

アカデミックプログラム [A講演] | 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物：口頭A講演

📅 2025年3月26日(水) 13:00 ~ 15:40 🏢 [F]2304(第4学舎 2号館 [3階] 2304)

[[F]2304-1pm] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：井本 裕顕、金本 和也

◆ 日本語

13:00 ~ 13:10

[[F]2304-1pm-01]

アミノスルホキシニウムを脱離基とするジアステレオ発散的 Gabriel-Cromwell アジリジン合成
安井 孝介¹、○先森 大翔¹、平野 康次¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

13:10 ~ 13:20

[[F]2304-1pm-02]

o-ヨードアルキニルベンゼン、ヘキサメチルジシラチアン、イソシアニドのNi触媒 3 成分連結反応による新規含硫黄複素環合成

○西舩 駿¹、池田 玲央¹、石田 健人¹、荻原 陽平¹、坂井 教郎¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

13:20 ~ 13:30

[[F]2304-1pm-03]

ルイス塩基触媒による*N*-ジチオフタルイミドの活性化を介した非対称ジスルフィドの合成

○大野 響己¹、鷹見 優月¹、金本 和也¹、吉戒 直彦¹ (1. 東北大)

◆ 日本語

13:30 ~ 13:40

[[F]2304-1pm-04]

スルフィン酸エステルのプロモ基選択的チオ化反応の開発

○熊谷 幸子¹、吉田 優¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[[F]2304-1pm-05]

トリチルスルフィドの酸化によるスルフィン酸エステル合成法の開発

○眞田 莉花¹、熊谷 幸子¹、渡辺 あゆ¹、吉田 優¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

13:50 ~ 14:00

[[F]2304-1pm-06]

チオール等価体を用いたチオスルホナート合成法の開発

○山本 悠成¹、沼田 向陽¹、田端 慎也¹、吉田 優¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

14:00 ~ 14:10

[[F]2304-1pm-07]

新規チオキサンチリウム塩の合成と特性

○渡邊 悠月¹、長洞 記嘉¹ (1. 福岡大学)

14:10 ~ 14:20

休憩

◆ 日本語

14:20 ~ 14:30

[[F]2304-1pm-08]

セレノピリリウム塩の合成とルイス酸としての利用

○堀田 茉那¹、長洞 記嘉¹ (1. 福岡大学)

◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[[F]2304-1pm-09]

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

○岩本 洋樹¹、西村 和敏¹、安井 孝介¹、平野 康次¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

14:40 ~ 14:50

[[F]2304-1pm-10]

高配位ヒ素カチオン種の合成

○安達 大樹¹、大河内 千紘¹、安井 智紀¹、井本 裕顕¹、中 建介¹ (1. 京工繊大院工芸)

◆ 日本語

14:50 ~ 15:00

[[F]2304-1pm-11]

アルソール類および関連化合物の細胞毒性評価

○安井 智紀¹、大河内 千紘¹、井本 裕顕¹、中 建介¹ (1. 京工繊大院工芸)

◆ 日本語

15:00 ~ 15:10

[[F]2304-1pm-12]

トリアルキルホスフィンとイソシアニドの光触媒反応によるホスホニオイミンの合成

○櫻田 彩佳¹、増田 侑亮¹、澤村 正也^{1,2} (1. 北大理、2. WPI-ICReDD)

◆ 日本語

15:10 ~ 15:20

[[F]2304-1pm-13]

1,2-ジアリールエタンをリンカーとするビス(ジホスフェン)の合成と錯形成

○飯阪 智也¹、津留崎 陽大¹、神川 憲¹ (1. 大阪公立大学)

◆ 日本語

15:20 ~ 15:30

[[F]2304-1pm-14]

Pd触媒を用いた安定ジホスフィンのリン-リン結合直接活性化による末端アルキンへのリン官能基の位置・立体選択的導入

○可児 玲大¹、山本 結生¹ (1. 山梨大学)

◆ 日本語

15:30 ~ 15:40

[[F]2304-1pm-15]

ジチアアルソールのAs-S結合開裂と酸化によるジアルシンの新規合成法

○大河内 千紘¹、隅田 滉史¹、井本 裕顕¹、中 建介¹ (1. 京工繊大院工芸)

アミノスルホキソニウムを脱離基とするジアステレオ発散的 Gabriel-Cromwell アジリジン合成

(阪大院工¹・阪大工学部²) 安井 孝介¹・○先森 大翔²・平野 康次¹

Diastereodivergent Gabriel-Cromwell Aziridination Enabled by Aminosulfoxonium

(¹Graduate School of Engineering, The University of Osaka, ²School of Engineering, The University of Osaka) Kosuke Yasui,¹ ○Taiga Sakimori,² Koji Hirano,¹

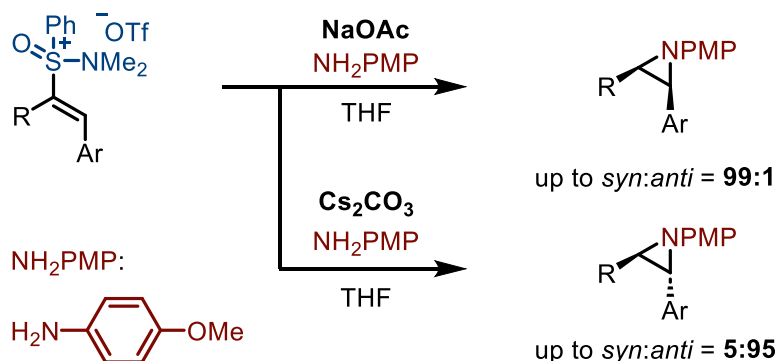
The Gabriel-Cromwell aziridine synthesis is the most classical method for synthesizing aziridines. Continuous efforts allow the use of various leaving groups in this transformation, including halogens and sulfonium. However, none of them exhibit diastereoselectivity.

Herein, we developed a diastereodivergent Gabriel-Cromwell aziridine synthesis using aminosulfoxonium as the leaving group. The key to realizing these reactions is the choice of the used base: Cs₂CO₃ provided the *anti* isomer, and NaOAc did the *syn* isomer, both with high diastereoselectivity.

