

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27日(木) 9:30 ~ 11:40 🏢 [F]2304(第4学舎 2号館 [3階] 2304)

[[F]2304-2am] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：川本 拓治、瀧辺 耕平

◆ 日本語

9:30 ~ 9:40

[[F]2304-2am-01]

アルキン-コバルト錯体を利用した多官能性アザシクロオクチン等価体の合成

○村上 悠介¹、大野 修¹、坂田 優希¹ (1. 工学院大)

◆ 日本語

9:40 ~ 9:50

[[F]2304-2am-02]

ナフチル置換ペルフルオロ環状スルホニルアミドの環縮小反応によるペルフルオロアゼチジンの合成

○村松 憲伸¹、宮本 康成¹、伊ヶ崎 翼¹、谷 茜音¹、川本 拓治¹ (1. 山口大院創成科学)

◆ 日本語

9:50 ~ 10:00

[[F]2304-2am-03]

アルキンとイミンの無触媒[2+2]反応による2-アゼチンの合成

○森崎 聖也¹、安部 陸太郎¹、伊藤 繁和¹ (1. 東京科学大学)

◆ 日本語

10:00 ~ 10:10

[[F]2304-2am-04]

アミド誘導体の窒素の α および β 位C(sp³)-Hの二官能基化○内藤 智由希¹、南方 聖司¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

10:10 ~ 10:20

[[F]2304-2am-05]

ピラゾリウムイリドとアルケンの[3+2]付加環化-還元反応による縮環ピラゾリジン合成法の開発

○昆陽 弦¹、津森 達也¹、安井 基博¹、山田 重之¹、今野 勉¹ (1. 京都工芸繊維大学)

◆ 日本語

10:20 ~ 10:30

[[F]2304-2am-06]

p-ヒドロキシベンジルアルコール誘導体の脱芳香族的アミノ化反応によるスピロカーバメートの合成○森川 円¹、大澤 瞳生¹、的羽 泰世¹、小田木 陽²、石塚 颯¹、長澤 和夫¹ (1. 東農工大、2. 東農大)

10:30 ~ 10:40

休憩

◆ 日本語

10:40 ~ 10:50

[[F]2304-2am-07]

ジアルキンに対する選択的スルホンアミド化に続く求電子環化反応の開発

○谷 茜音¹、村松 憲伸¹、川本 拓治¹ (1. 山口大)

◆ 日本語

10:50 ~ 11:00

[[F]2304-2am-08]

二酸化炭素固定化によるトリプトミンから *N*-官能基化トリプトリンの合成

高石 和人¹、○岩城 滉佑¹、森下 孟¹、前田 千尋¹、依馬 正¹ (1. 岡山大院自然)

◆ 日本語

11:00 ~ 11:10

[[F]2304-2am-09]

二重ホウ素架橋されたヒドラゾビピリジンの合成と性質

○守屋 利泰¹、井上 僚²、久保 和也²、吾郷 友宏² (1. 兵庫県立大理、2. 兵庫県立大院理)

◆ 日本語

11:10 ~ 11:20

[[F]2304-2am-10]

アミン類の効率的な *N*-ホルミル化とそれを利用したイミダゾール類の合成

○坂口 智哉¹、西尾 遼馬¹、松村 吉将¹、下村 修¹、大高 敦¹ (1. 阪工大工)

◆ 日本語

11:20 ~ 11:30

[[F]2304-2am-11]

新規含窒素芳香環の合成を指向したRh触媒によるヒドロシランとハロアレーンのクロスカップリング反応

○戸口 雅晴¹、濱脇 康佑¹、榊原 陽太¹、村上 慧¹ (1. 関西学院大院理工)

◆ 日本語

11:30 ~ 11:40

[[F]2304-2am-12]

共役拡張したアミノキシルラジカルホウ素錯体の合成と性質

○黒田 拓真¹、百武 梨紗²、中村 鞠香²、福元 博基²、井上 僚¹、久保 和也¹、吾郷 知宏¹ (1. 兵庫県立大学大学院理学研究科、2. 茨城大学大学院理工学研究科)

アルキン-コバルト錯体を利用した多官能性アザシクロオクチン等価体の合成

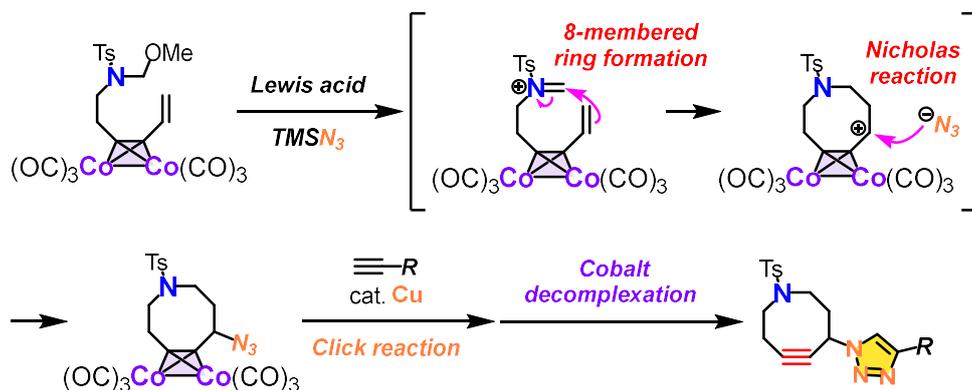
(工学院大先進工) ○村上 悠介・大野 修・坂田 優希

Synthesis of Multifunctional Azacyclooctyne Equivalents by Using Alkyne-Cobalt Complexes
(School of Advanced Engineering, Kogakuin University) ○Yusuke Murakami, Osamu Ohno, Yuki Sakata

