

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29日(土) 9:30 ~ 11:30 🏢 [F]2304(第4学舎 2号館 [3階] 2304)

[[F]2304-4am] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：庄子 良晃、百合野 大雅

◆ 日本語

9:30 ~ 9:40

[[F]2304-4am-01]

(ボリル)(シリル)テルリドとルイス塩基との反応

○水野 伊織¹、高橋 慎太郎¹、狩野 直和¹ (1. 学習院大)

◆ 日本語

9:40 ~ 9:50

[[F]2304-4am-02]

フェニル基を有するチオキサンチリウム塩の合成

○松崎 遥¹、長洞 記嘉¹ (1. 福岡大学)

◆ 日本語

9:50 ~ 10:00

[[F]2304-4am-03]

セレン配位部位を持つかさ高いフェロセニル基を有するシリレンの合成

○浜野 竜成¹、笹森 貴裕^{2,3} (1. 筑波大院数理、2. 筑波大数理物質、3. TREMS)

◆ 日本語

10:00 ~ 10:10

[[F]2304-4am-04]

5,10-ジクロロ-5,10-ジヒドロスチバンスレンの合成、構造、反応性

○大辻 駿介¹、正田 浩一朗^{2,3}、笹森 貴裕^{2,3} (1. 筑波大院数理、2. 筑波大数理物質、3. TREMS)

◆ 日本語

10:10 ~ 10:20

[[F]2304-4am-05]

安定なビス(フェロセニル)スタンナンセロンの合成と構造

○飯島 慶介¹、笹森 貴裕² (1. 筑波大院数理、2. 筑波大数理物質・TREMS)

◆ 日本語

10:20 ~ 10:30

[[F]2304-4am-06]

アミノ基が結合したNHC配位子を有する鉛(II)化学種の合成と反応性

○渡辺 亮太¹、福田 佳加²、石井 昭彦¹、中田 憲男¹ (1. 埼玉大院理工、2. 埼玉大理)

10:30 ~ 10:40

休憩

◆ 日本語

10:40 ~ 10:50

[[F]2304-4am-07]

イミノホスホナミドクロロシリレンとリチウムアリアルアミドとの反応：アミノシリレンからヒドロシライミンへの容易な1,2-水素移動

○宮原 哉太¹、渡邊 亮太¹、石井 昭彦¹、中田 憲男¹ (1. 埼玉大院理工)

◆ 日本語

10:50 ~ 11:00

[[F]2304-4am-08]

アルコキシド触媒を用いたジアルケニルシランのシリルホウ素化/環化を伴うシラシクロペンタンの合成

○上治 冠太¹、新谷 亮¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

11:00 ~ 11:10

[[F]2304-4am-09]

キラル銅錯体触媒を用いるイミノエステルと α -シアノケイ皮酸メチルとのジアステレオおよびエナンチオ選択的1,3-双極子環化付加反応

○石田 結衣¹、佐久間 夕季²、福澤 信一¹ (1. 中大理工、2. 中大院理工)

◆ 日本語

11:10 ~ 11:20

[[F]2304-4am-10]

光学活性ビスイミダゾリジンピリジン-コバルト触媒を用いたスピロシクロプロピルオキシインドールの三成分合成

○齋藤 孝明¹、荒井 孝義¹ (1. 千葉大院理)

◆ 日本語

11:20 ~ 11:30

[[F]2304-4am-11]

2-アルキニル-2'-ブromo-1,1'-ビフェニルを基質とした連続的硫黄挿入-環化反応による3環性含硫黄化合物の合成

○門脇 健太郎¹、石田 健人¹、坂井 教郎¹ (1. 東京理科大学)

(ボリル)(シリル)テルリドとルイス塩基との反応

(学習院大理) ○水野 伊織・高橋 慎太郎・狩野 直和

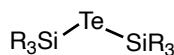
Reactivity of (boryl)(silyl)telluride toward Lewis bases (*Faculty of Science, Gakushuin University*) ○Iori Mizuno, Shintaro Takahashi, Naokazu Kano

We have previously synthesized (boryl)(silyl)tellurides, which have electropositive silyl and boryl groups on the tellurium atom. Herein, we present the reactivity of (boryl)(silyl)tellurides toward Lewis bases. The (boryl)(silyl)tellurides reacted with THF to induce the ring opening of the THF due to the Lewis acidity of the boron atom and the nucleophilicity of the tellurium center.

