

ルイス酸活性化によるニトロソ化合物と硫黄イリドを用いた ニトロン合成：1,3-双極子付加環化反応への応用

(金沢大院自然科学)○前川 優弥、菅 拓也、添田 貴宏、宇梶 裕

Lewis acid-Promoted Nitron Formation from Nitroso Compounds and Sulfur Ylides:
Application to Sequential 1,3-Dipolar Cycloaddition

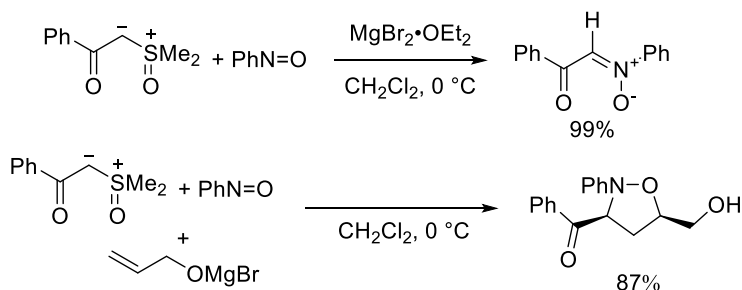
(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University)○Masaya
Maegawa, Takuya Suga, Takahiro Soeta, Yutaka Ukaji

Nitron is an important chemical species as a 1,3-dipole and usually prepared from carbonyl compound and hydroxylamine. On the other hand, the reaction between nitroso compounds and sulfur ylides was reported to give the corresponding nitrones under relatively high temperature conditions. In this study, we investigated activation of the above reaction by Lewis acid and magnesium salts were found to activate the reaction. Furthermore, by use of the magnesium salt of allyl alcohol, the successive 1,3-dipolar cycloaddition to ally alcohol moiety smoothly proceeded after the formation of the nitron.

Keywords: Lewis acid; Nitron; Sulfur ylide; 1,3-Dipolar cycloaddition

ニトロンは医薬品や天然物の合成中間体として用いられる有用な 1,3-双極子であり、アルケンと 1,3-双極子付加環化反応を起こすことによりヘテロ五員環が得られることが知られている。ニトロンは、一般にカルボニル化合物とヒドロキシルアミンの縮合反応により合成される。一方、ニトロソ化合物と硫黄イリドの反応により、反応系中でニトロンを生成し、アルケンとの反応によりイソオキサゾリジン生成する反応が報告されている¹⁾。しかし、この反応では加熱条件が必要である。本研究では、ルイス酸としてマグネシウム塩を用いることにより、上記のニトロン生成反応の活性化を達成した。

ベンゾイルスルホキシニウムイリドとニトロソベンゼンを臭化マグネシウム存在下で 0 °C で混合すると、目的のニトロンが 99% 収率で得られた。さらにアリルアルコールのマグネシウム塩を用いると、アリルアルコールとの 1,3-双極子付加環化までジアステレオ選択的に一挙に進行し、対応するイソオキサゾリジンが生成することも明らかになった。



1) P Zhai, W Gao, *Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 988.