Keywords : Sulfoximine; Gabriel-Cromwell reaction; Aziridine; C-S bond cleavage; Diastereodivergency

脱離基を有するアルケンとアミンを基質とする Gabriel-Cromwell アジリジン合成は最も古典的なアジリジンの合成法である¹⁾。脱離基にはハロゲンのみならず、近年ではカチオン性硫黄官能基であるスルホニウムも用いられるようになった²⁾。このように脱離基の種類が拡充されてきたものの、いずれの方法においてもジアステレオ選択性がほとんど発現しないことが課題であった。

今回我々はアミノスルホキソニウムを脱離基とすることで、用いる塩基に応じて、ジアステレオ発散的に Gabriel-Cromwell アジリジン合成が進行することを見出した。すなわち、用いる塩基が Cs₂CO₃ では *anti* 体、NaOAc では *syn* 体がそれぞれジアステレオ選択的に得られた。



1) Dequina, H. J.; Jones, C. L.; Schomaker, J. M. *Chem* **2023**, 9, 1658.

2) (a) Review: Kim, M.; Targos, K.; Holst, D. E. ; Wang, D. J. ; Wickens, Z. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202314904. (b) Liu, M.-S.; Du, H.-W.; Cui, J.-F.; Shu, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e20220992.

o-ヨードアルキニルベンゼン、ヘキサメチルジシラチアン、イソシアニドの Ni 触媒 3 成分連結反応による新規含硫黄複素環合成

(東理大創域理工) ○西舩 駿・池田 玲央・石田 健人・荻原 陽平・坂井 教郎
 Synthesis of novel sulfur-containing heterocycles via Ni-catalyzed three-component coupling reaction of *o*-iodoalkynylbenzene, hexamethyldisilathiane, and isocyanide (*Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Shun Nishitai, Reo Ikeda, Kento Ishida, Yohei Ogiwara, Norio Sakai

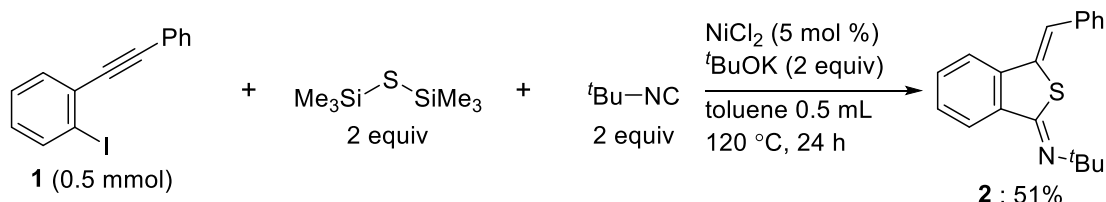
The development of synthetic methods for sulfur-containing heterocyclic compounds is an important issue. We previously reported the synthesis of benzo[*b*]thiophenes from *o*-iodoalkynylbenzene and hexamethyldisilathiane using a copper catalyst. In this study, we investigated the synthesis of novel sulfur-containing heterocycles by three-component coupling reaction of *o*-iodoalkynylbenzene, hexamethyldisilathiane, and isocyanide. As a result, we found that the desired three-component coupling reaction proceeded efficiently with a nickel catalyst, yielding the novel sulfur-containing heterocyclic compounds in good yields.

A specific reaction example is described below. The reaction of *o*-iodoalkynylbenzene **1**, hexamethyldisilathiane, and *tert*-butylisocyanide in toluene in the presence of nickel chloride (II) catalyst and potassium *tert*-butoxide at 120°C for 24 hours afforded the novel sulfur-containing heterocycle **2** in 51% yield.

Keywords : Hexamethyldisilathiane; Isocyanide; 5-*exo-dig* cyclization; three-component coupling reaction

含硫黄複素環化合物の合成法の開発は重要な課題である。我々は以前に、銅触媒による *o*-ヨードアルキニルベンゼンとヘキサメチルジシラチアンからのベンゾ[*b*]チオフェンの合成反応を報告している。¹⁾今回我々は、*o*-ヨードアルキニルベンゼン、ヘキサメチルジシラチアン、イソシアニドを用いた 3 成分連結反応による新規含硫黄複素環合成について検討した。その結果、Ni 触媒を用いることで、目的の 3 成分連結反応が進行し、新規含硫黄複素環化合物を収率良く与えることを見出した。

具体的な反応例を以下に記す。トルエン溶媒中、*o*-ヨードアルキニルベンゼン **1**、ヘキサメチルジシラチアン、*tert*-ブチルイソシアニドに対し、触媒量の塩化ニッケル (II) とカリウム *tert*-ブトキシドを加え、120°C、24 時間反応させたところ、新規含硫黄複素環化合物 **2** が 51% の収率で得られた。



1) Nakajima, T.; Takeuchi, R.; Oomori, K.; Ishida, K.; Ogiwara, Y.; Sakai, N. *Synthesis* **2023**, 55, 779–785.

ルイス塩基触媒による *N*-ジチオフタルイミドの活性化を介した非対称ジスルフィドの合成

(東北大薬・東北大院薬) ○大野 響己・鷹見 優月・金本 和也・吉戒 直彦

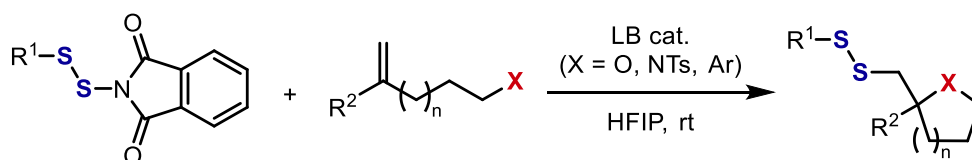
Synthesis of Unsymmetrical Disulfides via Catalytic Lewis Base Activation of *N*-Dithiophthalimides (Faculty of Pharmaceutical Sciences and Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University) ○Hibiki Ohno, Yuzuki Takami, Kazuya Kanemoto, Naohiko Yoshikai

Disulfide compounds are highly valuable in the fields of medicinal chemistry and linker chemistry. Despite their wide applications, the selective synthesis of unsymmetrical disulfides remains a challenging task, necessitating the development of broadly applicable synthetic methods. In this context, we have demonstrated the utility of *N*-dithiophthalimides as electrophilic disulfurating reagents. These reagents enable substitution with anionic nucleophiles or relatively weak nucleophiles in the presence of Lewis acid catalyst, providing new approaches for unsymmetrical disulfide synthesis.¹⁾ Herein, we report a novel activation mode for these reagents using a Lewis base catalyst, facilitating dithiocyclization of nucleophile-tethered olefins. The combination of *N*-dithiophthalimide and chalcogen-based Lewis base catalyst in HFIP promotes the cyclization of olefins bearing heteroatom- or carbon-based internal nucleophiles, affording disulfide-substituted heterocyclic and carbocyclic compounds in moderate to good yields.