Strain-promoted azide-alkyne cycloaddition reaction using cycloalkynes has a wide range of applications in broad disciplines. However, it is not easy to synthesize multifunctionalized cycloalkynes by conventional methods. We synthesize azacyclooctyne-cobalt complexes with azido groups by one-pot reactions consisting of eight-membered ring formation and the Nicholas reaction. Furthermore, the synthesis of azacyclooctynes was investigated from azacyclooctyne-cobalt complexes via copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition with terminal alkynes followed by decomplexation.

Keywords : Alkyne-cobalt complex; Nicholas reaction; Cobalt decomplexation; Cycloalkyne; Click reaction

機能化された環状アルキンを利用したクリック反応による生体分子修飾が生命科学研究において汎用されている。しかし、望みの機能を持った環状アルキンの合成は必ずしも容易ではなく、実用的な合成手法の開発が求められている。以前我々は、アルキン-コバルト錯体を利用したジベンゾアザシクロオクチン類の簡便合成法を開発したり。今回、本手法を基盤に、ニコラス反応を利用することで、アジド基を導入したアザシクロオクチン等価体の合成を検討した。具体的には、エンイン-コバルト錯体をルイス酸で処理した後、TMSN₃を添加することで、八員環形成とニコラス反応がワンポットで進行し、アジド化されたアザシクロオクチン等価体の合成に成功した。また、合成したアザシクロオクチン等価体を用いて銅触媒クリック反応による分子連結と脱錯体化によるアザシクロオクチン誘導体の合成にも成功した。本手法は、機能性環状アルキンの簡便合成への応用が期待される。



1) Y. Sakata, R. Nabekura, Y. Hazama, M. Hanya, T. Nishiyama, I. Kii, T. Hosoya, *Org. Lett.* **2023**, 25, 1051.

ナフチル置換ペルフルオロ環状スルホニルアミドの 環縮小反応によるペルフルオロアゼチジンの合成

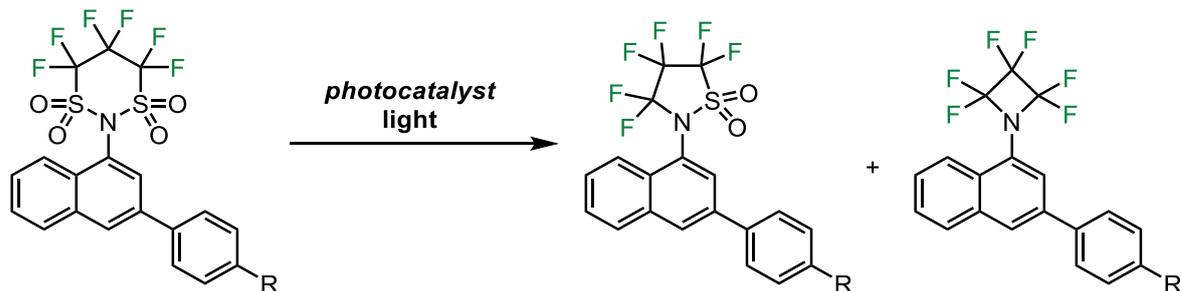
(山口大院創成科学) ○村松 憲伸・宮本 康成・伊ヶ崎 翼・谷 茜音・川本 拓治
Synthesis of perfluoro azetidine from Naphthyl substituted perfluorocyclic sulfonylamides by
ring-contraction reaction (*Yamaguchi University*) ○Kenshin Muramatsu, Kousei Miyamoto,
Tsubasa Ikazaki, Akane Tani, Takuji Kawamoto

Azetidine has a four-membered ring with a strained structure containing a nitrogen atom. However, it exhibits moderate stability compared to the aziridine ring. Azetidines have been the subject of considerable interest as a potentially valuable structural motif in the context of drug discovery. Recently, our group has developed a method for the amidation of alkynes with bis(perfluoroalkanesulfonyl)amides.³ This approach has been demonstrated to be effective for the synthesis of mono-amidation products from substrates containing both a terminal and an internal alkyne. These products can be readily converted to the corresponding naphthalene derivatives. In this work, we present the photoconversion reaction, which produce perfluoroazetidines after elimination of SO₂ and a ring-closing reaction.

Keywords : Azetidine; ring-contraction reaction; photo reaction; biradical

ビラジカルを経由する環縮小反応は、古くはジアゾ化合物を用いた手法が報告されている¹⁾。最近、環状アミンからビラジカルを経由し窒素原子を除去する骨格編集反応が報告され注目を集めている²⁾。

当研究室ではジアルキンに対するビス(ペルフルオロアルキルスルホン)アミドの選択的付加反応に続く環化反応により、ナフタレン骨格の構築法を報告した³⁾。本研究では、励起された光触媒からのナフチル置換ペルフルオロ環状スルホニルアミドへの三重項エネルギー移動に続くビラジカル生成を鍵過程とする環縮小反応を検討した。例えば、光照射下、ナフチル置換ペルフルオロ環状スルホニルアミドに対して光触媒を作用させると、2回の開環および二酸化硫黄の脱離、閉環反応を経てペルフルオロアゼチジンが得られた。



(1) Kindermann, M. K.; Kowski, K.; Muchall, H. M.; Rademacher, P. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2675–2681.

