

非対称フルオレノンの二量化における反応プロセスの検討

(龍大理工) ○田口雄太・岩澤哲郎

Relevant Analysis to Selective Dimerization of Fluorenones for Synthesis of Dibenzo[*g,p*]chrysenes (Ryukoku University) ○Yuta Taguchi, Tetsuo Iwasawa

Dibenzo[*g,p*]chrysenes (DBC) are known as one of the most attractive functional organic materials. Recently our group reported construction of skeletal DBCs through dimerization of 9-fluorenones. The method features metal-free, and three-step protocol: Actually, we readily prepare unsubstituted DBC in 500 grams without unpleasant side-production of isomers. On the other hand, the scope and limitation of the protocol are not well-studied. Herein we present the dimerization of unsymmetrically structural 9-fluorenones, focusing basic research for understanding the reaction process and the following rearrangement (**Figure 1**). We anticipated the optimization of the process greatly contributes to the selective synthesis of varied DBCs.

Keywords : Dibenzo[*g,p*]chrysenes; Spiroketones; Selective synthesis; Wagner-Meerwein rearrangement; Functional organic materials

ジベンゾ[*g,p*]クリセン (DBC) は特徴的な物理化学的性質を持った比較的小さな縮環分子であるが、簡便な合成法が確立されているとは言い難い。当研究室では、フルオレノンの二量化を契機とした DBC の構築方法を報告し、DBC が持つ固有の反応性について研究を進めてきた¹⁾。本法は高価な金属や試薬を用いないため、安く大量かつ高品質に DBC 骨格を構築できる。一方、基質の適用範囲や反応条件の改善については、詳しい研究が皆無である。今回我々は、非対称構造の 9-フルオレノン体を原料に用い、二量化における生成物 (スピロケトン) の選択性とそれに続く DBC 合成を行い、本スキームの生産性向上に資する知見の収集に臨んだ (**Figure 1**)²⁾。その結果、反応性や選択性を決定的に向上させる幾つかの反応条件を見出すことができた。

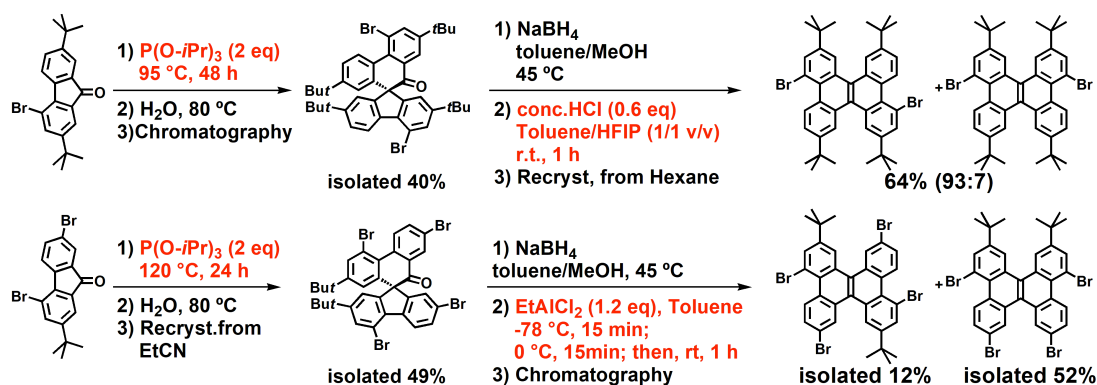


Figure 1. Dimerization of structurally unsymmetric 9-fluorenones for synthesis of DBCs.

- 1) N. Yoshida, S. Kamiguchi, K. Sakao, R. Akasaka, Y. Fujii, T. Maruyama, T. Iwasawa, *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 152033.
- 2) Y. Fujii, Y. Taguchi, S. Tokai, Y. Matsumoto, N. Yoshida, T. Iwasawa, *Tetrahedron* **2021**, *95*, 132353.