Keywords : Telluride; Silyl group; Boryl group; Lewis base

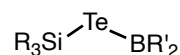
電気陽性な置換基を有するテルリドは、テルル中心が比較的強い求核性を示すことから、これまでにシリル基を導入したビス(シリル)テルリドが合成されてきた¹⁾。一方、ホウ素置換基をもつ(ボリル)(シリル)テルリドでは、ホウ素上の Lewis 酸性とテルルの求核性を併せ持つため、より高い反応性が期待できる。しかし、合成例が少なく、反応性については明らかにされていない²⁾。当研究室ではこれまでに、シリル基とボリル基の両方をもつ新規な(ボリル)(シリル)テルリドを合成した。今回、(ボリル)(シリル)テルリドと種々のルイス塩基との反応を検討したので報告する。

bis(silyl)telluride



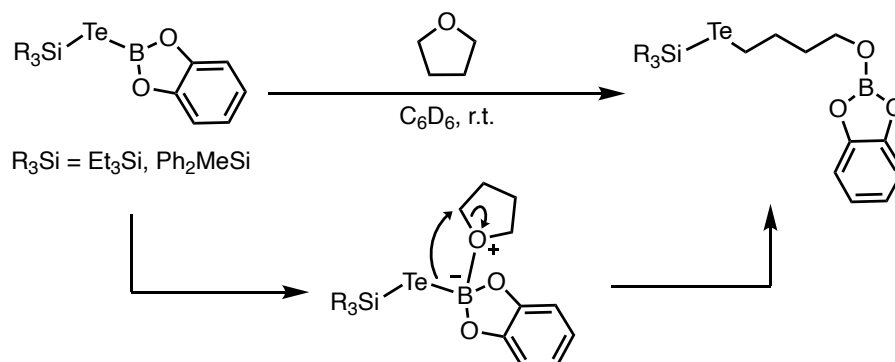
well known
nucleophilic

(boryl)(silyl)telluride



one example
nucleophilic
electrophilic

(ボリル)(シリル)テルリドは THF と反応し、THF が開環してテルルとホウ素の間に挿入した化合物が生成した。この反応性はホウ素上の Lewis 酸性とテルルの求核性を併せ持つことに起因すると考えられる。発表では、他のルイス塩基との反応についても報告する。



1) Schultz, E. K. V.; Harpp, D. N. *Synthesis* **1998**, 1137.

2) Sen, S. S. *et al. Chem. Commun.* **2023**, 59, 1669.

フェニル基を有するチオキサンチリウム塩の合成

(福岡大理¹⁾) ○松崎遥¹・長洞記嘉¹

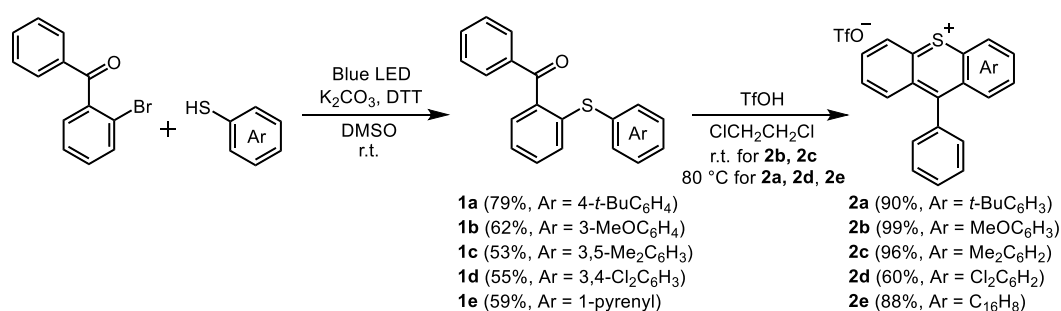
Synthesis of Thioxanthylum Salts Bearing a Phenyl Group (¹*Faculty of Science, Fukuoka University*) ○Haruka Matsuzaki,¹ Noriyoshi Nagahora,¹

We designed a synthetic route to thioxanthylum salts bearing a phenyl group via Lewis or Brønsted acid-promoted cyclization reaction of diarylthioether precursors. We found that this cyclization reaction tolerates a variety of diarylthioether precursors bearing electron-donating or electron-withdrawing substituents as well as π -extended aromatic hydrocarbons. The experimental and theoretical examination of electronic structures of their thioxanthylum scaffolds were also described.

Keywords : Thioether; Thioxanthylum salt; Intramolecular cyclization; UV-vis absorption spectroscopy

キサンチリウム誘導体は光増感剤やフォトレドックス触媒などとして用いられており、汎用性の高い合成法も確立されている。一方、チオキサンチリウム塩類の汎用的かつ簡便な合成法は報告されていない。そこで本研究では前駆体となるジアリールチオエーテルを光カップリング反応によって合成し、それらの分子内環化反応によってフェニル基を有するチオキサンチリウム塩の合成を検討した。合成した化合物の電子構造に関する調査も行った。

文献¹⁾を参考に 2-ブロモベンゾフェノンとアリールチオールを原料とし、光源に青色 LED を用いた光カップリング反応によってチオエーテル前駆体 **1a–e** の合成を行った。合成したチオエーテル前駆体 **1a–e** にブレンステッド酸としてトリフルオロメタンスルホン酸を作用させ、分子内環化反応を検討した。反応終了後、再沈殿操作によって単離精製を行い、新規なチオキサンチリウム塩 **2a–e** を収率 60 から 99%で得ることに成功した。



合成したフェニルを有するチオキサンチリウム塩 **2a–e** の電子構造を明らかにするため、紫外可視吸収スペクトルの測定を行った。530 から 760 nm 付近に極大吸収が観測され、これらはチオキサンチリウム骨格の π - π^* 電子遷移に由来することが分子軌道計算から示唆された。

1) B. Liu, C.-H. Lim, G. M. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13616–13619.

