

ヘキサヒドロシラフェナレン周辺環部への官能基導入

(静岡大理) ○小林 傑・坂本 健吉

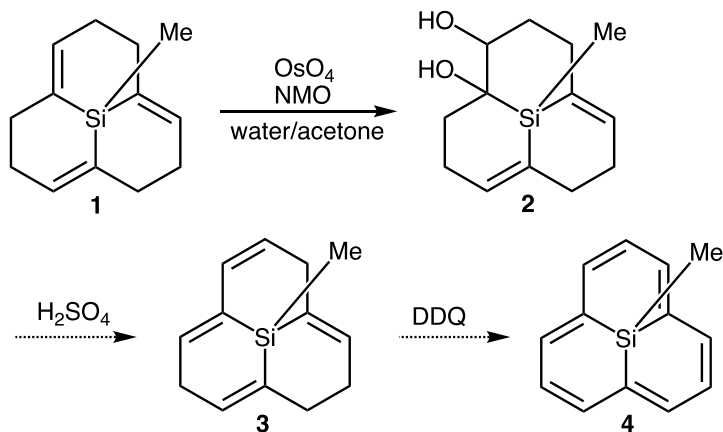
Functionalization of the Peripheral Ring of Hexahydrosilaphenalene (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Shizuoka University*) ○Suguru Kobayashi, Kenkichi Sakamoto

Recently, we have synthesized hexahydrosilaphenalene **1**, having a silicon atom at the center of the fused tricyclic molecular framework. In this study, we have succeeded in introducing two hydroxy groups into a double bond site of **1** using a catalytic amount of osmium tetroxide in the presence of N-methylmorpholine N-oxide (NMO) in a water/acetone solution. The resulting diol **2** was characterized by ^1H - and ^{13}C -NMR. Dehydration by sulfuric acid to give **3** and dehydrogenation by DDQ (dicyanodichloroquinone) to give **4** will be discussed.

Keywords : Organosilicon Chemistry; Osmium Tetroxide; Antiaromatic Compound; Silaphenalene

先に、我々は縮合三環式骨格の中心にケイ素を有する新規化合物ヘキサヒドロシラフェナレン **1** の合成を行い、その物性や反応性を検討している。予備的な検討から、**1** の周辺環を酸化して全てを共役二重結合にしたシラフェナレン **4** の合成にも成功した。この化合物は環状 12π 電子系の反芳香族性を有し、NMR において炭素環に結合した水素は顕著な高磁場シフトを、またケイ素上の置換基上の水素は低磁場シフトを示すことが分かっている。しかし、**4** を選択的かつ高収率で得ることには成功していなかった。

今回、ヘキサヒドロシラフェナレン **1** の二重結合部位にオスmium酸化を用いてヒドロキシ基の導入を行った。すなわち、水/アセトン混合溶媒中、室温で **1** に対し触媒量の四酸化オスmiumおよび再酸化剤であるN-メチルモルホリン N-オキシド (NMO) を作用させたところ、ジオール **2** が得ら



れた。**2** の同定は ^1H - および ^{13}C -NMR、および質量スペクトルにより行った。 ^1H -NMR (CDCl_3 , δ) においては、2 種類のアルケニル水素が 6.06 および 6.32 に観測されており、またヒドロキシ基のジェミナル位水素が 1 種類 δ 3.78 に観測された。また、 ^{13}C -NMR では 2 種類のヒドロキシ基が置換した炭素が 67.7 および 76.0 に観測されている。発表では硫酸などを用いた脱水反応による **3** の合成、さらに DDQ (ジシアノジクロロキノン) による脱水素化反応による **4** の合成についても述べる。