



シリカゲル環化法によるマルチハロベンゾ[b]チオフェン類の合成と 各種反応における位置選択性の評価

Silica gel assisted synthesis of multihalo-benzo[b]thiophenes and regioselectivity in various reactions

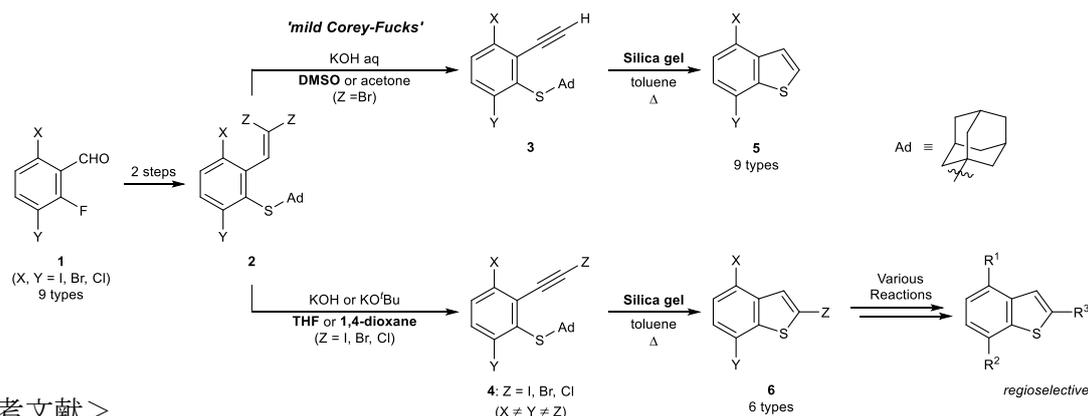
三上 進一、田中 弘毅、岸 大貴、吉田 周平、岩井 一馬、豊田 耕三（東北大院理）

【序】分子内に複数の異なるハロゲン置換基を有するマルチハロベンゾ[b]チオフェンは、各種反応における反応性の違いから、位置選択的に置換基導入が可能なビルディングブロックになり得る。特に、2-位、4-位および7-位に置換基を有するトリハロベンゾ[b]チオフェンは、炭素-ハロゲンの各結合がほぼ直交するという特徴のために、擬 T 字型の分子足場としての利用が期待される。

当研究室では、室温で液体であり強い悪臭を有するなどハンドリングに難のある *t*-BuSH に代えて、室温で固体であり微香性の 1-アダマンタンチオール(AdSH)を硫黄源として用いた、マルチハロベンゾ[b]チオフェン類の合成を以前から検討してきた。今回は、穏やかな Corey-Fucks 反応条件を探索し、興味深い結果を得たので報告する。

【結果】原料 **1** に対する AdSNa を用いた芳香族求核置換反応と続く Ramirez 反応によって得られた *gem*-ジブromoアルケン **2** に対して、文献 **1** を参考に塩基として炭酸セシウムを用いて DMSO 中 115°C で 24 時間加熱攪拌を行ったところ、**3** が中程度の収率でのみ得られた。しかしながら、塩基として強塩基である水酸化カリウム-水系を用いて DMSO 中室温で攪拌を行ったところ、ハロアルキン **4** を経由して **3** が定量的に得られるということが分かった。アセトンを経由して用いた場合にも同様に末端アルキン類が得られた。溶媒を THF や 1,4-ジオキサンに替えた場合は、中間体 **4** が定量的に得られるということも明らかとなった。

さらに本研究では、**3** および **4** に対して、シリカゲルを環化剤として用いた温和な条件で進行する安価な環化反応を見出した。これら手法を組み合わせた合成ルートにより、種々のマルチハロベンゾ[b]チオフェン **5, 6** を良好な 4 段階収率で合成・単離できることを確かめた²⁾。また、鈴木-宮浦クロスカップリング反応、菌頭カップリング反応、*n*-BuLi を用いたハロゲン-メタル交換反応におけるマルチハロ体の位置選択性に関する知見を得たため、合わせて報告する³⁾。



<参考文献>

- 1) M. Zhao, C. Kuang, Q. Yang, X. Cheng, *Tetrahedron Lett.*, **2011**, 52, 992.
- 2) S. Mikami, H. Tanaka, H. Kishi, S. Yoshida, K. Toyota, *Heterocycles*, **2018**, 96, 1529.
- 3) K. Toyota, H. Mutoh, H. Kishi, S. Mikami, H. Tanaka, S. Yoshida, D. Naganuma, *Heterocycles*, **2019**, 98, 1355.

発表者紹介

氏名 三上 進一 (みかみ しんいち)
所属 東北大学大学院 理学研究科 化学専攻
学年 博士後期課程 2 年
研究室 学際基盤化学研究室

