

# 28H-pm01

双環型シクロブタンからスピロ型シクロプロパンを与える異常転位反応  
高須 清誠<sup>1</sup>, ○永本 祐樹<sup>1</sup>, 竹本 佳司<sup>1</sup>(<sup>1</sup>京大院薬)

【目的】三もしくは四員環を有する化合物は、環ひずみに由来する興味深い反応性を示す。転位反応では、一般的に小員環はひずみのより小さな環に環拡大することが知られている。例えば、シクロプロピルメタノールは酸存在化、カルボカチオンを経由してシクロブタンに環拡大する。今回我々は、この分子ひずみをうまく利用すれば、一般的な転位反応とは逆にシクロブタンからの環縮小転位によりシクロプロパンを合成できると考えた。即ち、シクロブタン環上に新たに環構造を導入し分子全体に大きなひずみを持たせれば、このひずみの解消を駆動力としてシクロプロパンに転位することが期待される。

【結果】触媒的 [2+2] 環化反応により立体選択的に合成したシクロブタンから、種々の変換によりシクロブタノール **1** を合成した。**1** に対して 2,6-ルチジン を溶媒とし塩化メタンスルホニルと反応させたところ、目的の転位反応が進行しスピロ型シクロプロパン **2** が高収率かつ単一の立体異性体として得られた。また、分子全体の歪みや転位後のカルボカチオンの安定性の異なる様々な基質について同様の反応を行った。そしてそれらの反応性の違いに基づいて、反応機構について考察した。