セレン配位部位を持つかさ高いフェロセニル基を有するシリレンの合成

(筑波大院数理¹・筑波大数理物質²・TREMS³) ○浜野 竜成¹・笹森 貴裕^{2,3}
 Synthesis of Silylenes Bearing a Bulky Ferrocenyl Group with a Selenium-coordinating Moiety
 (¹Graduate School of Science and Engineering, University of Tsukuba, ²Institute of Pure and Applied Science, University of Tsukuba, ³TREMS, University of Tsukuba) ○Ryusei Hamano,¹ Takahiro Sasamori^{2,3}

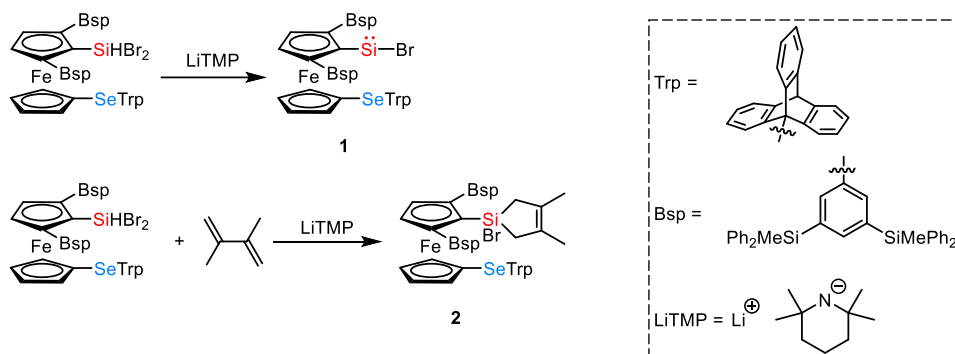
Low-coordinated species of heavier group 14 element such as a silylene are unique chemical species that possess both extremely high electrophilicity and nucleophilicity due to their empty p orbitals and lone pairs, making them promising small-molecule-activation molecules. Conversely, since they are very reactive, their synthesis and isolation should require kinetic and/or thermodynamic stabilization, by a sterically demanding substituent and/or a donor coordination, respectively.

We have previously developed a new bulky ferrocenyl group bearing an intramolecular selenium-coordination moiety which exhibits both a kinetic and thermodynamic stabilizing effects.¹ Here, we report the successful synthesis and trapping reactions of silylene **1** bearing the bulky ferrocenyl group.

Keywords : Silylene; Selenium; Silicon; Intramolecular Coordination; Ferrocene

ケイ素二価化学種シリレンに代表される高周期 14 族元素低配位化合物は、空の p 軌道と孤立電子対に由来する極めて高い求電子性に加え、孤立電子対による求核性を併せ持つ特異な化学種であり、小分子活性化分子として期待されている。一方、これらの化学種は非常に反応活性であるため、それらを合成・単離するためには立体保護による速度論的安定化あるいはドナーの配位による熱力学的安定化が必要である。

既に我々は、立体保護による速度論的安定化効果に加え、分子内にセレン配位部位を有することで、熱力学的な安定化効果も併せ持つ、新規なかさ高いフェロセニル基を開発した¹。今回、このかさ高いフェロセニル基を有したシリレン **1** の合成に成功し、種々の捕捉反応を行ったので報告する。



1) R. Hamano, T. Sasamori, The 104 CSJ annual meeting, P1-1pm-49, Chiba, Japan (2024).

5,10-ジクロロ-5,10-ジヒドロスチバンスレンの合成、構造、反応性

(筑波大院数理¹・筑波大数理物質²・TREMS³)

○大辻 駿介¹・正田 浩一朗^{2,3}・笹森 貴裕^{2,3}

Synthesis, structure, and reactivity of 5,10-dichloro-5,10-dihydrostibanthrene, (¹Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba, ²Department of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, ³TREMS, University of Tsukuba) ○Shunsuke Otsuji¹, Koichiro Masada^{2,3}, Takahiro Sasamori^{2,3}

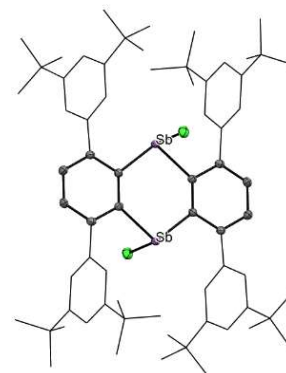
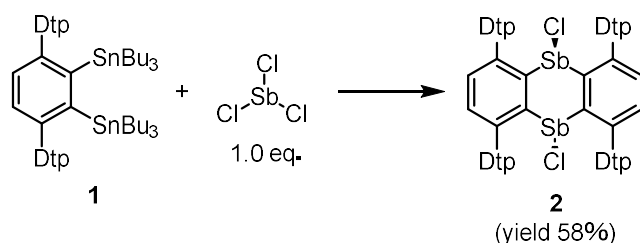
5,10-Dihydrostibanthrene, where the carbon fragments at the 9- and 10- positions of 5,10-dihydroanthracene are replaced with antimony fragments, attracts attention for their structure and reactivity. However, such species have been rarely synthesized,¹⁾ and the heteroatom-substituted derivatives were not reported.

