

ルイス酸触媒を用いた分子内求電子置換反応によるテトラヒドロフルオレン合成

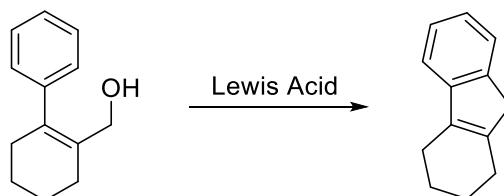
(高知大農林海洋科学¹・高知大院総合²) ○浅野 真守¹・小平 恒靖¹・金野 大助^{1,2}
 Tetrahydrofluorene Synthesis by Lewis Acid-Catalyzed Intramolecular Electrophilic Substitution Reactions ¹*Faculty of Agriculture and Marine Science, Kochi University,*
²*Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Kochi University)* ○Mamoru Asano,¹
 Kosei Kobira,¹ Daisuke Kaneno^{1,2}

We have attempted to synthesise tetrahydrofluorenes by intramolecular cyclisation of (2-phenylcyclohexen-1-yl) methanol derivatives bearing a (Z)-cinnamyl alcohol moiety. When simple (Z)-cinnamyl alcohol was used as a model compound for the substrate and iron(III) chloride or aluminium chloride was used as a Lewis acid catalyst, the desired cyclisation compound, indene, was not obtained. On the other hand, when titanium (IV) chloride was used as a Lewis acid catalyst, the reaction proceeded, but the product appeared to be an indene polymer rather than the target compound indene. To prevent polymerisation, tetrahydrobiphenyl derivatives were therefore used as substrates in this reaction.

Keywords : *Intramolecular Electrophilic Substitution; Indene Derivatives; Lewis Acid Catalyst; Intramolecular Cyclization Reaction*

テトラヒドロフルオレン骨格は有機天然物や医薬品などの生理活性物質に見受けられ、ナザロフ反応を用いた環化反応や、フルオレンの一方のベンゼン環部位を Birch 還元によって水素化する方法など、様々な合成法が開発されている。一方、(2-phenylcyclohexen-1-yl) methanol 誘導体にルイス酸として TiCl_4 を作用させると、Friedel-Crafts 型の分子内求電子置換反応が起こり、テトラヒドロフルオレン誘導体を生成することがわかっている¹⁾。そこで本研究ではこの反応について、反応適用条件などを検討し、より簡便で有効なテトラヒドロフルオレン合成法の確立を目的とした。

はじめに、(2-phenylcyclohexen-1-yl) methanol の部分構造である (Z)-シンナミルアルコールをモデル化合物として用い、 TiCl_4 を作用させて環化反応を試みたところ、目的としたインデンではなく、インデンが重合化したと思われる物質のみが得られた。そこで ethyl benzoylacetate を出発物質として (2-phenylcyclohexen-1-yl) methanol の合成を行い、同様の反応でテトラヒドロフルオレンの合成を検討した。



1) S. Kiyooka, S. Matsumoto, S. Umezu, R. Fujiyama, D. Kaneno, *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 1651.