

ヒ素カチオン種を利用したベンゾアルソール誘導体の合成

(阪大院工) ○岩本 洋樹・西村 和敏・安井 孝介・平野 康次

Synthesis of Benzoarsole Derivatives via Arsenic Cation (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Hiroki Iwamoto, Kazutoshi Nishimura, Kosuke Yasui, Koji Hirano

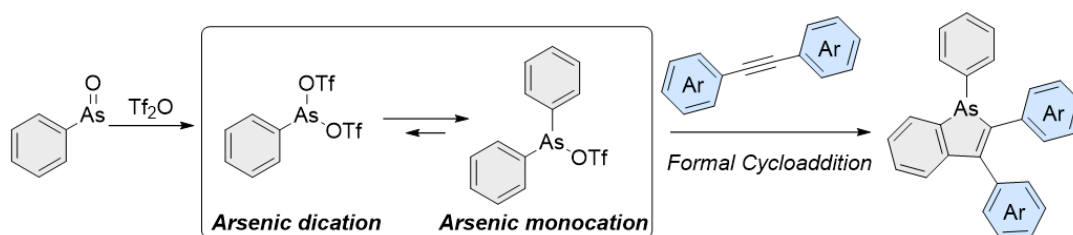
In recent years, conjugated arsenic compounds such as arsoles have received attention due to distinct functions from other heteroles. However, the starting materials used in their synthesis, dichloroarsenic compounds and arsenic hydrides, are highly toxic and volatile, making them difficult to handle in a laboratory. Thus, chemistry of arsole have been less explored compared to other heteroles. Accordingly, the development of their synthetic methods using less toxic and non-volatile arsenic compounds as the starting materials is highly important.

We have found that arsenic dication species are generated by Tf_2O and commercially available phenylarsine oxides, and that the corresponding benzoarsole derivatives can be synthesized via formal cycloaddition with alkynes. Additionally, the arsoles can also be converted to other ring skeletons by taking advantage of their lower aromaticity.

Keywords : Arsoles; C-As bond formation; Cations

近年、アルソールなどの共役系ヒ素化合物は、他のヘテロールとは異なる機能を有することが明らかになってきており、注目されている。しかし、それらの合成において用いられる原料であるジクロロヒ素化合物やヒ素水素化物の毒性・揮発性が高く、研究室での取り扱いが困難であり、他のヘテロール類に比べほとんど研究されていない。^{1,2}したがって、取り扱い容易なヒ素化合物を用いたアルソール誘導体の合成法の開発は重要な研究課題となっている。

本研究では、安定で低毒性かつ入手容易なフェニルアルシンオキシドと Tf_2O を利用するベンゾアルソール誘導体の新規合成法を見出した。反応系中で発生するヒ素ジカチオン種が不安定であり、対応するモノカチオン種へと不均化し、その後アルキンとの環化付加型の反応が進行した結果と考えられる。また、アルソールの低い芳香族性を利用し、環骨格の変換反応にも展開できる。³



- 1) a) J. A. Aeschlimann, N. D. Lees, N. P. McClelland, G. N. Nicklin, *J. Chem. Soc. Trans.* **1925**, 127, 66–69. b) H. Gottlieb-Billroth, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 482–486.
- 2) H. Imoto, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **2023**, 81, 1159–1167.
- 3) R. Szűcs, P.-A. Bouit, M. Hissler, *Struct Chem.* **2015**, 26, 1351–1357.