(2) Kennedy, S. H.; Dherange, B. D.; Berger, K. J.; Levin, M. D. *Nature* **2021**, *593*, 223–227.

(3) Kawamoto, T.; Yamasaki, T.; Ikazaki, T.; Matsubara, H.; Kamimura, A. *Asian J. Org. Chem.* **2024**, e202400035.

アルキンとイミンの無触媒[2+2]反応による 2-アゼチンの合成

(科学大物質理工) ○森崎 聖也・安部 陸太朗・伊藤 繁和

Synthesis of 2-azetines by noncatalytic [2+2] reaction of alkynes and imines (*School of Materials and Chemical Technology, Institute of Science Tokyo*) ○Masaya Morisaki, Rikutarō Abe, Shigekazu Ito

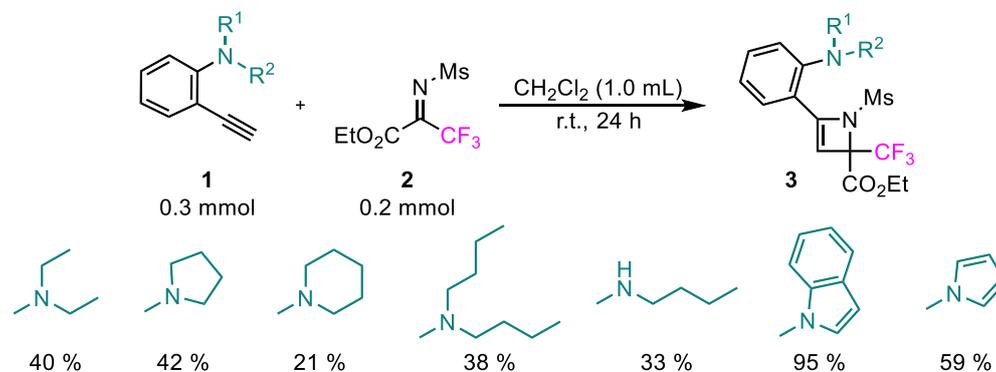
We have demonstrated that the [2+2] cycloaddition reaction between electron-rich alkynes and imines derived from trifluoropyruvate can proceed using titanium tetrachloride to synthesize isolable 2-azetines. is reported. In the study of the [2+2] reaction, we found that 2-azetines obtained from *o*-dimethylaminophenylacetylenes exhibit fluorescence.

In this study, we attempted to synthesize the luminescent *o*-aminophenyl-substituted 2-azetines. To our delight, the cycloaddition reaction proceeded even without using titanium tetrachloride, and the corresponding 2-azetines were obtained. The alkylamino groups promoted luminescent properties, and the nitrogen was weakly pyramidalized. Although the pyrrole and indole units did not promote luminescence, the indole derivative could be exclusively obtained almost without by-products.

Keywords : Heterocycles, Cycloaddition, Fluorescence

当研究室では、電子豊富なアルキンとトリフルオロピルベートから誘導したイミンの[2+2]環化付加反応が四塩化チタンを触媒として用いると進行し、単離可能な 2-アゼチンを合成できることを報告している¹⁾。この 2-アゼチンの[2+2]合成を検討した過程において、*o*-ジメチルアミノフェニルアセチレンを用いて[2+2]合成した 2-アゼチンが蛍光を示すことを当研究室の安部が見出している。

本研究では、オルト位にアミノ基を導入したフェニルアセチレンを用いる[2+2]反応で、発光性を示す種々の 2-アゼチンの合成を試みることにした。すなわち、下図に示すように、いくつかの *o*-アミノフェニルアセチレン **1** を用いてイミン **2** との反応を検討したところ、四塩化チタンを用いなくとも環化付加反応が進行することが分かり、対応する 2-アゼチン **3** が得られた。アルキルアミノ基を導入した誘導体は発光性を示し、X 線構造解析ではアミノ基の窒素がややピラミッド化していることが分かった。一方で、ピロールやインドールを導入した誘導体は発光性を示さなかったが、興味深いことにインドール基質を用いた反応では、ほぼ副生成物を与えることなく対応する 2-アゼチンが選択的に得られた。



1) S. Hara, S. Ito, *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 788.