In this presentation, we will report synthesis and reactivity of 5,10-dichloro-5,10-dihydrostibanthrene **2**. Treatment between *o*-distannylbenzene **1** with 1.0 eq. of antimony chloride (III) afforded dihydrostibanthrene **2** in 58% yield. Dihydrostibanthrene **2** was spectroscopically characterized, and the structural features have been revealed by SC-XRD analysis. Notably, the *trans* isomer was selectively obtained in this reaction. The compound adopts a planar structure, in contrast to the previously reported 5,10-dihydrostibanthrene.¹⁾ The reactivity of this compound was also investigated.

Keywords : 5,10-dichloro-5,10-dihydrostibanthrene, Antimony, transmetallation

9,10-ジヒドロアントラセンの9,10位の炭素原子をアンチモン原子に置換した5,10-ジヒドロスチバンスレンは、その特異な構造と反応性に興味をもたれる。しかし、合成例が少なく¹⁾、ヘテロ原子置換体については例がなかった。

本発表では、5,10-ジクロロ-5,10-ジヒドロスチバンスレン **2** の合成ならびに反応性について報告する。*o*-ジスタニルベンゼン誘導体 **1** を 1.0 当量の塩化アンチモン(III) と反応させたところ、スズとアンチモンの金属交換が進行し、5,10-ジクロロ-5,10-ジヒドロスチバンスレン **2** を収率 58% で得た。ジヒドロスチバンスレン **2** は各種スペクトルにより同定し、X線結晶構造解析を行い、その構造パラメータを明らかにした。この反応において、*trans* 体が選択的に得られており、その構造は、既報の5,10-ジヒドロスチバンスレン¹⁾と異なる、平面構造であることが分かった。また、ジヒドロスチバンスレン **2** の種々の反応についても検討を行ったので併せて報告する。



1) Uchiyama, Y. *Heteroat. Chem.* **2011**, 22, 377–378.

安定なビス(フェロセニル)スタンナンセロンの合成と構造

(筑波大院数理¹・筑波大数理物質²・TREMS³) ○飯島 慶介¹・笹森 貴裕^{2,3}

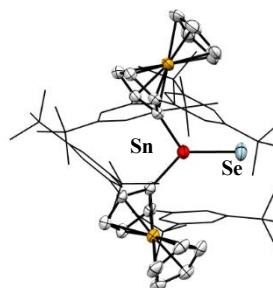
Synthesis and structure of a stable bis(ferrocenyl)stannaneselone

(¹ Graduate School of Science and Technology, Univ. of Tsukuba, ²Institute of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, ³TREMS, Univ. of Tsukuba) ○ Keisuke Iijima,¹ Takahiro Sasamori^{2,3}

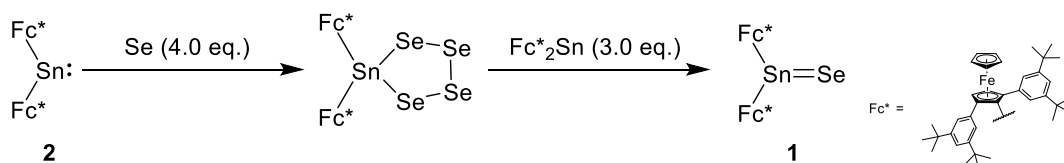
A stannaneselone is a double bond compound between tin and selenium atoms. Its structure and properties are of great interest as a heavier analogue of a ketone which plays an important role in organic chemistry. Conversely, the synthesis and isolation of a stannaneselone should be very difficult due to its extremely high reactivity. We previously reported the synthesis and isolation of bis(ferrocenyl)stannylene **2**¹⁾ bearing sterically demanding ferrocenyl groups. In this study, we have succeeded in the synthesis and isolation of a bis(ferrocenyl)stannaneselone **1** by the selenization of bis(ferrocenyl)stannylene **2**. Its structure will also be discussed.

Keywords: Stannaneselone; Ferrocene; Tin; Selenium; Steric Protection

スズとセレンの二重結合化合物であるスタンナンセロンは、有機化学において非常に重要な役割を果たしているケトンの高周期元素類縁体であり、その性質や構造に興味を持たれている。しかし、第三周期以降の高周期元素間の二重結合は、第二周期元素間の二重結合と比較して、結合距離が長く p 軌道間の重なりが小さいため、π 結合が弱く、きわめて反応活性である。そのため、スタンナンセロンは反応性が高く、容易に加水分解や自己多量化を起こすため、合成、単離が困難である。既に我々は、かさ高いフェロセニル基により立体保護されたビス(フェロセニル)スタンニレン **2** の単離を報告した¹⁾。本研究では、この化合物 **2** を単体セレンによりセレン化することでビス(フェロセニル)スタンナンセロン **1** の合成に成功した。また、X 線構造解析によりその構造を明らかにしたので報告する。



Molecular structure of stannaneselone **1**
(ORTEP drawing at 50% probability)



- 1) K. Iijima, K. Sugamata, P. K. Majhi, T. Sasamori, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2024**, e202400198.

