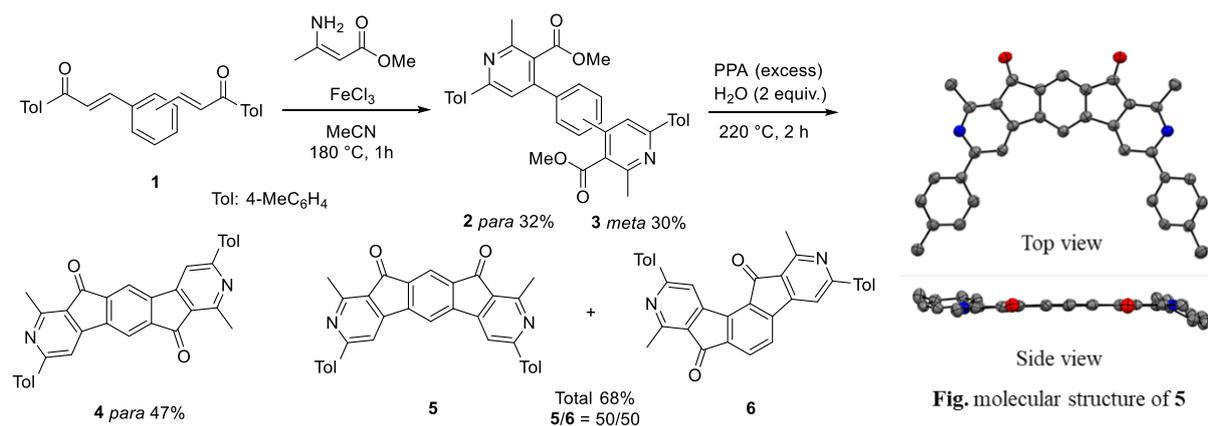


当研究室では、塩化鉄存在下でエナミノエステルとエノンとを縮合することにより多置換ニコチン酸エステルを1段階で合成することに成功している¹⁾。また隣接位にフェニル基を導入しておけば、エステル官能基との間で分子内 Friedel-Crafts アシル化が進行しアザフルオレノン骨格を構築することも可能である²⁾。三環性のアザフルオレノンは、求核性や配位性を示す環窒素を利用した物性制御ができる可能性が高く、新規な機能性材料への応用が期待されている。本研究ではアザフルオレノンの π 共役系の拡張と更なる電子受容性の向上を目的とし、ベンゼン環を共有するビスエノン **1** に対して、本法を応用することで五環性へと拡張した2つのアザフルオレノン骨格を含有する化合物の合成を検討した。

ビスエノン **1** とエナミノエステルを縮合することによりビスニコチン酸エステル **2** を得た後、水を添加したポリリン酸中で加熱したところ分子内 Friedel-Crafts アシル化が進行し、目的とする五環性化合物 **4** を47%の収率で得た。しかしながら、**4** は対称性が高く分子間相互作用が強いために溶解性が極めて低く、精製やそれに続く分析が困難であった。

そこでこの問題を解決するために、対称性が低下するように分子設計を行った。実際に、イソフタルアルデヒド由来のビスエノンを基質に用いたところ、ビスニコチン酸エステル **3** の収率は **2** と同程度であったが、続く閉環反応は効率よく進行し、五環性化合物の収率は68%まで向上した。本反応では2種類の異性体 **5** と **6** が50/50の比率で生成したものの、いずれの生成物も高い溶解性を示した。また、クロロホルム/ジエチルエーテル系による再結晶が可能であり、**5** の構造をx線構造解析により確認することにも成功した。その結果、分子全体にわたり高い平面性を有していることが明らかとなった (Figure)。



文献

- 1) *Chem. Comm.* **2017**, 53, 2390.
- 2) *Synthesis.* **2019**, 51, 2007.