

ニトリルオキシドとジアゾ化合物による複素環合成

(金沢大院自然科学) ○岩本 遼・菅 拓也・添田 貴宏・宇梶 裕

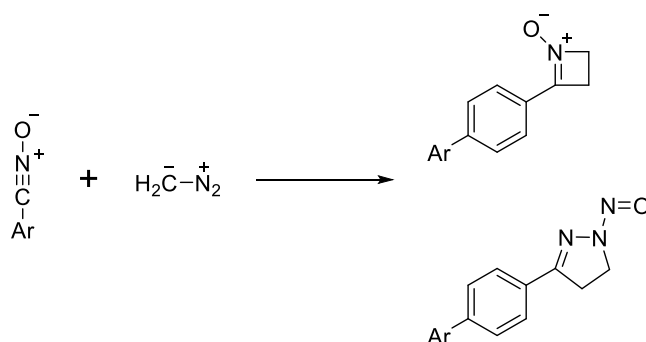
Synthesis of heterocycles by the reaction of nitrile oxides with diazo compound

(Kanazawa University, Graduate School of Natural Science and Technology) ○ Ryo Iwamoto, Takuya Suga, Takahiro Soeta, Yutaka Ukaji

Nitrile oxide is one of the 1,3-dipoles that undergo [3+2] cycloaddition with alkenes to yield 2-isoxazoline. In our laboratory, molecular transformations of 1,3-dipoles with carben-type reagents have been studied. By the reaction of nitrile oxides with diazomethane, the corresponding four-membered cyclic nitrones were obtained. In this reaction, the highly reactive azirine ring might be generated as an intermediate followed by second attack of diazomethane to produce 1,5-dipole equivalent. The successive ring closure by imine-nitrogen afforded four-membered cyclic nitrone. When a similar reaction was carried out with hydroxymoyl chloride, a precursor of nitrile oxide, a five-membered ring 2-pyrazoline containing three nitrogen atoms was obtained as the main product.

Keywords : diazomethane, nitrile oxide, 1,3-dipole, 4-membered nitrone

ニトリルオキシドは 1,3-双極子の一種であり、例えばアルケンとの[3+2]付加環化反応により、2-イソオキサゾリンの合成に利用されてきた。当研究室では、1,3-双極子とカルベン型反応剤による分子変換反応について検討を行っている。本研究では、ニトリルオキシドを出発原料とし、ジアゾメタンを反応させることで、4員環ニトロンの合成を達成した。この反応は、ニトリルオキシドを出発原料とし、ジアゾメタンを反応させることで、中間体として生成した反応性の高いアジリン環に対し、二分子目のジアゾメタンが反応して 1,5-双極子に相当する中間体が生成し、続いてイミン窒素による閉環により 4 員環ニトロンが生成したと考えられる。また、ニトリルオキシドの前駆体であるヒドロキシモイルクロリドを用いて同様の反応を行った場合、窒素原子を 3 つ含んだ 5 員環である 2-ピラゾリンが主生成物として得られた。なお、生成物の構造は X 線結晶構造解析により決定した。



Scheme 1. Synthesis of 4-membered cyclic nitrone by reaction of nitrile oxide with diazomethane