アミノ基が結合した NHC 配位子を有する鉛(II)化学種の合成と反応性

(埼玉大院理工¹・埼玉大理²) ○渡邊 亮太¹・福田 佳加²・石井 昭彦¹・中田 憲男¹
 Synthesis and reactivity of lead(II) species supported by an amino-linked NHC ligand
 (¹Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, ²Faculty of Science, Saitama University) ○Ryota Watanabe,¹ Yoshika Fukuda,² Akihiko Ishii,¹ Norio Nakata²

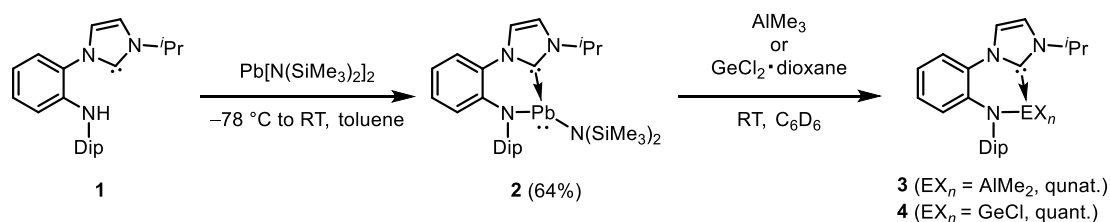
Metallylenes, the heavier analogs of carbenes, are highly reactive species due to their vacant orbital and lone pair electron. However, the lead derivatives, plumbylenes, are more stable due to inert pair effect, which limits examples of their unique reactivity. Here, we report the synthesis and reactivity of aminoplumbylene **2** supported by an amino-linked NHC ligand.

The reaction of amino linked NHC **1** with Pb[N(SiMe₃)₂]₂ in toluene at -78 °C yielded **2** as yellow crystals in 64% yield. As reactivities of **2**, transmetalation reactions with aluminum or germanium compounds proceeded efficiently in C₆D₆ to produce the corresponding products quantitatively. We also describe the catalytic application of **2** to hydroboration reaction of carbonyls.

Keywords : Lead(II) species; N-heterocyclic carbene; Amino group; transmetalation reaction

カルベンの高周期類縁体であるメタリレンは、空の軌道と非共有電子対を有しているため、高い反応性をもつ。しかし、鉛類縁体であるプルンビレンは不活性電子対効果により低配位状態が安定であるため、特異な反応性を示す例は少ない。本研究では、強力なドナー配位子であるアミノ基が結合したカルベン配位子 **1** を導入したアミノプルンビレン **2** を合成し、種々の反応性を調査したので報告する。

カルベン **1** にジアミノプルンビレンをトルエン中、-78 °Cで作用させることにより対応するプルンビレン **2** を黄色結晶として収率 64%で合成した。**2** の反応性として、重ベンゼン中でアルミニウムあるいはゲルマニウム試薬を作用させたところ、トランスメタル化反応が進行し、対応する生成物 **3** および **4** を定量的に与えた。本発表では、**2** を触媒とするカルボニル化合物のヒドロホウ素化反応についても述べる。



1) Cross, W. B.; Daly, C. G.; Ackerman, R. L.; Georgeb, I. R.; Jutzi, K. S. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 495–505.

イミノホスホナミドクロロシリレンとリチウムアリアルアミドとの反応：アミノシリレンからヒドロシライミンへの容易な 1,2-水素移動

(埼玉大院理工¹⁾) ○宮原 哉太¹・渡邊 亮太¹・石井 昭彦¹・中田 憲男¹

Reactions of iminophosphonamido-chlorosilylene with lithium arylamides: Facile 1,2-Hydrogen shift from Aminosilylenes to hydrosilaimines (¹*Graduate School of Science and Engineering, Saitama Univ.*) ○Kanata Miyahara,¹ Ryota Watanabe,¹ Akihiko Ishii¹ Norio Nakata¹

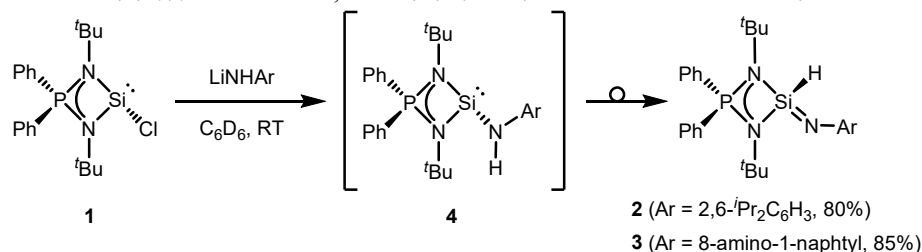
Silylene has a lone pair electron and a vacant p-orbital on the silicon atom, exhibiting ambiphilic properties, which leads to a variety of expected reactivities. Recently, we reported the synthesis of chlorosilylene **1** supported by an iminophosphonamide ligand and demonstrated that it exhibits stronger σ -donor properties than typical *N*-heterocyclic silylenes. Here, we describe reactions of **1** with various lithium arylamides.