アミド誘導体の窒素の α および β 位C(sp³)-Hの二官能基化

(阪大院工) ○内藤 智由希・南方 聖司

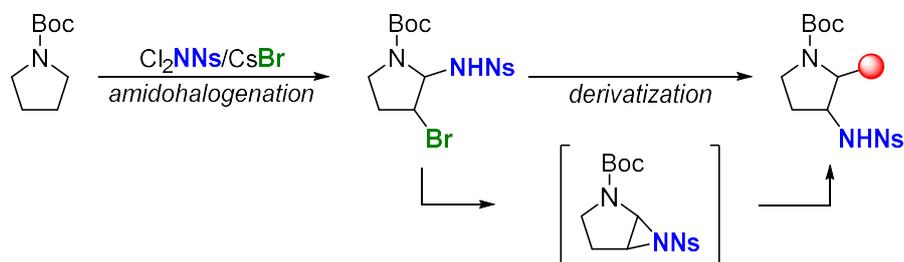
Difunctionalization of α,β -C(sp³)-H to the Nitrogen of Amide Derivatives

(Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Chiyuki Naito, Satoshi Minakata

Stereoselective and regioselective bifunctionalization of the vicinal C(sp³)-H bonds is useful to create highly valuable molecules. Especially, the bifunctionalization of cyclic amines is of great importance for synthesizing pharmaceuticals, agrochemicals and natural products, but there are still few examples. We reported at the last annual meeting on amidohalogenation reactions of amide derivatives at the α - and β - positions using *N,N*-dichloro-*o*-nitrobenzenesulfonamide (dichloramine-Ns). This time, the details of the reaction pathway were investigated. Additionally, difunctionalization of the potential amidobrominated molecules were performed to show the utility of the products. For example, utilizing leaving ability of the β -bromo substituent, treatment of an amidobrominated molecule with a suitable base achieved introduction of different functional groups at α - and β - positions of the starting materials via an aziridine intermediate.

Keywords : Double C(sp³)-H Functionalization; Amidohalogenation; Amide Derivatives; Halogen Exchange

C(sp³)-H 結合の立体選択的かつ位置選択的なビシナル二官能基化は、高付加価値な分子を構築するために有用な手法である。特に、環状アミンの二官能基化は医薬品、および天然物等の合成において非常に有用であるため、その重要性は高いが未だ開発例は少ない¹⁾。我々は、アミド誘導体に対する *N,N*-ジクロロ-*o*-ニトロベンゼンスルホンアミド (ジクロラミン-Ns) を活用した α 及び β 位のアミドハロゲン化反応について、昨年の年会で報告した。今回は、本反応の経路の詳細について調査した。また、生成物の有用性を示す目的で、それらの誘導化を検討した。例えば、 β 位のブロモ基の脱離能の高さを利用して、アミドブロモ化体に塩基を作用させることによりアジリジンを経由するアミド窒素の α 及び β 位への異なる官能基の導入を達成した。



- 1) (a) Barluenga, J.; Bobes, F. G.; Gonzalez, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2556. (b) Prusinowski, A. F.; Twumasi, R. K.; Wappes, E. A.; Nagib, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5429. (c) Shen, T.; Lambert, T. H. *Science*. **2021**, *371*, 620.

ピラゾリウムイリドとアルケンの[3+2]付加環化—還元反応による縮環ピラゾリジン合成法の開発

(京工織大工芸) ○昆陽 弦・津森 達也・安井 基博・山田 重之・今野 勉
 The Synthesis of Fused Pyrazolidines via [3+2] Cycloaddition of Pyrazolium Ylides with Alkenes (Kyoto Institute of Technology) ○Gen Konyo, Tatsuya Tsumori, Motohiro Yasui, Shigeyuki Yamada, Tsutomu Konno

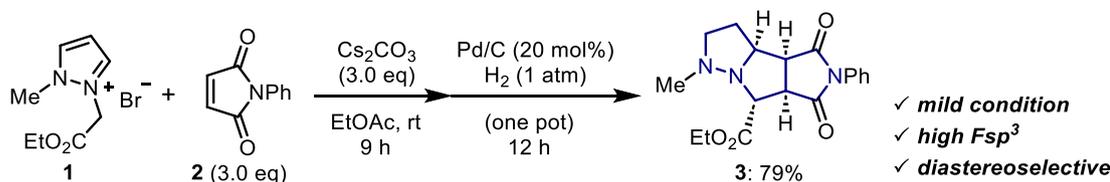
Nitrogen-containing heterocycles with densely packed stereocenters, characterized by high F_{sp^3} values (= sp^3 carbons/total carbons), are promising building blocks with “drug-like” properties, although they remain largely unexplored in the chemical space. In this study, we aimed to develop a methodology to rapidly access such compounds, addressing the inherent instability of both the ylide and the cycloadduct in the cycloaddition reaction of pyrazolium ylides. We hypothesized that not only generating the ylide under mild conditions but also the rapidly reducing the cycloadduct would enable the isolation of pyrazolidine derivatives, in which the core skeleton of the cycloadduct is maintained.

Through various investigations, the formation of the cycloadduct was confirmed when pyrazolium salt **1** and *N*-phenylmaleimide **2** were treated with cesium carbonate in ethyl acetate. Since the cycloadduct was difficult to isolate, the resulting mixture was subjected to one-pot heterogeneous hydrogenation to successfully obtain tricyclic pyrazolidine **3** in high yield with high diastereoselectivity.

