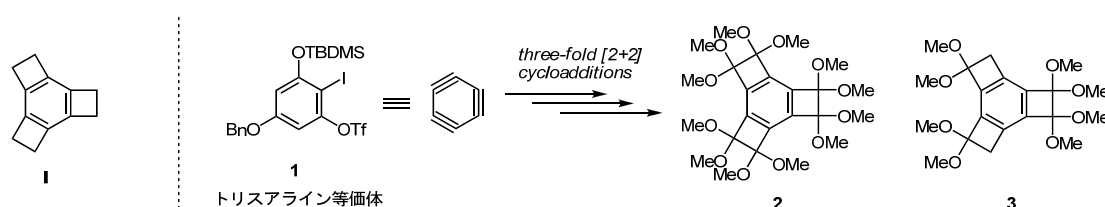


2010年度 修士論文要旨

## 多官能性トリシクロブタベンゼンの合成に関する研究

関西学院大学大学院理工学研究科  
化学専攻 羽村研究室 緒方 康英

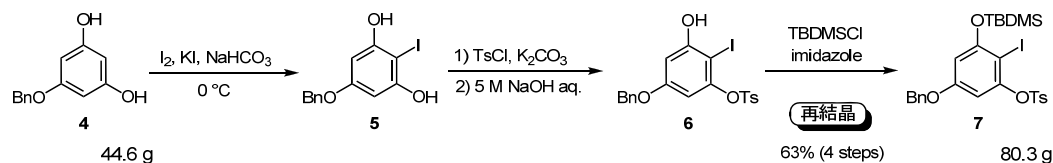
トリシクロブタベンゼン **1** は、ベンゼン環に三つの四員環が縮環した高ひずみ構造を有し、それに由来する興味深い物性や反応性を秘めている。しかし、その一般的な合成法は乏しく、特に四員環上に置換基を持つ誘導体の合成法はほとんどなかった。これに対して先に我々は、ベンザインとケテンシリルアセタールの[2+2]環付加反応を繰り返し用いるアプローチにより、四員環上が高度に酸素官能基化されたトリシクロブタベンゼン（例えば、**2** および **3**）が効率良く合成できることを見出している。



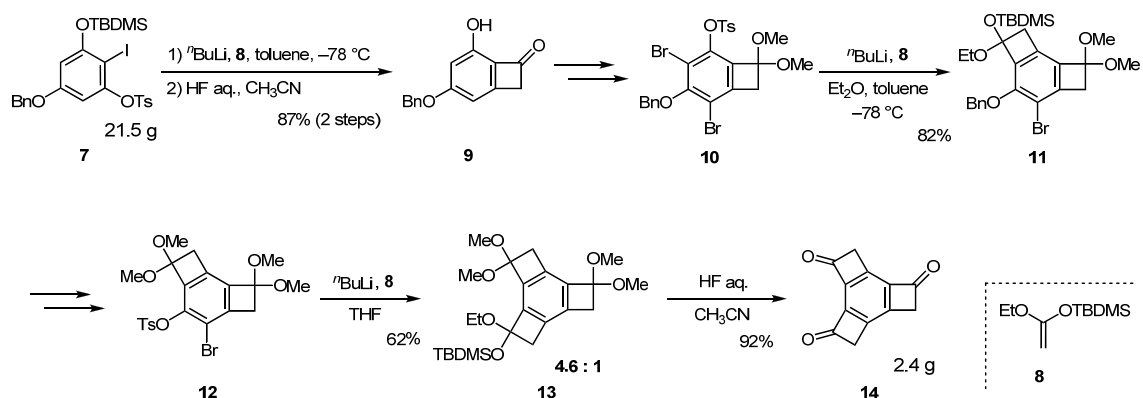
しかし、この合成法では、出発物質となるトリスアライン等価体 **1** の合成において、シリカゲルによる精製を複数回要すること、高価な反応剤を大量に用いることから、大量合成の点で問題があった。そこで、本修士研究では、トリスアライン等価体の改良合成に基づくトリシクロブタベンゼンの大量合成法の確立および、四員環上への官能基の導入による多官能性誘導体の合成について検討した。

## 1. トリシクロブタベンゼンの大量合成に向けたトリスアライン等価体の改良合成

上述の問題を改善するために、新たなトリスアライン等価体として、脱離基をトリフラートからトシラートに代えた化合物 **7** を設定し、その合成を試みたところ、シリカゲルによる精製を必要としない、簡便な大量合成法を確立することができた。

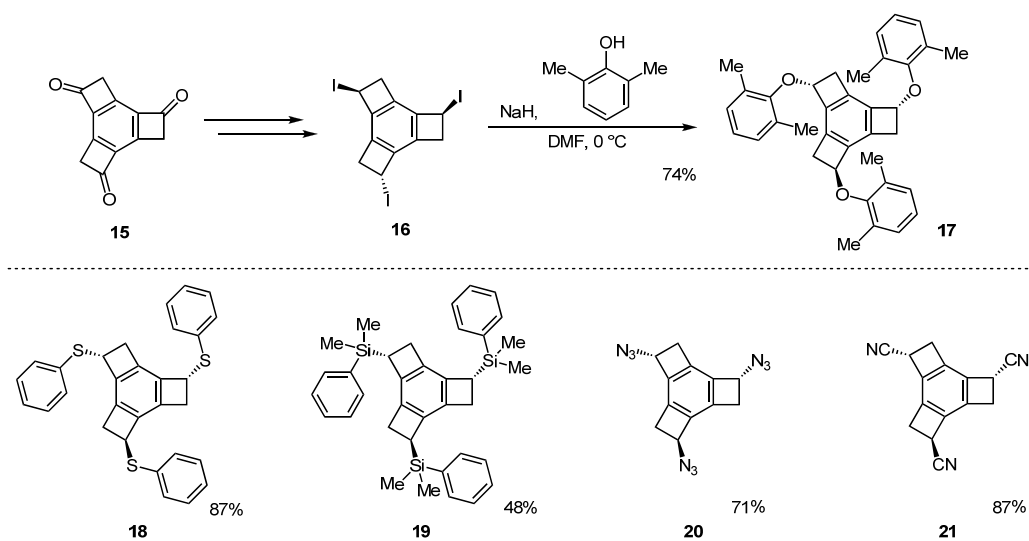


さらに、このトリスアライン等価体 **7** を用いて、トリシクロブタベンゼンの合成を試みた結果、酸素官能基性トリシクロブタベンゼンを大量に供給する道が開けた。



## 2. 四員環上の置換反応を利用した多官能性トリシクロブタベンゼンの合成

次に、酸素官能基性トリシクロブタベンゼンの四員環上の酸素官能基を足掛かりとした官能基の導入を検討した。すなわち、トリケトン **15** より誘導したトリヨウ化物 **16** に対して各種求核剤を作用させると、 $S_N2$  反応がきれいに進行し、四員環上に様々な官能基を導入することができた。



さらに、 $S_N1$  反応による官能基の導入も可能であることが分った。すなわち、トリケトン **15** への求核付加反応によって得られるトリオール **22** に、求核剤の存在下で  $BF_3 \cdot Et_2O$  を作用させると、 $S_N1$  反応が収率良く進行した。