Reactions of **1** with lithium arylamides yielded the corresponding hydrosilaimines **2** and **3**. The formations of **2** and **3** can be explained via a 1,2-hydrogen shift from the aminosilylenes **4** as an intermediate.

Keywords : silylene, silaimine, 1,2-hydrogen shift, lithium arylamide

シリレンは、ケイ素原子上に孤立電子対と空の p 軌道をもち、アンビフィリックな性質を有するため様々な反応性が期待される。例えば、アミジナートクロロシリレンとリチウムアリアルアミドとの反応では、対応する置換生成物として、アミノシリレンだけでなく、¹⁾ Si(I)-Si(III)混合原子価化合物の生成も報告されている。一方、我々はイミノホスホナミド配位子を導入したクロロシリレン **1** の合成に成功し、³⁾ これが従来の *N*-ヘテロ環状シリレンよりも強い σ ドナー性を明らかにしている。本発表では、**1** のさらなる反応性の解明を目的に、様々なリチウムアリアルアミドとの反応を検討したので報告する。

1 とリチウムアリアルアミドとの反応では、アリアル基の立体的な大きさに関係なく、対応するヒドロシライミン **2** および **3** が得られた。**2** および **3** の生成は、対応するアミノシリレン中間体 **4** からの 1,2-水素転位を経由して生成したと考えられる。



1) Pandey, M. K.; Hendi, Z.; Wang, X.; Bhandari, A.; Singh, M. K.; Rachuy, K.; Kushvaha, S. K.; Herbst-Irmer, R.; Stalke, D.; Roesky, H. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202317416.

2) Yadav, R.; Sun, X.; Köppe, R.; Gamer, M. T.; Weigend, F.; Roesky, P. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202211115.

3) Takahashi, S.; Sekiguchi, J.; Ishii, A.; Nakata, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 4055–4059.

アルコキシド触媒を用いたジアルケニルシランのシリルホウ素化/環化を伴うシラシクロペンタンの合成

(阪大院基礎工¹⁾) ○上治 冠太¹・新谷 亮¹

Alkoxide-Catalyzed Synthesis of Silacyclopentanes via Silylborylative Cyclization of Dialkenylsilanes

(¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Kanta Ueji,¹ Ryo Shintani¹

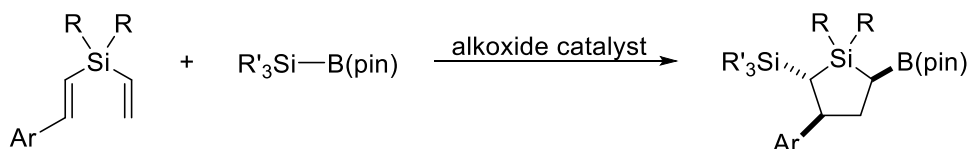
Silicon-containing cyclic compounds have attracted much attention in the field of pharmaceutical and materials science, and their synthetic methods have been actively investigated. Among them, silacyclopentanes, silicon-switched analogs of cyclopentanes, are expected to be useful as biologically active substances. However, despite the recent advances in the synthesis of complex silicon-containing cyclic compounds, synthetic methods for multisubstituted silacyclopentanes are currently still limited.¹

In this context, we focused on the reaction of alkenes with silylboronic esters in the presence of an alkoxide catalyst² to develop a new synthetic method of multisubstituted silacyclopentanes in a stereoselective manner. As a result, we found that styryl(vinyl)silanes undergo 1,4-silylborylative cyclization to give the corresponding silacyclopentanes with high position- and stereoselectivity.

Keywords : Alkoxide Catalyst; Silylborylation; Silylboronate; Silacyclopentane; Dialkenylsilane

含ケイ素環状化合物は創薬や材料科学の分野で大きな注目を集めており、その合成法は盛んに研究されている。中でも、シクロペンタンのケイ素等価体であるシラシクロペンタンは生理活性物質としての利用が期待されている。しかしながら、近年、複雑な含ケイ素環状化合物の合成が可能になってきているにもかかわらず、多置換シラシクロペンタンの合成法は未だに非常に限られている¹。

このような背景のもと、今回我々は、多置換シラシクロペンタンの新たな立体選択的合成法を開発するために、アルコキシド触媒によるアルケンとシリルボロン酸エステルとの反応²に着目した。その結果、スチリル(ビニル)シランを基質に用いることで、環化を伴う1,4-シリルホウ素化が位置および立体選択的に進行し、対応する多置換シラシクロペンタンが効率よく得られることを見出した。



1) K. Igawa, D. Yoshihiro, Y. Abe, K. Tomooka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 5814.

2) H. Ito, Y. Horita, E. Yamamoto, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8006.