Keywords : heterocycle; cycloaddition; diastereoselective; ylide; pyrazolium

立体中心が高度に密集した含窒素ヘテロ環は、 F_{sp^3} 値 (= sp^3 炭素数/全炭素数)の高い「薬らしい」特徴をもつ医薬品ビルディングブロックとして期待されている一方、合成化学的には未だ空白領域の多いケミカルスペースに位置している。本研究では、ピラゾリウムイリドの付加環化反応におけるイリドと付加環化体の両方が不安定であるという問題を解決することによって、迅速にこれら化合物群にアクセスする手法の実現を目指した。すなわち、温和な条件でのイリド生成と、付加環化体の速やかな還元を行うことで、付加環化体の骨格が維持されたピラゾリジン誘導体の合成が可能になると考えた。

種々検討した結果、ピラゾリウム塩 **1** と *N*-フェニルマレイミド **2** を炭酸セシウム存在下、酢酸エチル中で攪拌したところ、付加環化体の生成が確認された。この付加環化体の単離は困難であったため、反応後にワンポットで接触還元条件に附す事で、三環性のピラゾリジン **3** を高収率かつジアステレオ選択的に得ることに成功した。



p-ヒドロキシベンジルアルコール誘導体の脱芳香族的アミノ化反応によるスピロカーバメートの合成

(東農工大院工¹・東農大院生命科学²) ○森川 円¹・大澤 瞳生¹・的羽 泰世¹・小田木 陽²・石塚 颯¹・長澤 和夫¹

Synthesis of spirocarbamates via dearomatizing amination reactions of *p*-hydroxybenzyl alcohol derivatives (¹*Graduate school of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*, ²*Faculty of Life sciences, Tokyo University of Agriculture*)

○Madoka Morikawa,¹ Toma Osawa,¹ Taisei Matoba,¹ Minami Odagi,² Hayate Ishizuka,¹ Kazuo Nagasawa¹

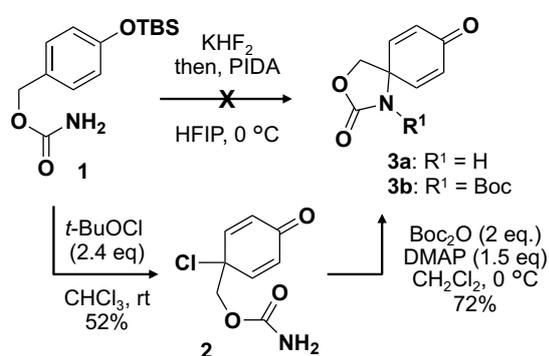
Spirocarbamates are useful as synthetic intermediates of natural products having *α*-tertiary amine, but few synthetic examples have been presented. In this study, the synthesis of spirocarbamates **3** by the dearomatizing cyclization of *p*-hydroxybenzyl alcohol derivatives **1** with carbamoyl group was investigated. Treatment of **1** with *t*BuOCl (2.4 equiv.) in chloroform proceeded to the dearomatized reaction to give **2** in 52% yield. Conversion of **2** to spirocarbamate **3** was accomplished by reaction with Boc₂O in 72% yield.

Keywords : oxidative dearomatized reactions; amination reactions; hypochlorite

【目的】スピロカーバメート類は含窒素四置換炭素中心を有する天然物の合成中間体として有用であるが、その合成例は金属触媒を用いる手法が数例あるのみである¹⁾。当研究室ではこれまでにグアニジノフェノールから超原子価ヨウ素を用いた、脱芳香族的環化反応によるスピログアニジンの合成を報告している²⁾。本研究では当該反応を基にカルバモイルを有する *p*-ヒドロキシベンジルアルコール誘導体**1**の脱芳香族的環化反応によるスピロカーバメート**3**の合成を検討した。

【実験・結果】カルバモイル**1**に対して超原子価ヨウ素を用いた脱芳香族的環化反応を試みたが、目的とする化合物**3a** (R¹=H)は得られなかった。そこで脱芳香族化反応について再検討を行った。その結果、クロロホルム溶媒中、**1**に対して *t*BuOCl (2.4当量)を反応させたところ、脱芳香族的Cl化反応が進行し、**2**が収率52%で得られた。ついで**2**に対しスピロカーバメート化を検討した。**2**にBoc₂Oを反応させたところ、カーバメートの窒素原子のBoc化と同時に目的の環化反応が進行し**3b** (R¹=Boc)が収率72%で得られることを見出した。

【参考文献】1) Hager, A.; Vrieling, N.; Hager, D.; Lefranc, J.; Trauner, D. *Nat. Prod. Rep.* **2016**, *33*, 491–522. 2) Odagi, M.; Okuda, K.; Ishizuka, H.; Adachi, K.; Nagasawa, K. *Asian J. Org. Chem.* **2020**, *9*, 218–221.



Scheme スピロカーバメート**3**の合成

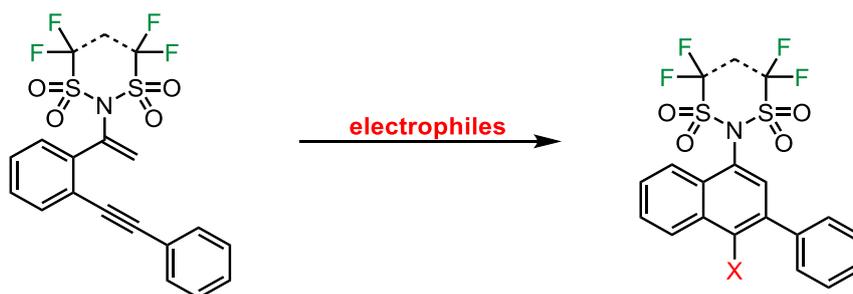
ジアルキンに対する選択的スルホンアミド化に続く 求電子環化反応の開発

(山口大院創成科学) ○谷 茜音・村松 憲伸・川本 拓治
Selective sulfonamidation of 1,2-diethynylbenzenes followed by electrophilic cyclization
(Yamaguchi University) ○Akane Tani, Kenshin Muramatsu, Takuji Kawamoto

