

ビスクロ[3.3.0]オクタン-1,4-ジオンを鍵中間体とするピリジン縮環ペンタレンの合成

(京大院工¹・京大 iCeMS²) ○柴谷 拓輝¹・磯貝 涼介¹・深澤 愛子²

Synthesis of Pyridine-Fused Pentalenes Using Bicyclo[3.3.0]octane-1,4-dione as a Key Intermediate (¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, ²WPI-iCeMS, Kyoto University) ○Hiroki Shibatani,¹ Ryosuke Isogai,¹ Aiko Fukazawa²

The degree of antiaromaticity of heteroarene-fused pentalenes is significantly affected by the type and position of the fused rings. While the effect of five-membered-ring heteroarenes like thiophene on antiaromatic character of pentalenes have been studied, that of 6-membered heteroarenes remain unexplored due to synthetic challenges. We aimed to synthesize pyridine-fused pentalenes using the corresponding saturated bicyclic compound as a key precursor. Pyridine-containing tetracyclic precursor **3** was synthesized in two steps from **1**. During the investigation of the elimination reaction of **3** to synthesize pyridine-fused pentalene, amino-substituted pentalene derivative **4** was unexpectedly obtained. X-ray crystallography revealed a predominant contribution from a zwitterionic resonance structure **4'**. The effects of the amino group and the fused pyridine rings on the antiaromatic character will also be discussed.

Keywords : conjugation; nitrogen-containing compound; antiaromaticity; pentalene; pyridine

複素芳香環を縮環部位にもつペンタレンの反芳香族性は、環の種類や縮環位置により著しく影響を受けることが知られている。これまでに、チオフェンなどの5員環複素芳香環をもつ誘導体が盛んに研究されてきたが、その合成法の欠如に起因して、ピリジンなどの6員環複素芳香環の導入がペンタレンの反芳香族性に及ぼす効果は未解明である。このような背景のもと今回我々は、脂環式化合物を鍵中間体に用いたアプローチに注目し、ピリジン縮環ペンタレンの合成法の確立に取り組んだ。

ビスクロ[3.3.0]オクタン-1,4-ジオン **1** から既報にしたがって4環式骨格をもつ **2** を合成したのち、**2** のベンジル位を NBS で臭素化することで **3** を収率 88% で得た。**3** の脱離反応によるピリジン縮環ペンタレンの合成を検討する過程で、アミノ基をもつペンタレン **4** が得られることを予期せず見出した。X線結晶構造解析の結果、**4** は双性イオン型の共鳴構造 **4'** の寄与を強くもつことがわかった。本発表では **4** の物性や電子構造をもとに縮環部位とアミノ基が反芳香族性に及ぼす効果について述べる。