キラル銅錯体触媒を用いるイミノエステルと α -シアノケイ皮酸メチルとのジアステレオおよびエナンチオ選択的 1,3-双極子環化付加反応

(中大理工¹・中大院理工²) ○石田 結衣¹・佐久間 夕季²・福澤 信一¹

Copper-Catalyzed Diastereo- and Enantioselective 1,3-Dipolar Cycloaddition of Iminoesters with Methyl α -cyanocinnamate (¹*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, ²*Graduate School of Science and Engineering, Chuo University*) ○Yui Ishida¹, Yuki Sakuma², Shin-ichi Fukuzawa¹

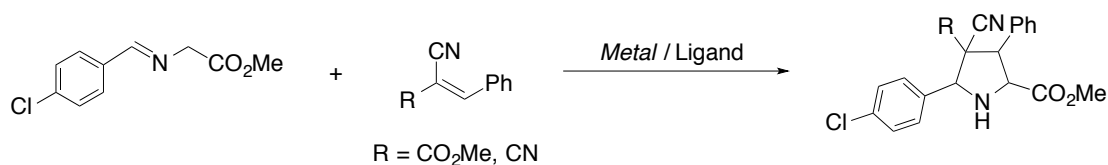
Pyrrolidine compounds with tetrasubstituted carbons at the C4-position show high biological activity, and their stereoselective synthesis is required. One method for the efficient and selective synthesis of these derivatives is the 1,3-dipolar cycloaddition using metal complex catalysts. However, diastereo- and enantioselective synthesis of these reactions with Methyl α -cyanocinnamate has not yet been achieved.

In this work, we report the diastereoselective 1,3-dipolar cycloaddition of azomethine ylides with cyanoalkene using chiral copper/Fsulphos complexes. The reaction proceeded in good yield, highly diastereoselective synthesis of pyrrolidines with a quaternary carbon at the C4-position.

Keywords : Cycloaddition; Azomethine Ylide; Pyrrolidine; Copper Catalyst; Asymmetric Synthesis

C4 位に四置換炭素を有するピロリジン誘導体は、高い生物活性を示し、その立体選択的の合成が求められている。これらを構築する手法として、金属錯体触媒を用いる 1,3-双極子環化付加反応が挙げられる。しかし、これらの反応に α -シアノケイ皮酸メチルを用いた場合の、ジアステレオ選択的、エナンチオ選択的の合成は未達成である。

今回、我々はキラル銅錯体触媒を用いたアゾメチンイリドとシアノアルケンとの 1,3-双極子環化付加反応によって所望のピロリジン誘導体を高ジアステレオ選択的に得られることを見出した。



1) L.-W. Tang, *et al.*, *Tetrahedron* **2017**, 73, 923-930.

2) V. Rajkumar, *et al.*, *Tetrahedron* **2016**, 72, 5578-5594.

光学活性ビスイミダゾリジンピリジン-コバルト触媒を用いたスピロシクロプロピルオキシインドールの三成分合成

(千葉大院理) ○齋藤 孝明・荒井 孝義

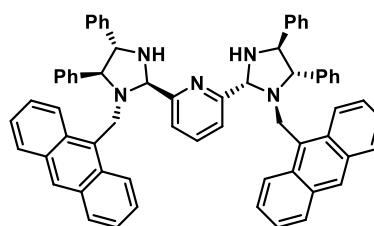
Three-Component Synthesis of Spirocyclopropyl Oxindole Using Chiral Bis(imidazolidine) Pyridine-Cobalt Catalyst (*Graduate School of Science, Chiba University*) ○Takaaki Saito, Takayoshi Arai

Spirooxindole is an important structure found in various bioactive natural alkaloids and pharmaceutical candidates.¹⁾ We have developed a series of chiral bis(imidazolidine) pyridine (PyBidine) ligands for metal-catalyzed asymmetric reactions.²⁾ For the example, a newly prepared *N*-9-anth-PyBidine-Co(OAc)₂ catalyst was discovered for the condensation reaction of benzylidenemalononitriles and 3-chlorooxindoles to give the chiral spirooxindoles.³⁾ However, the synthesis of alkylidenemalononitrile substrates has often caused problem in the yield and purity. Here, we provide a new protocol for accessing wide range of chiral spirooxindole synthesis via the three-component-reaction of aldehyde, malononitrile and 3-chlorooxindole.

Keywords : Asymmetric Synthesis, Chiral Catalyst, Spiro Compound, Cobalt

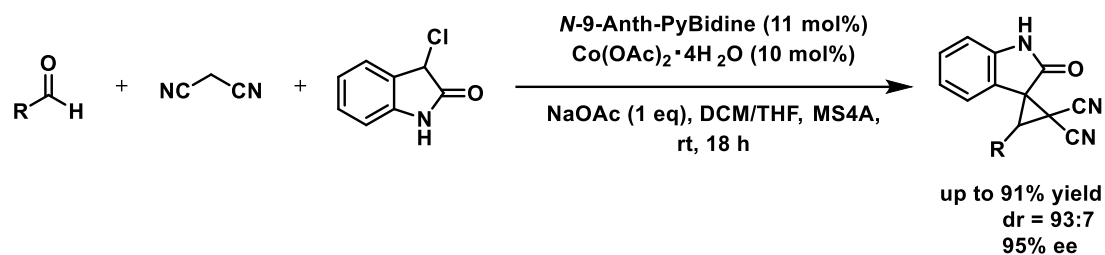
スピロオキシインドール骨格は様々な生理活性アルカロイドや医薬品候補に含まれる重要な構造であり、創薬領域において注目されている¹⁾。当研究室では、独自に開発した光学活性ビスイミダゾリジンピリジン(PyBidine)²⁾を配位子として用いて、ベンジリデンマロノニトリルを基質とする反応を開発してきた。昨年の化学会年会では、光学活性スピロシクロプロピルオキシインドール誘導体をベンジリデンマロノニトリルと 3-クロロオキシインドールを用い、高い不斉収率で合成したことを報告した³⁾。