Electrophilic cyclization of alkynes has become a key strategy in synthetic organic chemistry due to its versatility in constructing a wide variety of molecular frameworks. Since electrophilic cyclization is an intramolecular reaction, it can be carried out under mild conditions and has the advantage of allowing the use of relatively low-reactivity functional groups as nucleophilic moieties. Recently, we reported the synthesis of vinyl compounds via the selective addition of bis(perfluoroalkylsulfone)amide to dialkynes, followed by acid-catalyzed cyclization to form naphthalene skeletons. In this study, we investigated the synthesis of naphthalenes bearing various functional groups through the electrophilic cyclization of alkynes using vinyl bis(perfluoroalkylsulfone)amide as a nucleophilic moiety.

Keywords : selective addition, electrophilic cyclization, dialkyne

アルキンの求電子環化反応は多彩な分子構築が可能であり、近年の有機合成化学において欠かせない手法となっている。求電子環化反応は分子内反応であるため、穏和な条件での反応が可能であり、また反応性の比較的低い官能基を求核部位として利用することが可能などの特徴を有する。最近、当研究室ではジアルキンに対してビス(ペルフルオロアルキルスルホン)アミドの選択的付加反応によるビニル化合物の合成、続く酸触媒環化反応により、ナフタレン骨格の構築法を報告した¹⁾。本研究では、ビニルビス(ペルフルオロアルキルスルホン)アミドを求核部位として用いた、アルキンへの求電子環化反応により様々な官能基を有するナフタレンの合成法を検討した。



- (1) Kawamoto, T.; Yamasaki, T.; Ikazaki, T.; Matsubara, H.; Kamimura, A. *Asian J. Org. Chem.* **2024**, e202400035.

二酸化炭素固定化によるトリプタミンから *N*-官能基化トリプトリンの合成

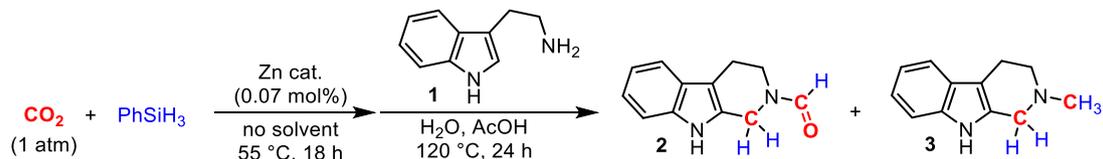
(岡山大院自然) 高石 和人・○岩城 滉佑・森下 孟・前田 千尋・依馬 正
 Synthesis of *N*-functionalized tryptolines from tryptamines by CO₂ fixations (*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*) Kazuto Takaishi, ○Kosuke Iwaki, Hajime Morishita, Chihiro Maeda, Tadashi Ema.

We have achieved the one-pot synthesis of *N*-formyl/*N*-methyltryptolines from tryptamines via phenylsilane-assisted CO₂ fixations. The products could be switched by just an equivalent of phenylsilane. Silyl formates and bis(silyl)acetals were generated by the CO₂ reduction. Then, the *C*-methylenation, *N*-formylation, and *N*-methylation proceeded via the Pictet–Spengler reaction, condensation with formic acid, and Eschweiler–Clarke reaction, respectively.

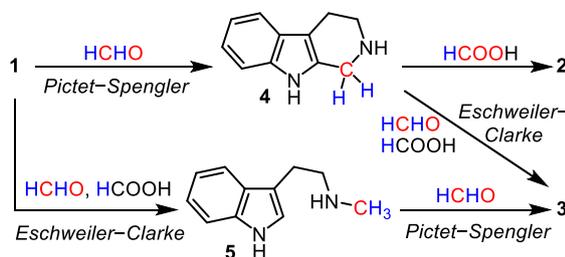
Keywords : carbon dioxide fixation; *C*-methylenation; *N*-functionalization; tryptamine; multinuclear zinc complex

我々は以前、ビナフチル–ビピリジルを配位子とする大環状五核亜鉛錯体を合成した。¹ この錯体はいくつかの CO₂ 固定化反応において高い触媒活性を示した。^{1–3}

本研究ではさらにこの錯体触媒を使用した CO₂ 固定化反応を探索した。その結果、1 工程目で錯体触媒を用いて CO₂ とフェニルシランを反応させた後、2 工程目でトリプタミン (**1**) を加えることにより、*N*-ホルミルトリプトリン **2** または *N*-メチルトリプトリン **3** を得る反応を見出した。本反応は 2 分子の CO₂ を *C*-メチレン基と *N*-ホルミル基/*N*-メチル基として固定化する例として興味深い。主生成物はフェニルシランの量 (8 or 12 当量) で切り替わり、いずれも 80% 以上の収率で得られた。



次にコントロール実験等により反応経路を推測した。1 工程目でシリルホルメートとビス(シリル)アセタールが生成し、2 工程目で、まず加水分解によりギ酸とホルムアルデヒドが生じる。次に **1** とホルムアルデヒドの Pictet–Spengler 反応により **4** が生成し、ギ酸との縮合により **2** が生成する。また **4** の Eschweiler–Clarke 反応により **3** が生成する。**3** については、**1** が *N*-メチル化され **5** が生成した後、環化する経路も考えられた。本発表では、反応条件の最適化や生成物の選択性発現機構についても併せて報告する。



Takaishi, K. and Ema, T. et al. 1) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 9984. 2) *Chem. Commun.* **2021**, 57, 8083. 3) *Org. Lett.* **2023**, 25, 1370.

