導体を与えることを報告している¹⁾。今回、ボールミル粉碎装置を用いることで、ヨウ素源存在下、無溶媒条件においてもテトラアリール[3]クムレンのヨード環化反応が進行し、対応するベンゾフルベン誘導体を効率良く与えることを見出した。

10 mL ステンレス製ジャーに、0.3 mmol のテトラフェニル[3]クムレン (**1**)、1.2 当量の NIS 及び 15 mm Φ のステンレス製ボール 2 個を入れ、ボールミル粉碎装置を使用し、20 Hz で 30 分間反応させたところ、ベンゾフルベン (**2**) が収率 35 % で得られた (**Entry 1**)。振動数を検討したところ 25 Hz が最適であった (**Entry 2**)。NIS の当量数を検討した結果、NIS を 2.2 当量用いた時に収率 71 % で **2** が得られた (**Entry 5**)。

本発表では、メカノケミストリーを用いた種々置換基を有するテトラアリール[3]クムレン類のヨード環化反応の結果を併せて報告する。

Table 1. Iodocyclization of tetraphenyl[3]cumulene (**1**)



entry	ν (Hz)	NIS (X)	yield ^a (%)
1	20	1.2	35
2	25	1.2	41
3	30	1.2	36
4	25	2.2	71
5	25	3.3	61

a) Determined by ¹H NMR analysis of the reaction mixture using an internal standard.

1) F. Yagishita, *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 235-238