Keywords : Disulfide; Lewis Base Catalyst; Dithiocyclization; *N*-Dithiophthalimide

ジスルフィド化合物は、創薬科学やリンカー化学などの幅広い分野において非常に有用な化合物群である。しかし、非対称ジスルフィドの選択的な合成は依然として容易ではなく、汎用性の高い合成手法の開発が求められている。このような背景から我々は、求電子的ジスルフィド化剤としての *N*-ジチオフタルイミドの利用法を開拓している。同反応剤はアニオン性の求核剤や、ルイス酸存在下で比較的弱い求核剤による置換を介して、様々な非対称ジスルフィド化合物を与える。¹⁾

今回我々は、Lewis 塩基触媒による同反応剤の活性化を介した、オレフィンの分子内ジチオ官能基化反応を報告する。すなわち、分子内にヘテロ原子または炭素求核部位をもつオレフィンに対して、HFIP 溶媒中、*N*-ジチオフタルイミドとカルコゲン型 Lewis 塩基触媒を作用させると、ジチオ環化反応が円滑に進行し、ジスルフィド置換されたヘテロ環および炭素環化合物を良好な収率で与える。発表では、本反応の最適化、適用範囲、推定反応機構、および生成物の応用について述べる。



- 1) (a) H. Asanuma, K. Kanemoto, T. Watanabe, S.-i. Fukuzawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, 62, e202219156. (b) H. Asanuma, K. Kanemoto, *Org. Lett.* **2024**, 26, 438. (c) M. Iwata, Y. Takami, H. Asanuma, K. Hosono, H. Ohno, N. Yoshikai, K. Kanemoto, *Chem. Sci.* (DOI: 10.1039/D4SC07187E).

スルフィン酸エステルのブロモ基選択的チオ化反応の開発

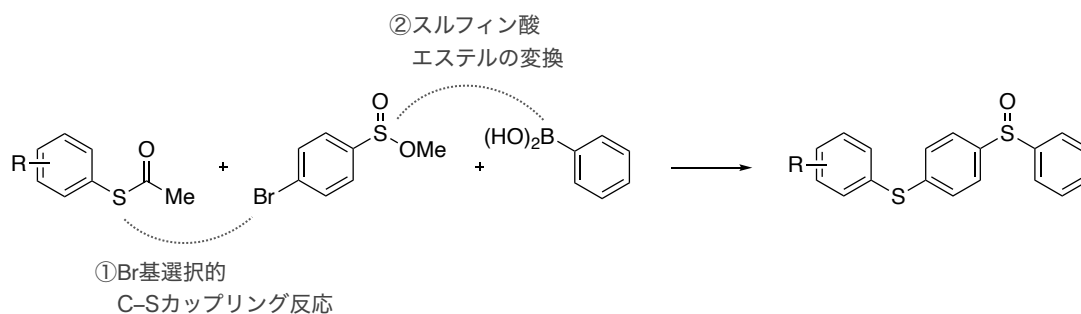
(東理大院先進工) ○熊谷幸子・吉田優

Bromo-selective Thiolation of Sulfinic Acid Esters (*Tokyo University of Science*) ○Yukiko Kumagai, Suguru Yoshida

Sulfoxides are of great significance in broad research fields such as pharmaceutical sciences and synthetic chemistry. Despite the importance of sulfoxides, it is not always easy to synthesize functionalized sulfoxides through the oxidation of sulfides without producing sulfones. We succeeded in the oxidation-free synthesis of sulfoxides with thio groups through Br-selective coupling and subsequent reaction of sulfinic acid esters.

Keywords : Sulfinic acid ester; Coupling reaction; Pd-catalyzed reaction; Sulfoxide

スルホキシドは、生物活性化合物や有機合成中間体として有用な化合物群である。しかし、一般的な合成法は、対応するスルフィドの酸化を経る手法であり、過酸などを用いる反応条件から基質適用範囲が狭い。さらに、過剰酸化によるスルホンの副生や位置選択的な酸化が課題であり、スルフィドからスルホキシドへの選択的酸化は難しく、酸化を経ない新たなスルホキシド合成法が求められている。これに対し、今回我々は、Br 基を持つスルフィン酸エステルとチオエステルのカップリング反応を開発し、引き続くスルフィン酸エステル部位での変換を組み合わせることで、チオ基をもつスルホキシド合成に成功した。具体的には、パラ位に Br 基を有するスルフィン酸エステルに対して、パラジウム触媒存在下、様々なチオエステルとのカップリング反応ののち、スルフィン酸エステル部位とボロン酸とのカップリング反応など¹⁻³⁾を経由することで、スルホキシドを位置選択的に合成できることを明らかにした。



- 1) K. K. Andersen, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 3, 93.
- 2) M. Suzuki, K. Kanemoto, Y. Nakamura, T. Hosoya, S. Yoshida, *Org. Lett.* **2021**, 23, 3793.
- 3) A. Kobayashi, T. Matsuzawa, T. Hosoya, S. Yoshida, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 5429.

トリチルスルフィドの酸化によるスルフィン酸エステル合成法の開発

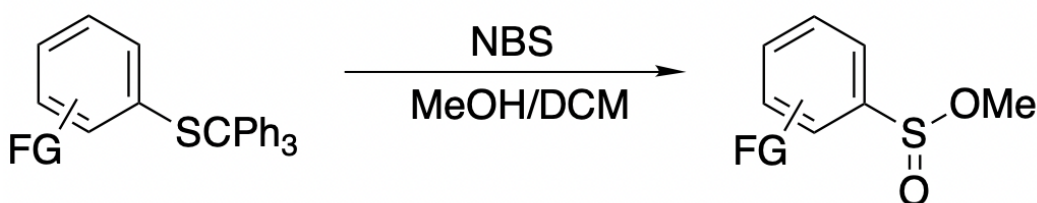
(東理大先進工) ○眞田 莉花・熊谷 幸子・渡辺 あゆ・吉田 優

Facile Synthesis of Sulfinate Esters via Direct Oxidation of Tritylsulfides (*Tokyo University of Science*) ○Rika Sanada, Yukiko Kumagai, Ayu Watanabe, Suguru Yoshida

Sulfinate esters are useful intermediates for synthesizing sulfur-containing compounds. However, it is not easy to prepare diverse sulfinate esters due to the limited pathways for the synthesis. Herein, we disclose that sulfinate esters can be synthesized by the treatment of tritylsulfides with *N*-bromosuccinimide (NBS) in methanol and dichloromethane.

