

N-イソシアニドを用いたコバルト触媒による炭素原子挿入型シクロプロパン化反応

(阪大院工¹・阪大 ICS-OTRI²) ○井町 和哉¹・藤本 隼斗^{1,2}・鳶巣 守^{1,2}

Cobalt-Catalyzed Cyclopropanation Using *N*-Isocyanides with Single Carbon Atom Doping

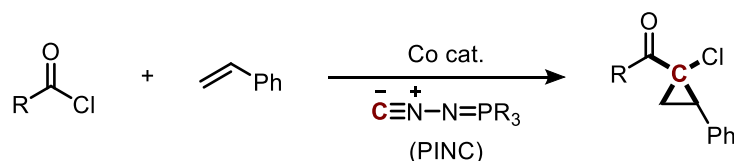
(¹*Graduate School of Engineering, Osaka University.*, ²*ICS-OTRI, Osaka University.*)

○Kazuya Imachi,¹ Hayato Fujimoto,^{1,2} Mamoru Tobisu^{1,2}

Although several reactions of naked atomic carbons generated by physical or chemical methods have been reported, their short lifetimes severely limit their use for practical synthetic purposes. We have previously reported the synthesis of γ -lactam derivatives by an atomic carbon transfer from *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) to α,β -unsaturated amides. We have also reported a rhodium-catalyzed C–H insertion reaction employing (*N*-isocyanoimino)phosphorane (PINC) as an atomic carbon equivalent. We report herein a cobalt-catalyzed reaction of PINC with acyl chlorides and styrenes results in the formation of cyclopropanes through a single carbon atom doping strategy.

Keywords : Cobalt Catalyst; Isocyanide; Acyl Chloride; Styrene; Single Carbon Atom Doping

これまで、一炭素増炭反応に用いる試薬が数多く開発されてきたが¹⁾、最も単純な C1 源である原子状炭素は、有機合成の観点からはほとんど検討されていない。物理的手法により発生した原子状炭素の反応²⁾や、不安定前駆体から原子状炭素を化学的に遊離させて反応させる例³⁾はあるが、原子状炭素の不安定性から実用的な合成展開には限界があった。最近われわれは、*N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) を原子状炭素等価体として用いる α,β -不飽和アミドから γ -ラクタム誘導体への変換反応を報告した⁴⁾。また、*N*-イソシアノイミノホスホラン (PINC) を原子状炭素等価体として用いたロジウム触媒による分子内 C–H 挿入反応の例も報告している⁵⁾。今回、コバルト触媒下で PINC と酸塩化物を反応させた後に、スチレンを加えることで、酸塩化物とスチレンに炭素原子が一つ挿入したシクロプロパン生成物が得られることを見出した。



1) Review: Castoldi, L.; Monticelli, S.; Senatore, R.; Ielo, L.; Pace, V. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 6692.

2) For example: Armstrong, B. M.; Zheng, F.; Shevlin, P. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6007.

3) For example: Shevlin, P. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1379.

4) (a) Kamitani, M.; Nakayasu, B.; Fujimoto, H.; Yasui, K.; Kodama, T.; Tobisu, M. *Science* **2023**, 379, 484. (b) Fujimoto, H.; Nakayasu, B.; Tobisu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 19518.

5) Fujimoto, H.; Nishioka, T.; Imachi, K.; Nishimura, R.; Tobisu, M. *ChemRxiv* **2024**, preprint DOI : 10.26434/chemrxiv-2024-666II