本研究では、さらなる展開として、アルデヒドとマロノニトリル、3-クロロオキシインドールを基質とする三成分反応にも適用可能であることを見出し、二成分反応と同様に高収率かつ高エナンチオ選択性でシクロプロパン化体を合成できることを明らかにした。



N-9-Anth-PyBidine

PyBidine is abbreviation of bis(imidazolidine)pyridine.



1) Na Wang, *et al. Org. Lett.* **2022**, 24, 8553

2) Arai, T.; Mishiro, A.; Yokoyama, N.; Suzuki, K.; Sato, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5338.

3) 齋藤 孝明、荒井 孝義、日本化学会 第 104 春期年会(2024)、[E1112-3am-12]

2-アルキニル-2'-ブロモ-1,1'-ビフェニルを基質とした連続的硫黄挿入-環化反応による 3 環性含硫黄化合物の合成

(東理大創域理工) ○門脇 健太郎・石田 健人・坂井 教郎

Synthesis of Tricyclic Sulfur-Containing Compounds via Sequential Sulfur Insertion-Cyclization Reaction of 2-Alkynyl-2'-bromo-1,1'-biphenyls (*Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Kentarō Kadowaki, Kento Ishida, Norio Sakai

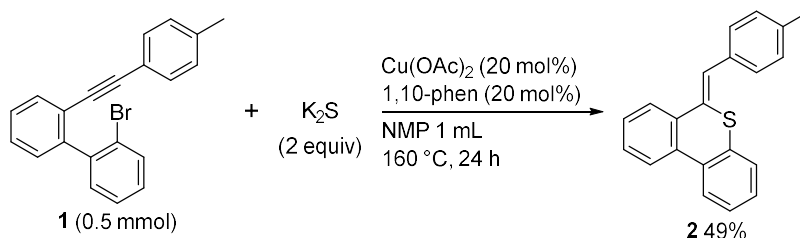
Sulfur-containing heterocycles are valuable frameworks found in natural products and pharmaceuticals. Therefore, the development of new synthetic methods for these compounds is a significant challenge. An efficient synthetic strategy utilizes domino reaction combining sulfur atom insertion and cyclization reactions, and various methods have been developed to date. For example, we have previously reported a reaction for the synthesis of benzo[*b*]thiophenes *via* domino reaction combining sulfur insertion and 5-*endo* cyclization using 2-alkynyl iodobenzene and hexamethyldisilathiane as substrates. In this study, we investigated the synthesis of tricyclic sulfur-containing heterocycles *via* sequential sulfur insertion-cyclization reactions by using 2-alkynyl-2'-bromo-1,1'-biphenyls as the substrate.

As a result, we found that the reaction of the substrate **1** with potassium sulfide in the presence of Cu(OAc)₂ in NMP solvent at 160°C afforded the desired 6*H*-dibenzo[*b,d*]thiopyran derivative **2** in 49% yield.

Keywords : Heterocycles; Sulfur insertion reaction; Cyclization reaction; Domino reaction

含硫黄複素環は天然物や医薬品に見られる有用な骨格であり、新しい合成法の開発は重要な課題である。その効率的な合成戦略として、硫黄原子の挿入と環化反応を連続的に行う手法があり、これまでに様々な反応が開発されてきた^{1,2)}。我々は既に、その一例として、2-アルキニルヨードベンゼンとヘキサメチルジシラチアンを用いた、硫黄の挿入と 5-*endo* 環化反応を連続的に行うベンゾ[*b*]チオフェン類の合成反応を報告している³⁾。本研究では、基質として 2-アルキニル-2'-ブロモ-1,1'-ビフェニルを用い、連続的硫黄挿入-環化反応による 3 環性含硫黄複素環化合物の合成について検討した。

検討の結果、基質 **1** と、硫黄源として硫化カリウムを用いて、酢酸銅(II)の存在下、NMP 溶媒中、160°Cで反応を行うと、硫黄挿入と 6-*exo* 環化反応が連続的に進行し、6*H*-ジベンゾ[*b,d*]チオピラン誘導体 **2** が 49%の収率で得られることが分かった。



- 1) Feng, J.; Lv, M.; Lu, G.; Cai, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 5312-5317.
- 2) Yasuike, S.; Shiratori, S.; Kurita, J.; Tsuchiya, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1999**, 47, 1108-1114.
- 3) Nakajima, T.; Takeuchi, R.; Oomori, K.; Ishida, K.; Ogiwara, Y.; Sakai, N. *Synthesis* **2023**, 55, 779-785.