Keywords : *Trityl sulfide; Sulfinate esters; sulfur; Oxidation; Organosulfur compounds*

スルフィン酸エステルは含硫黄化合物合成における合成中間体として有用であり¹⁻⁴⁾、従来、その合成にはチオールを直接酸化する方法が用いられてきた。しかし、原料のチオールはその悪臭や安定性の低さのため扱いにくいことが課題であり、スルフィン酸エステルの合成は容易ではない。これに対して、今回私たちは、安定で悪臭のないトリチルスルフィドがスルフィン酸エステル合成の原料として役立つことを明らかにした。具体的には、メタノール中、様々な置換基を有するトリチルスルフィドに対して *N*-ブロモスクシンイミド(NBS)を作用させることで多彩な置換基を保持したスルフィン酸エステルを合成できることを明らかにした。多彩な置換形式のスルフィン酸エステルをトリチルスルフィドから 1 工程で効率よく合成できることから、生物活性化合物などの合成に本手法が役立つと期待される。



- 1) A. Kobayashi, T. Matsuzawa, T. Hosoya, S. Yoshida, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 5429.
- 2) M. Suzuki, K. Kanemoto, Y. Nakamura, T. Hosoya, S. Yoshida, *Org. Lett.* **2021**, 23, 3793.
- 3) Y. Kumagai, A. Kobayashi, K. Nakamura, S. Yoshida, *Chem. Commun.* **2024**, 60, 1611.
- 4) K. Nakamura, M. Suzuki, S. Yoshida, *Org. Lett.* **2024**, 26, 9676.

チオール等価体を用いたチオスルホナート合成法の開発

(東京理科大学) ○山本悠成・沼田向陽・田端慎也・吉田優

Facile Synthesis of Thiosulfonates from Thiol Equivalents (*Tokyo University of Science*)

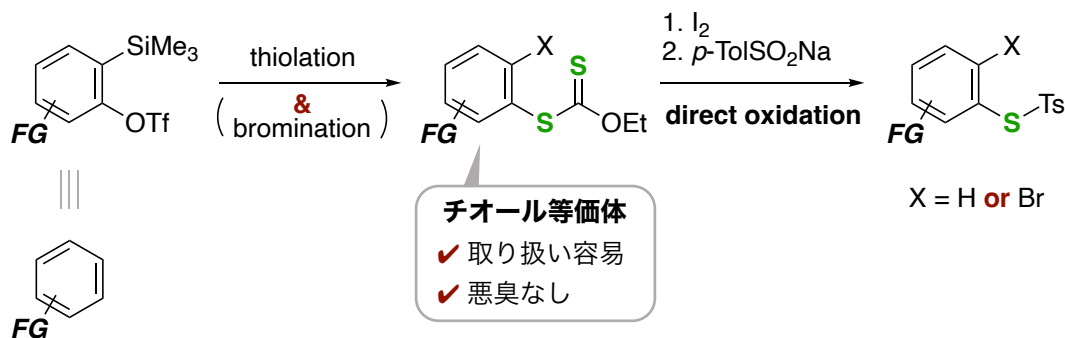
○Yusei Yamamoto, Koyo Numata, Shinya Tabata, Suguru Yoshida

Recently, we have developed a range of transformations of organosulfur substituents enabling us to synthesize diverse organosulfur compounds. Herein, we developed new methods for the synthesis of thiosulfonates by the direct oxidation of aryl xanthates as a sulfur surrogate in the presence of iodine.

Keywords : Thiosulfonates; Disulfides; Thiol; Xanthate; Aryne

チオールの酸化反応は、広範な含硫黄化合物を合成する代表的な手法である。しかし、チオールには悪臭を伴うことや、空气中で容易に酸化され得る性質から、様々な含硫黄化合物への変換が困難となっている。

これに対して、最近私たちは、アライン中間体にチオ基を導入し、チオール等価体を簡便合成できることを明らかにした¹⁾。本研究では、硫黄源として、取り扱いの容易なキサントゲン酸アリールをチオール等価体として用い、ヨウ素で酸化することで、広範なチオスルホナートを合成できることを見出した。具体的には、アラインを用いて合成したキサントゲン酸アリールに対して、ヨウ素とパラスルフィン酸ナトリウムを反応させることで、チオールを経ることなく、一挙にチオスルホナートを合成できる手法の開発に成功した。本反応で合成できた幅広いチオスルホナートを用いて、様々な含硫黄化合物への変換が可能になると期待される。



1) S. Tabata, S. Yoshida, *Org. Lett.* **2024**, 36, 3816.

新規チオキサンチリウム塩の合成と特性

(福岡大理) ○渡邊 悠月・長洞 記嘉

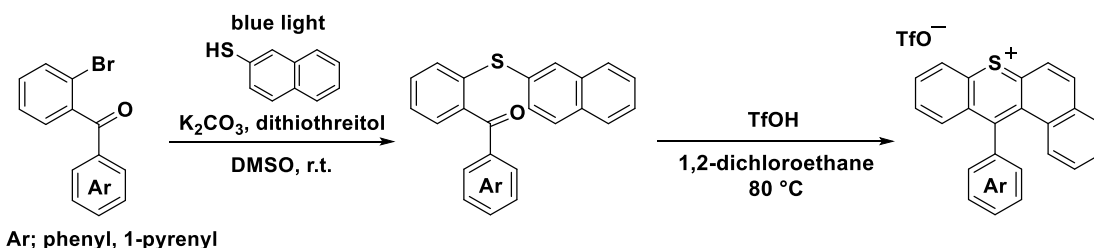
Synthesis of New Thioxanthylum Salts and Their Properties (*Faculty of Science, Fukuoka University*) ○Yuzuki Watanabe, Noriyoshi Nagahora

Synthesis and characterization of new thioxanthylum salts was carried out. Cyclization reactions of the corresponding diarylthioether precursors bearing a benzoyl group were investigated. When trifluoromethanesulfonic acid was used, the desired thioxanthylum salts were obtained. Molecular structures of these thioxanthylum salts were determined by their NMR and mass spectroscopy. The electronic structures of these new thioxanthylum salts were examined by NMR and UV-vis spectroscopy in conjunction with DFT calculations.

