

スマネンジオン誘導体の合成

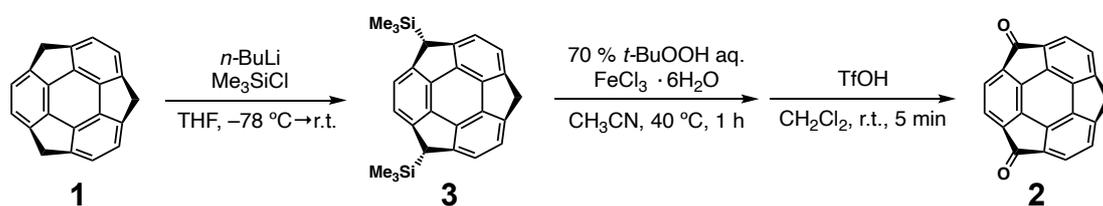
(阪大院工¹・阪大 ICS-OTRI²) ○杉村 和磨¹・西本 真生¹・岩佐 克彰¹・植竹 裕太^{1,2}・焼山 佑美^{1,2}・櫻井 英博^{1,2}

Synthesis of sumanenedione derivatives (¹Grad. Sch. Eng., Osaka Univ., ²ICS-OTRI, Osaka Univ.) ○Kazuma Sugimura,¹ Maiki Nishimoto,¹ Katsuaki Iwasa,¹ Yuta Uetake,^{1,2} Yumi Yakiyama,^{1,2} Hidehiro Sakurai^{1,2}

The oxidation of the peripheral benzylic carbons of sumanene **1** by ruthenium chloride readily proceeds to give sumanenemoneone and sumanenetrione. However, the synthesis of sumanenedione **2** was not achieved by this method because of the high reactivity of the residual benzylic carbon ($\text{pK}_a'(\text{THF})=30.9(\mathbf{1})$, $\text{pK}_a'(\text{THF})=20.2(\mathbf{2})$, calculated). Since dianion of sumanene **1**²⁻ is selectively generated through the stepwise deprotonation by BuLi, we studied to convert from **1**²⁻ to **2**. First, bis(trimethylsilyl)sumanene **3** was prepared, then various oxidation conditions were screened. We found that combination of FeCl₃ and *t*-BuOOH in CH₃CN, selectively oxidize the silylated benzylic positions, followed by the treatment with TfOH to give **2**.

Keywords: sumanene; selective oxidation; trimethylsilyl group; curved π conjugated molecule

曲面 π 共役化合物スマネン **1** における、塩化ルテニウムを用いたベンジル位酸化反応では、モノ及びトリケトン体であるスマネンモノオン、スマネントリオンを与える一方、ジケトン体スマネンジオン **2** は、残るベンジル位の酸性度が大きく ($\text{pK}_a'(\text{THF})=30.9(\mathbf{1})$, $\text{pK}_a'(\text{THF})=20.2(\mathbf{2})$, 計算値)、速やかにトリオンへの酸化が進行するため、合成は達成されていなかった¹⁾。**2** ではその反応性の高さを逆手に取ることで、**1** では進行しない穏やかな条件でのベンジル位修飾など特異な反応性が期待される。塩基の等量制御によりスマネンのジアニオン体 **1**²⁻ が選択的に生成することを利用すれば、**2** を選択的に合成できると考えた。はじめに **1**²⁻ をビストリメチルシリル体 **3** に誘導した。続く酸化反応条件を検討したところ、塩化鉄存在下過酸による酸化がシリル化されたベンジル位において選択的に進行することを見出し、続く強酸での処理により、目的のスマネンジオン **2** を選択的に得ることに成功した。



1) T. Amaya, M. Hifumi, M. Okada, Y. Shimizu, T. Moriuchi, K. Segawa, Y. Ando, T. Hirao, *J.*

Org. Chem. **2011**, *76*, 8049.