

分子内に3つのプロペラン構造を含む新規5環性カゴ状炭素骨格の合成

(北大院総化¹・北大院理²) ○海岸 秀次¹・今井 隆史¹・鈴木 孝洋²・谷野 圭持²
 Synthesis of a Novel Pentacyclic Caged Carbon Skeleton Containing Three Propellane Structures (¹Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, ²Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University) ○Syuji Kaigan,¹ Takafumi Imai,¹ Takahiro Suzuki,² Keiji Tanino²

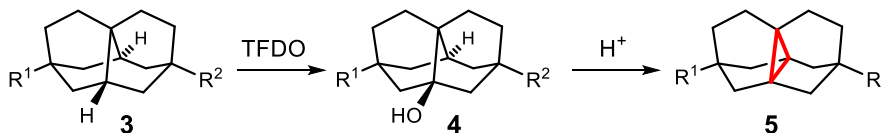
Properane is a group of compounds that contain a carbon skeleton in which one C-C bond is shared by three carbon rings. In this study, we have achieved the synthesis of a pentacyclic compound that contains a [3.3.1]propellane and two [4.4.1]propellane structures in its molecule. The cyclopropane ring, consisting of the C-C bond of the axis of these propellane structures, is further shared by six carbon rings forming an unprecedented ring structure.

Keywords : Caged hydrocarbons; Diels-Alder reaction; Propellane; Cyclopropane; Non-classical carbocation

プロペランは1つのC-C結合を3つの炭素環で共有する炭素骨格をもつ化合物のことである。当初は構造化学的な興味から研究対象となっていたが、現在では様々な分野へと展開している。例えば、[1.1.1]プロペランはベンゼン等価体導入のためのユニットとして利用されている。¹⁾

これまでに我々は独自に見出した新規炭化水素ジバレラン(**1**)の合成に成功している。²⁾ このジバレランの橋頭位間の結合生成によりシクロプロパン環ができれば、分子内に[3.3.1]プロペランと2つの[4.4.1]プロペラン構造を内包する5環性カゴ状炭素骨格**2**ができるのではないかと考えた。この構造は、シクロプロパン環のすべてのC-C結合がそれぞれのプロペラン構造の軸となっており、シクロプロパン環が6つの炭素環に共有されている前例のないものである。

種々の条件検討の結果、ジバレラン誘導体**3**の橋頭位のTFDO (Methyl(trifluoromethyl)dioxirane) 酸化によりアルコール**4**としたのち、酸処理することで目的のシクロプロパン化体**5**を得ることに成功した。**5**の構造は各種NMRおよびMSにより確認しているが、現在は、結晶性誘導体への変換とそのX線結晶構造解析を検討している。



1) Gianatassio, R.; Lopchuk, J. M.; Wang, J.; Pan, C-M.; Malins, L. R.; Prieto, L.; Brandt, T. A.; Collins, M. R.; Gallego, G. M.; Sach, N. W.; Spangler, J. E.; Zhu, H.; Baran, P. S. *Science*, **2016**, 351, 241–246.

2) Suzuki, T.; Okuyama, H.; Takano, A.; Suzuki, S.; Shimizu, I.; Kobayashi, S. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 2803–2808.