Keywords : Thioxanthylum salt; Lewis acid; UV-vis absorption spectroscopy; Electronic structure

キサンチリウム骨格を有する化合物は色素や蛍光材料に用いられており、広く研究されている。一方、その硫黄誘導体であるチオキサンチリウム塩に関する研究は進展が遅れている。近年、演者らはホルミル基を有するジアリールチオエーテルにルイス酸もしくはブレンステッド酸を作用させることで、チオキサンチリウム塩類の効率的な合成法を開発した¹⁾。しかしこの反応では、チオキサンチリウム塩の9位には水素原子以外の官能基を導入することは困難であった。本研究では、9位にアリール基を導入するため、近接位にベンゾイル基をもつチオエーテル前駆体の合成と環化反応によるキサンチリウム塩の合成を検討した。

文献²⁾を参考に、アリールチオール化合物とブロモベンゾフェノン類とのカップリング反応を行い、近接位にベンゾイル基を有するジアリールチオエーテル類を合成した。続いてブレンステッド酸を用いた環化反応を検討し、新規なチオキサンチリウム塩を得た。合成したチオキサンチリウム塩の分子構造は、NMR および質量分析により決定した。合成した新規なアリール基を有するチオキサンチリウム塩の電子構造を明らかにするために、紫外可視吸収スペクトルで解析したところ、有するアリール基により異なる電子構造を示すことが明らかになった。さらに、それらの分子軌道計算の結果も併せて報告する。



1) N. Nagahora *et al.*, *Org. Lett.* **2020**, 22, 6192–6196.

2) G. M. Miyake *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 13616–13619.

セレノピリリウム塩の合成とルイス酸としての利用

(福岡大理) ○堀田 茉那・長洞 記嘉

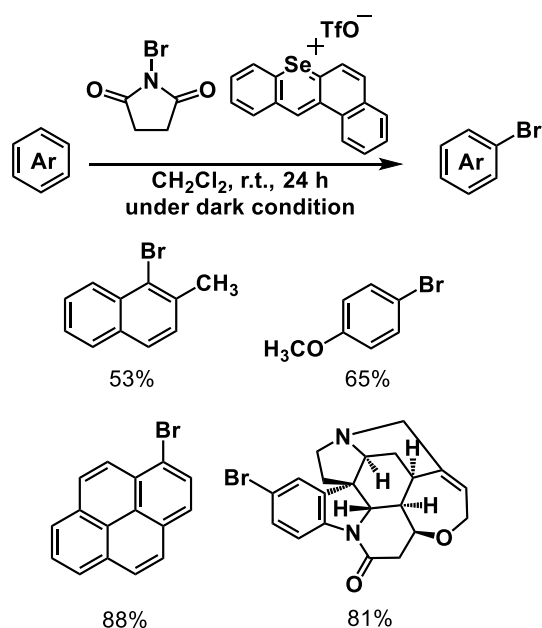
Synthesis of Selenopyrylium Salts and Application as Lewis Acids (*Faculty of Science, Fukuoka University*) ○Mana Hotta, Noriyoshi Nagahora

Synthesis and characterization of selenopyrylium salts was carried out. Cyclization reactions of the corresponding selenoether precursors were investigated. When trifluoromethanesulfonic acid was used as a Brønsted acid or trimethylsilyl trifluoromethanesulfonate was used as a Lewis acid, the desired selenopyrylium salts were obtained in good yields. We performed electrophilic bromination of aromatic molecules catalyzed by the selenopyrylium salts. It was found that the selenopyrylium salt could act as a Lewis acid catalyst to facilitate bromination of a series of aromatic compounds. We also performed the reactions using aromatic aldehydes catalyzed by the selenopyrylium salt.

Keywords : Selenopyrylium salt; Lewis acid; Organocatalyst; Bromination

酸塩基複合塩触媒や不斉ブレンステッド酸触媒など有機分子触媒は精力的に研究されており、近年ではセレンニウム塩やトロピリウム塩などのカチオン性の有機化学種が有機ルイス酸としてはたらくことが報告された^{1,2)}。本研究では、新規セレノピリリウム塩の合成を行い、有機カチオンであるセレノピリリウム塩が有機ルイス酸触媒としてはたらくか調査した。

文献³⁾を参考にホルミル基を有するジアリールセレンエーテルの合成を行った後、ルイス酸もしくはブレンステッド酸を作用させセレノピリリウム塩を安定な粉末として得た。次に、合成したセレノピリリウム塩を触媒量用いた2-メチルナフタレンの臭素化反応を行った。室温で24時間反応させたところ1-ブロモ2-メチルナフタレンを収率53%で得た。同様にアニソールやピレン、アルカロイド類の臭素化も検討し、温和な条件で対応するモノ臭素化体を得た。これらの結果よりセレノピリリウム塩は有機ルイス酸としてはたらく、臭素化反応を促進していることが明らかになった。さらに、芳香族アルデヒドを用いたマンニッヒ反応やアセタール化反応でも同様に調査したので併せて報告する。



1) X. He, X. Wang, Y.-L. Tse, Z. Ke, Y.-Y. Yeung, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 12869–12873.

2) J. S. Mann, B. K. Mai, T. V. Hguyen, *ACS Catal.* **2023**, 13, 2696–2701.

3) H. Qiao, B. Sun, Q. Yu, Y. Huang, Y. Zhou, F. Zhang, *Org. Lett.* **2019**, 21, 6914–6918.

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

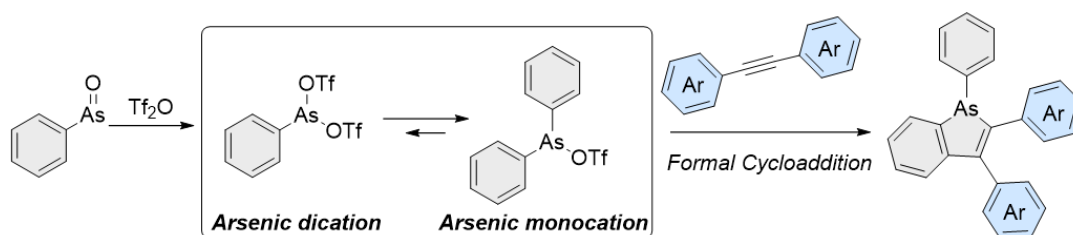
In recent years, conjugated arsenic compounds such as arsoles have received attention due to distinct functions from other heteroles. However, the starting materials used in their synthesis, dichloroarsenic compounds and arsenic hydrides, are highly toxic and volatile, making them difficult to handle 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.

