

## 卒業論文要旨

### ニトロ基の転位反応を鍵段階とする多置換フェノールの合成

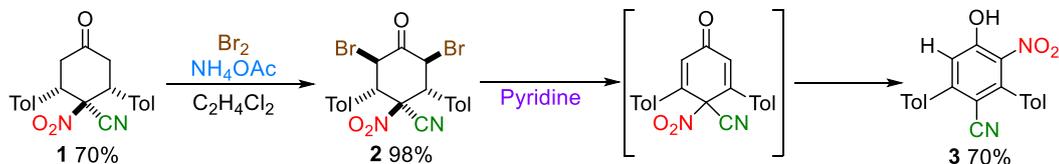
1250232 谷口 玄汰

### Synthesis of Polysubstituted Phenols via Nitro-Rearrangement

Genta Taniguchi

シクロヘキサジエノン $\alpha,\alpha'$ 位はフェノールの互変異性体であり、4位に2つの官能基を導入すれば、芳香族化が推進力となり4位の置換基が転位すると考えた。本手法を利用すれば、通常ほとんど起こらないニトロ基の転位も可能になり、他法では合成が困難な非対称な多置換フェノールの合成が可能になる。

まず、アセトンとアルデヒドの交差 Aldol 縮合により調製したジベンザルアセトンに、当研究室で開発したシアノニトロメチル化剤を作用させることによりシクロヘキサノン **1** を得た。次いで酢酸アンモニウム $\alpha,\alpha'$ 位の共存下で臭素を作用させることにより  $\alpha,\alpha'$ -ジブロモ化体 **2** に変換した後、ピリジンで処理したところ、多置換フェノール **3** を得ることに成功した。本法では、中間生成物を単離せずにワンポットで行なうことも可能であり、収率を損なうことなく、フェノール誘導体を得た。また、原料のアルデヒドや C1 ニトロ化剤を替えるだけでニトロフェノール骨格の修飾が容易であることも明らかにした。



Scheme 1. 1,3-rearrangement of nitro groups in the  $\text{Br}_2/\text{NH}_4\text{OAc}$  & pyridine