

かご型シロキサンを前駆体とする大環状ジシラビシクロアルカンの合成

(東京都立大院都市環境) ○池田 悠人・稲垣 佑亮・瀬高 渉

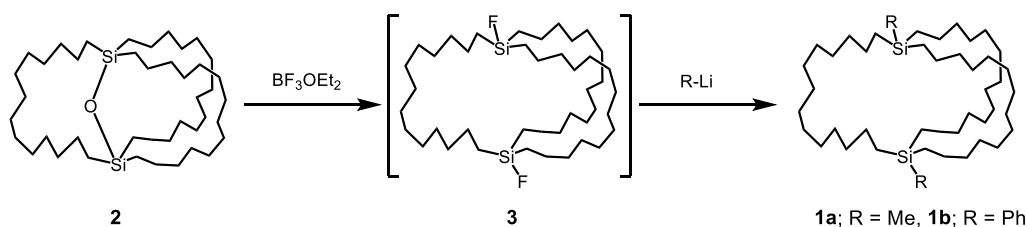
Synthesis of Macrocyclic Disilabicycloalkanes from Caged Siloxanes (*Graduate School of Urban Environmental Science, Tokyo Metropolitan University University*) ○Yuto Ikeda, Yusuke Inagaki, Wataru Setaka

Huge bicycloalkanes would show unique isomerization by inversion of the bridgehead atoms, that could not observe in bicycloalkanes with short chains. So far, bicycloalkanes constituted by group-14 atoms of which chains has less than ten carbons, have been synthesized.¹⁾ In this study, we developed facile synthesis of disilabicyclo[14.14.14]alkane **1** from caged siloxane **2** as a precursor. Reaction of **2** with $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ at 50 °C, followed by addition of methyllithium gave desired compound **1a** in 63% yield. Similarly, diphenyl derivative **1b** was synthesized in 72% yield, and the structure of *out,out*-**1b** was identified by single crystal X-ray structural analysis. Isomers of these bicycloalkanes were observed by NMR spectroscopy and their isomerization will be discussed.

Keywords : Bicycloalkane, Caged Compounds, Organosilicon Compounds, NMR Observation, Isomerization

架橋元素数が多い巨大構造のビシクロアルカンは、橋頭位の配向の違いによる異性体やそれらの異性化など小分子には困難である特異な構造化学が一部解明されている。14 族元素のみで構成されるビシクロアルカンの実験研究は内外で研究されているが、¹⁾ 架橋元素数が 10 までの化合物の報告例に限られている^{1a)}。今回、架橋炭素数が 14 であるジシラ[14.14.14]ビシクロアルカン **1** の簡便な合成方法を開発し、その構造化学を考察した。

かご型シロキサン **2** に対して $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を 50 °C で反応させた後、メチルリチウムを加え室温で反応させることで、**1a** を収率 63% で合成した。また同様に、フェニル置換体 **1b** を収率 72% で合成した。これらには、橋頭位置置換基の配向が異なる異性体が存在することを NMR で確認した。このうち、*out,out*-**1b** について、単結晶 X 線構造解析により構造を明らかにした。



1) a) H. Kurata, N. Rikitake, A. Okumura, and M. Oda, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1018-1019; b) W. Setaka, N. Hamada, C. Kabuto, and M. Kira, *Chem. Commun.* **2005**, 4666-4668; c) W. Setaka, N. Hamada, M. Kira, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 626-627.