高配位ヒ素カチオン種の合成

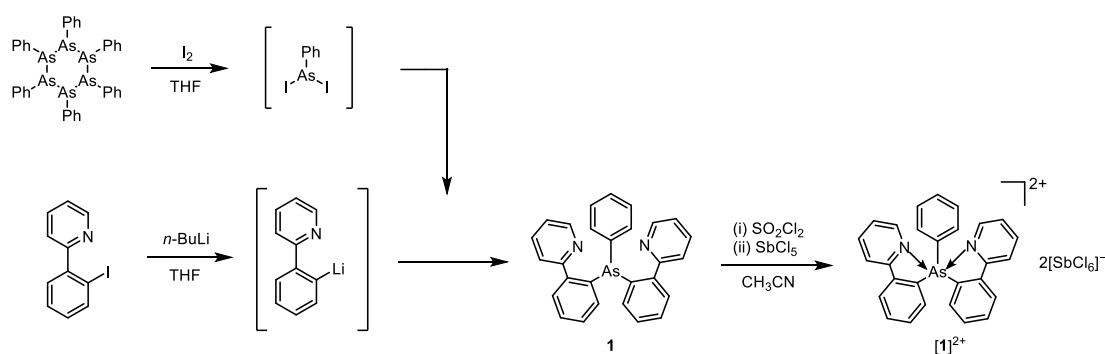
(京工繊大院工芸) ○安達大樹・大河内千紘・安井智紀・井本裕顕・中建介

Synthesis of highly coordinated arsenic cationic species (*Grad. Sch. Sci. Tech., Kyoto Inst. Tech.*) ○Taiki Adachi, Chihiro Okochi, Tomoki Yasui, Hiroaki Imoto, Kensuke Naka

Cationic species of main group elements have been actively studied because of their unique reactivity and structure. In order to stabilize unstable cationic species, it is effective to adopt a high coordination state by arranging electron donors on the peripheral substituents. Previously, our group reported a hexacoordinated arsenic dicationic species stabilized by the three 2-phenylpyridyl (ppy) groups, substituents with electron donor moieties, as ligands.¹⁾ However, this dicationic species was extremely stable, thus not reacting various kinds of Lewis bases. In this study, we synthesized an arsenic compound **1** with only two ppy ligands to increase reactivity and a highly coordinated arsenic dicationic species $[1]^{2+}$ by the formal removal of a lone pair on the central arsenic atom.

Keywords : High coordination; Arsenic; Cation; Intramolecular coordination

典型元素のカチオン種は特異な反応性や構造を示すことから盛んに研究されている。不安定なカチオン種を安定化するためには、周辺置換基に電子ドナーを配置することで高配位状態をとる手法が有効である。当研究室では、電子ドナー部位を持つ2-フェニルピリジル基(ppy)を配位子として3つ導入することで、分子内配位によって安定化された六配位ヒ素ジカチオン種を初めて合成することに成功した¹⁾。しかし、この化合物は非常に安定性が高く、種々のルイス塩基との反応は見られなかった。そこで本研究では、カチオン種としての反応性を高めるために、ppy配位子を2つだけ導入したヒ素化合物**1**を合成し、ヒ素上の孤立電子対を引き抜くことにより、高配位ヒ素ジカチオン種 $[1]^{2+}$ を合成した (Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of a highly coordinated arsenic-centered dication.

1) 安井智紀, 千代茜絵, 井本裕顕, 中建介, 有機典型元素化学討論会, P-02 (2023)

アルソール類および関連化合物の細胞毒性評価

(京工繊大院工芸¹⁾) ○安井智紀¹、大河内千紘¹、井本裕顕¹、中建介¹

Cytotoxicity evaluation of arsoles and related organoarsenic compounds (¹*Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology*) ○Tomoki Yasui,¹ Chihiro Okochi,¹ Hiroaki Imoto,¹ Kensuke Naka¹

Arsenic has a long history of being a poison, but its essential physiological role in humans is not clearly defined. While some of arsenic compounds generated in the environment from the inorganic forms of arsenic are not estimated very toxic to human, synthetic organoarsenic compounds are well known as chemical weapons to be used during the World War I. The toxicity of these compounds and their environmental degradation compounds have been exhaustively investigated. Due to the negative history, experimental study of organoarsenic chemistry had declined gradually until the end of the 20th century. In the last decade, our group developed the safe and practical synthetic methods for organoarsenic compounds to circumvent toxic and volatile arsenic precursors¹⁾. The innovative strategies have contributed to make As–C bond formation reactions more efficient and less hazardous and explored the field of functional organoarsenic chemistry. In this study, we investigated evaluated the *in vitro* cytotoxicity of functional organoarsenic compounds and compared that between the pnictogen-type π -conjugated heteroles.

Keywords : arsenic, Group 15, cytotoxicity

ヒ素は毒としての長い歴史を持つが、ヒトにおける本質的な生理学的役割は解明されていない。環境中で生成される有機ヒ素化合物の一部は、ヒトに対する毒性が低いとされているが、極めて毒性の高い有機ヒ素化合物は人為的に合成され化学兵器として使用された。このような負の歴史から、有機ヒ素化学の実験的研究は 20 世紀末まで徐々に衰退していった。この 10 年間、我々のグループは有毒かつ揮発性の前駆体を用いない、安全で実用的な有機ヒ素化合物の合成法を開発し、共役系ヒ素化合物などの様々な機能性有機ヒ素化合物を合成してきた¹⁾。しかしながら、“ヒ素”という元素に対する不安は拭えない。本研究では、種々の共役系ヒ素化合物の細胞毒性を調査した。さらに、他の 15 族元素を含んだ共役系化合物との比較を行った。

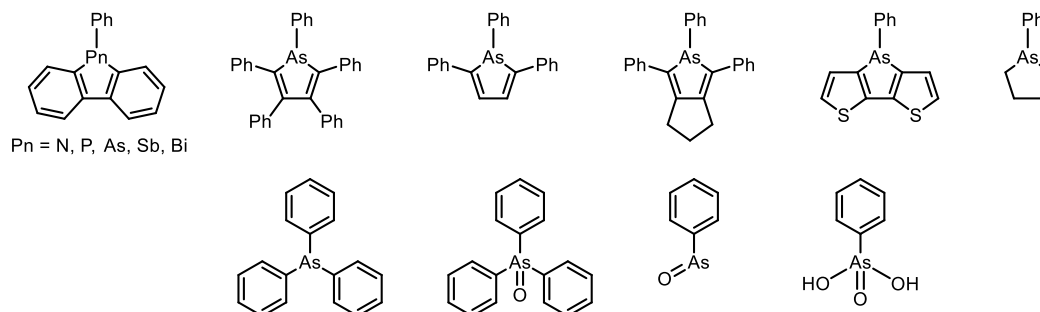


Figure 1. A series of the organoarsenic compounds of which cytotoxicity has been evaluated.

1) H. Imoto, K. Naka, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 1883–1894.