アミン類の効率的な *N*-ホルミル化とそれを利用したイミダゾール類の合成

(阪工大工) ○坂口 智哉・西尾 遼馬・松村 吉将・下村 修・大高 敦

Efficient *N*-Formylation of amines and their utilization in the synthesis of imidazole derivatives (*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology*) ○Tomoya Sakaguchi, Ryoma Nishio, Yoshimasa Matsumura, Osamu Shimomura, Atsushi Ohtaka

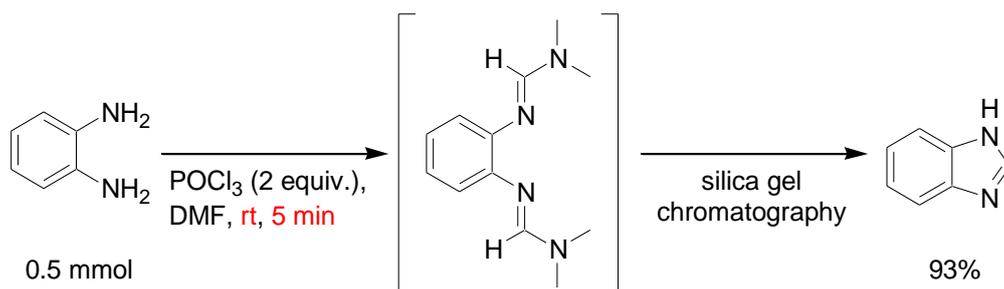
Tertiary formamides constitute pivotal structure components in numerous synthetic intermediates. In recent years, *N*-formylation reactions employing DMF as a formylation agent have been documented; however, these methods typically demand high temperature and prolonged reaction times.¹⁾ On the other hand, benzimidazoles are significant compounds widely used as fungicides and precursors for *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligands. Nevertheless, the synthesis of imidazole derivatives utilizing DMF as a C1 source remains relatively underexplored, with most reported approaches requiring elevated temperatures and metal catalysts.²⁾

In this study, we present an efficient *N*-formylation of secondary amines using the Vilsmeier reagent and demonstrated its application to the synthesis of benzimidazole derivatives under milder conditions, using DMF as the C1 source.

Keywords : *Vilsmeier reagent; DMF; N-Formylation; Imidazole derivatives.*

第三級ホルムアミド骨格は様々な合成中間体に含まれる重要な構造である。近年、DMF をホルミル化剤とする *N*-ホルミル化反応は数多く報告されているものの、高温条件や長時間などの過酷な反応条件が必要とされる¹⁾。一方で、ベンズイミダゾール類は殺菌剤や *N*-ヘテロ環状カルベン(NHC)配位子の前駆体に用いられている重要な化合物である。しかしながら、DMF を C1 源とするイミダゾール類の合成例は少なく、多くの場合高温条件や金属触媒が必要とされる²⁾。

本研究では Vilsmeier 試薬による第二級アミン類の効率的な *N*-ホルミル化と、それを利用することで DMF を C1 源としたより温和な条件下でのベンズイミダゾール誘導体の合成を達成した。



- 1) (a) Jagtap, S. V. *et al. Org. Lett.* **2017**, *19*, 2078. (b) Kihara, N. *et al. Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 1291.
- 2) (a) Bhanage, B. M. *et al. Synlett* **2015**, *26*, 2835. (b) Liu, W.; Sun, W. *et al. Tetrahedron* **2017**, *73*, 3458. (c) Islami, M. R. *et al. Chem. Pap.* **2018**, *72*, 2973.

新規含窒素芳香環の合成を指向した Rh 触媒によるヒドロシランとハロアレーンのクロスカップリング反応

(関学大院理工¹) ○戸口雅晴¹・濱脇康佑¹・榊原陽太¹・村上慧¹

The Rh-catalyzed cross-coupling reaction of hydrosilanes with haloarenes toward novel nitrogen-containing aromatic rings. (¹*Graduate Department of Chemistry, School of Science and Engineering, Kwansai Gakuin University*) ○Masaharu Toguchi¹, Kosuke Hamawaki¹, Yota Sakakibara,¹ Kei Murakami¹

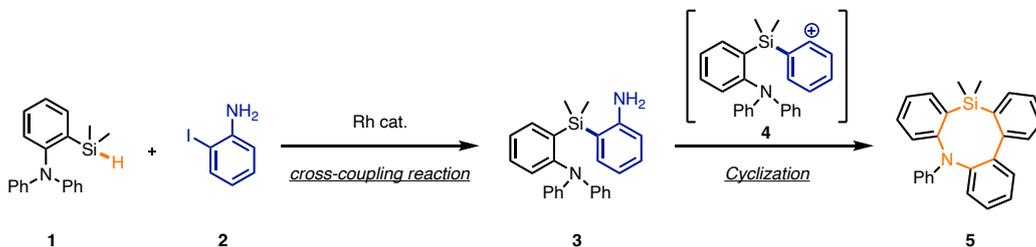
The synthesis of eight-membered rings has been more challenging compared to the formation of five- and six-membered rings, resulting in limited investigation of their properties. Herein, we report the synthesis of a novel nitrogen-containing aromatic ring compound having an eight-membered ring structure. The key steps include the arylation of hydrosilanes bearing amino group, followed by an intermolecular cyclization reaction.