トリアルキルホスフィンとイソシアニドの光触媒反応によるホスホニオイミンの合成

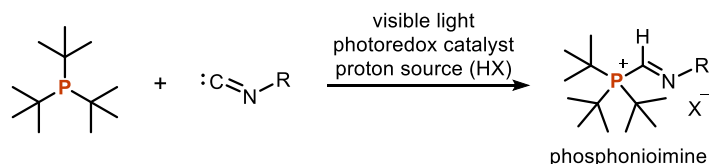
(北大理¹・WPI-ICReDD²) ○櫻田 彩佳¹・増田 侑亮¹・澤村 正也^{1,2}

Photocatalytic Reaction of Trialkylphosphines and Isocyanides for Synthesis of Phosphonioimines (¹*Faculty of Science, Hokkaido Univ.*, ²*WPI-ICReDD*) ○Ayaka Sakurada,¹ Yusuke Masuda,¹ Masaya Sawamura^{1,2}

Isocyanides have both electrophilic and nucleophilic properties as carbenes and are known as versatile synthetic intermediates in multi-component reactions.¹⁾ Recently, transformations of isocyanides through photocatalytic radical reactions have widely been studied.²⁾ On the other hand, we demonstrated previously that phosphine radical cations, generated through photocatalytic single-electron oxidation of tertiary phosphines, react with alkenes and alkynes to synthesize various organophosphorus compounds. In this study, we report that C-phosphonioimines are synthesized in the reaction of trialkylphosphines and isocyanides under visible light irradiation in the presence of a photoredox catalyst and a proton source. The reaction proceeds through addition of the phosphine radical cation generated by a single-electron oxidation of phosphine to isocyanide. The use of phosphonioimines as synthetic intermediates for keteneimines was also investigated.

Keywords : *Phosphines; Isocyanides; Photoredox catalyst; Phosphonioimines*

イソシアニドは、カルベンとしての求電子性と求核性を併せ持っており、多成分反応における汎用性の高い合成中間体として知られている¹⁾。最近では光酸化還元触媒を用いたラジカル反応によるイソシアニドの分子変換手法が盛んに研究されている²⁾。一方で、我々はこれまでの研究において、第3級ホスフィンを光酸化還元触媒によって1電子酸化することでホスフィンラジカルカチオンを生成し、アルケンやアルキンと反応させることで様々な有機リン化合物へと変換する手法を開発してきた。本研究では、光酸化還元触媒とプロトン源の存在下で、トリアルキルホスフィンとイソシアニドの混合物に対して可視光を照射することで、C-ホスホニオイミンが合成できることを見出した。この反応はホスフィンの1電子酸化によって生じたホスフィンラジカルカチオンがイソシアニドに付加することで進行していると考えている。また、ホスホニオイミンのケテンイミン合成の中間体としての利用についても検討した。



1) G. Qiu, Q. Ding, J. Wu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 5257.

2) (a) C.-X. Li, D.-S. Tu, R. Yao, H. Yan, C.-S. Lu, *Org. Lett.* **2016**, 18, 4928. (b) C. Russo, F. Brunelli, G. C. Tron, M. Giustiniano, *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202203150.

1, 2-ジアリールエタンをリンカーとするビス(ジホスフェン)の合成と錯形成

(阪公大院理¹⁾) ○飯阪 智也¹・津留崎 陽大¹・神川 憲¹

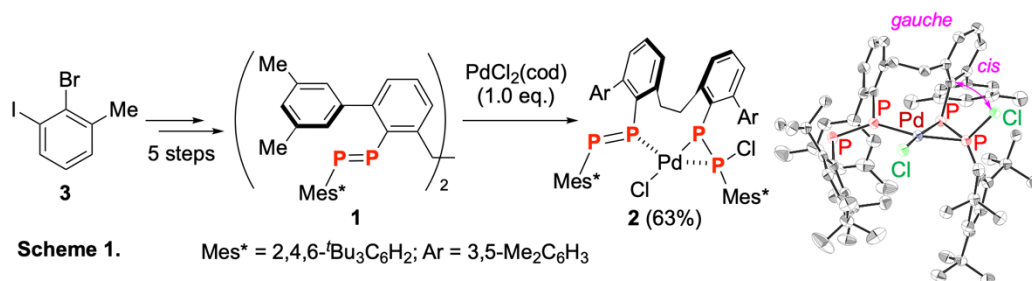
Synthesis and Complexation of Bis(diphosphene)s with 1,2-Diarylethane as a Linker
(¹Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University) ○Tomoya Iisaka,¹ Akihiro Tsurusaki,¹ Ken Kamikawa¹

The reaction of bis(diphosphene) **1** bearing two 3',5'-dimethyl-1,1'-biphenyl groups connected by an ethylene tether with PdCl₂(cod) provided η^1 -diphosphene/ η^2 -phosphanylphosphido palladium(II) complex **2** in 63% yield as an orange solid via a chlorine migration from palladium to phosphorus (Scheme 1). X-ray crystallographic analysis of **2** revealed that one of chlorine atoms located at a phosphorus atom with the Mes* group and showed in a *cis* relationship with the biphenyl group. Furthermore, two benzene rings with a phosphorus atom were in *gauche* conformation around the ethylene tether.

Keywords : Diphosphene; Bidentate Ligand; Complexation Reaction; Ethylene Linker;

我々はエチレン架橋ビス(ビナフチルジホスフェン)と PdCl₂(cod)との反応により、パラジウム上の塩素がリンへの転位を伴って η^1 -ジホスフェン/ η^2 -ホスファニルホスフィド錯体 **A** が生じることを報告した¹⁾。しかしながら、このパラジウム(II)錯体 **A** は NMR, MS などのスペクトルと理論計算によって同定したためその構造は明確ではなかった。本研究では、2,2'-ビナフチル基をよりシンブルな 3',5'-ジメチル-1,1'-ビフェニル基に変更したビス(ジホスフェン)**1** を用いて同様のパラジウム(II)錯体 **2** の合成を行った。

ビス(ジホスフェン)**1** は、化合物 **3** から 5 段階で合成した(Scheme 1)。ビス(ジホスフェン)**1** と PdCl₂(cod)との反応を行ったところ、錯体 **A** と類似した ³¹P NMR 化学シフト値を有するパラジウム(II)錯体 **2** を 63% の収率で橙色固体として得た。X 線結晶構造解析の結果、塩素原子は Mes*基上のリン原子へと転位し、ビフェニル基と *cis* の関係にあった。また、リン原子を有する二つのベンゼン環はエチレン部位に対して *gauche* 配座を取っていた。本発表では、錯体 **2** の合成と構造の詳細、ジホスフェン **1** を用いた他の錯形成反応についても述べる予定である。



1) R. Ura, A. Tsurusaki, K. Kamikawa, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 2943-2952.