In our approach, hydrosilane **1** and iodoaniline **2** were reacted in the presence of Rh catalyst to afford compound **3** via arylation at the silicon atom. In this step, it was important to select the appropriate base, solvent and reaction temperature. Subsequently, compound **5**, containing the novel eight-membered ring structure with silicon and nitrogen atoms incorporated into the ring, was synthesized through an intermolecular cyclization reaction of compound **3**. This transformation proceeds via the formation of phenyl cation **4** as the reactive intermediate.

Keywords : rhodium catalyst; hydrosilanes; haloarene; cross-coupling reaction

八員環の形成は、五員環や六員環の形成と比較して困難であり、特に含窒素八員環構造の合成法は限られている。そのため、これらの分子群の基本的な性質についても、十分に調べられていない。

そこで本研究では、アミノ基をもつヒドロシランのアリール化反応と続く分子内環化反応を駆使することで、八員環構造を有する新たな含窒素芳香環化合物が合成できることを明らかにした。本合成ではまず、Rh触媒存在下、ヒドロシラン**1**とヨードアニリン**2**を反応させることでケイ素上がアリール化された化合物**3**を得た。この段階では適切な塩基や溶媒、反応温度を選択することが重要であった。最後に、得られた化合物**3**からフェニルカチオン**4**を活性種とする分子内環化反応を行うことで、ケイ素原子と窒素原子が環に組み込まれた新たな八員環構造をもつ化合物**5**を合成できることを明らかにした。



共役拡張したアミノキシラジカルホウ素錯体の合成と性質

(兵庫県立大院理¹、茨城大院理工²)○黒田 拓真¹、百武 梨紗²、中村 鞠香²、福元 博基²、井上 僚¹、久保 和也¹、吾郷 友宏¹

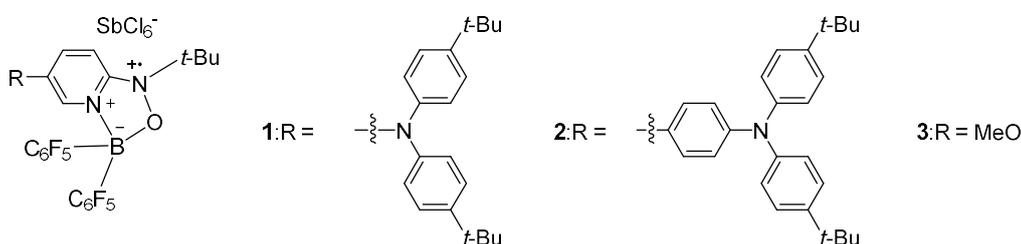
Synthesis and properties of conjugation-extended aminoxyl radical-boron complexes (¹Graduate School of Science, University of Hyogo, ²Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University) ○Takuma Kuroda,¹ Risa Hyakutake,² Marika Nakamura,² Hiroki Fukumoto,² Ryo Inoue,¹ Kazuya Kubo,¹ and Tomohiro Agou¹

Stable open-shell molecules have been paid increasing attention to because of their potential as near-infrared (NIR) dyes. We reported the intense NIR-absorption property of aminoxyl radical-boron complex **1** and **2**.^{1,2} Unpaired electrons of **1** and **2** were delocalized over the aminoxyl radical π -conjugated systems. In this study, we synthesized π -contracted complex **3** to clarify the relationship between the electron-donating groups and the optical properties of the aminoxyl radical complexes.

Keywords : aminoxyl radicals, boron complexation

近年、開殻性化合物を基本構造とした近赤外 (NIR) 色素が新しいタイプの NIR 吸収材料として注目されている¹⁾。我々は以前にアミノキシラジカルのホウ素錯体 **1** において NIR-II 吸収を報告しており²⁾、さらにアミノキシラジカルの共役系を拡張した錯体 **2** では NIR 吸収の長波長化を見出している³⁾。これらの錯体では、不対電子がアミノキシラジカルの共役系に非局在化することを確認している。

本研究では、アミノキシラジカルホウ素錯体の電子状態や光学的性質に及ぼす電子供与基の効果を明らかにするために、弱い電子供与基としてメトキシ基を導入した錯体 **3** を合成した。ESR スペクトル、単結晶 X 線構造解析および量子化学計算に基づいて錯体 **3** における不対電子の非局在化や光学的性質を検討したので報告する。他の電子供与基を有するアミノキシラジカルホウ素錯体の合成と性質についても併せて発表する予定である。



1) M. Yano, Y. Inada, Y. Hayashi, M. Nakai, K. Mitsudo, Y. Kashiwagi, *Dyes Pigm.* **2022**, *197*, 109929.

2) M. Nakamura, R. Hyakutake, H. Fukumoto, T. Agou *et al.*, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 13675.

3) T. Kuroda, M. Nakamura, R. Hyakutake, H. Fukumoto, K. Kubo, R. Inoue, T. Agou *et al.*, *Dalton Trans.* in press.