Pd 触媒を用いた安定ジホスフィンのリン-リン結合直接活性化による末端アルキンへのリン官能基の位置・立体選択的導入

(山梨大院総研¹) ○ 可児 玲大¹・山本 結生¹

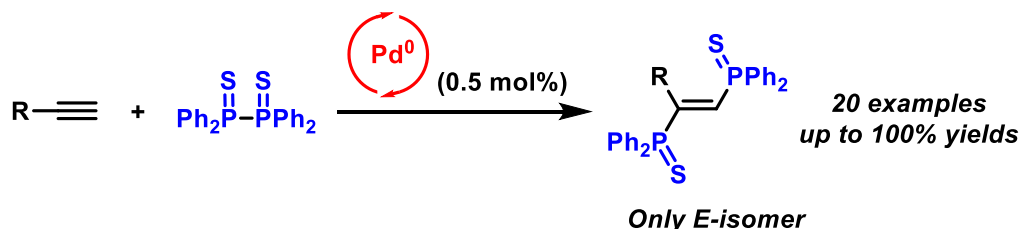
Pd-Catalyzed Regio- and Stereoselective Bisphosphination of Terminal Alkynes via Direct Activation of P-P Bond of Stable Diphosphines (¹*Graduate Faculty of Interdisciplinary Research, University of Yamanashi*) ○ Reiya Kani,¹ Yuki Yamamoto¹

Regio- and stereoselective bisphosphination of carbon-carbon unsaturated compounds are essential transformations for the synthesis of functional phosphorus ligands. However, most of these reactions are stepwise and use excessive amounts of air- and moisture-sensitive phosphorus sources. In this study, we have found for the first time that the regio- and stereoselective bisphosphination of terminal alkynes proceeds dramatically via Pd-catalyzed direct activation of the P-P bond of the air- and moisture-stable diphosphine, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{-P}(\text{S})\text{Ph}_2$, with excellent atom-economy.

Keywords: *Diphosphines, Transition-metal-catalyst, Regio- and stereoselective reactions*

炭素-炭素不飽和結合化合物への複数のリン官能基の位置・立体選択的導入反応は、機能性リン配位子合成に必要な変換である。一方、その多くは空気や湿気に不安定な過剰量のリン源を使用した段階的反応であるため、安定なリン源を用いて高原子効率的にリン官能基導入を達成可能な遷移金属触媒反応の開発が求められている¹⁾。

当研究グループではこれまでにリン-リン単結合を有するジホスフィン遷移金属触媒により活性化することで、末端アルキンに対するリン官能基導入法の開発を進めてきた²⁾。本研究では、空気や湿気に安定で取り扱いが容易な $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{-P}(\text{S})\text{Ph}_2$ のリン-リン結合を Pd 触媒によって直接活性化することで、多彩な末端アルキンに対して複数のリン官能基の位置・立体選択的導入が極めて円滑に進行することを初めて見出した。発表では、反応条件や基質適用範囲の検討結果および反応経路に関する洞察について述べる。



- (a) M. Arisawa, M. Yamaguchi, *et al. Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 5211. (b) H. Yorimitsu, K. Oshima, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4099. (b) K. Hirano, M. Miura, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 13558.
- (a) A. Ogawa, *et al. Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 6637. (b) A. Ogawa, *et al. J. Org. Chem.* **2008**, 73, 7928. (c) Y. Yamamoto, A. Ogawa, *et al. Organometallics* **2023**, 42, 2590.

ジチアアルソールの As-S 結合開裂と酸化によるジアルシンの新規合成法

(京工繊大院工学) ○大河内千紘・隅田滉史・井本裕顕・中 建 介

The development of novel synthetic method for diarsines via dithiaarsole (*Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology*) ○Chihiro Okochi, Akifumi Sumida, Hiroaki Imoto, Kensuke Naka

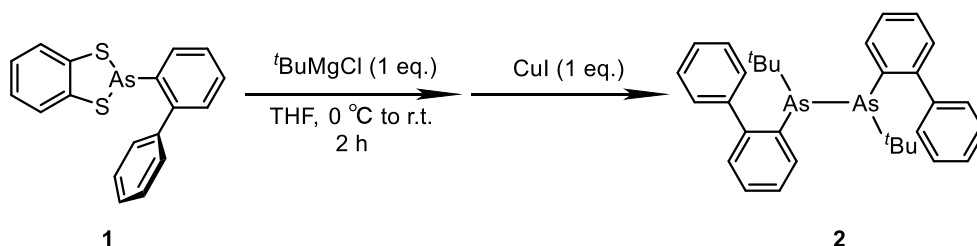
Diarsins, which have an As-As single bond, have been studied in the past for their structure and reactivity, however, their synthesis relied on toxic and volatile precursors. Furthermore, synthetic methods for diarsines with different substituents on the arsenic have been limited. In this study, we synthesized diarsines via dithiaarsole precursor, with bulky Grignard reagents and oxidizing reagents to form an As-As bond. By optimizing the reaction conditions, we obtained diarsine **2** in 49% NMR yield by adding $t\text{BuMgCl}$ (1 eq.) to dithiaarsol precursor **1** at 0 °C, followed by the addition of copper(I) iodide (1 eq.) (Scheme1). Additionally, we investigated the cleavage of the As-As bond in the newly synthesized diarsines.

Keywords : Group 15; Arsenic; Diarsine

As-As 単結合を有するジアルシンは古くはその構造や反応性が研究されていたが、毒性を有する揮発性の前駆体を原料として合成されてきた。¹ またヒ素上の 2 つの置換基が異なるジアルシンの合成法は限られている。² 本研究では、ヒ素のジチオレン錯体であるジチアアルソール前駆体³に対し、嵩高い Grignard 試薬と酸化剤を反応させることで、As-As 結合を形成し、ジアルシンを合成した。

反応条件を検討し、ジチアアルソール前駆体 **1** に対して 1 当量の $t\text{BuMgCl}$ を 0 °C で加えた後、1 当量のヨウ化銅(I)を加えることでジアルシン **2** を 49% の NMR 収率で得た(Scheme1)。この反応を用いて様々な置換基を有するジアルシン類の合成を検討した。

また合成した新規のジアルシンの As-As 結合開裂について調査した。



Scheme1 ジアルシンの合成

1. C. W. Porter, P. J. Borgstrom, *Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 2048.
2. J. W. B. Reesor, G. F. Wright, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 382.
3. A. Sumida, H. Imoto, K. Naka, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 17419.