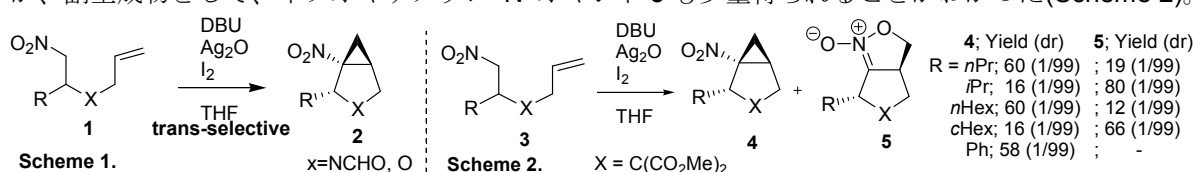


脂肪族ニトロ化合物の立体選択的シクロプロパン化反応

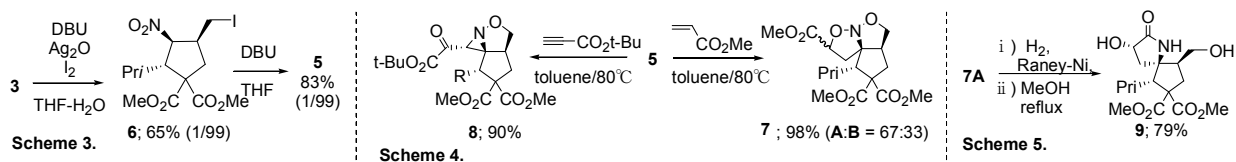
Stereoselective Cyclopropanation of Aliphatic Nitro Compounds

森山隆明, 池田功介, 上村明男 [山口大学大学院医学系研究科]

最近我々は、ニトロアルケンへの N-アリルホルムアミドの共役付加によって合成した第一級ニトロ化合物 **1** が、塩基性条件下で酸化銀とヨウ素を作用させると、立体選択的にシクロプロパン化できる反応を見出した(scheme 1)¹⁾。この反応を炭素環構築へ展開したところ、従来と異なる興味深い結果が得られた²⁾。例えばマロン酸エステルをニトロアルケンと共役付加させた環化前駆体 **3** に対して同様の条件でシクロプロパン化反応を行うと、目的のビスクロ[3.1.0]ヘキサン **4** が立体選択的に得られたが、副生成物として、イソオキサゾリン-N-オキシド **5** も少量得られることがわかった(Scheme 2)。



この副生成物 **5** はヘテロ環構築の場合(X = NCHO, O)には全く得られなかったものである。**4** と **5** の化学選択性は環化前駆体の置換基 R の高さに依存し、R が第一級アルキル基の時は **4** が約 3 : 1 の比で主生成物として得られたが、第二級アルキル基である時は **5** が主生成物として得られた。含水 THF 中で環化前駆体 **3** のシクロプロパン化反応を行うと、ヨードメチルシクロペンタン **6** が単一の異性体として 65% 得られた(Scheme 3)。この生成物 **6** を塩基で処理するとイソオキサゾリン-N-オキシド **5** が 83% 得られたことから、生成物 **6** はシクロプロパン化反応の中間体であると考えられる。



イソオキサゾリン-N-オキシド **5** を用いた 1,3-双極子環化付加反応の検討を行った(Scheme 4)。例えばイソオキサゾリン-N-オキシド **5** にアルケンを作用させると環化付加体 **7** が約 2:1 の立体選択性で 98% 得られた。また **5** に対してアルキンを作用させると、アジリジン誘導体 **8** が単一の異性体として 90% 得られた。環化付加体 **7** は水素雰囲気下において、Raney-Ni で処理した後、MeOH 溶媒中で reflux することでスピロ環化合物 **9** へと変換できた。(Scheme 5)。

<参考文献>

- 1) Kamimura, A.; Kadowaki, A.; Yoshida, T.; Takeuchi, R.; Uno, H. *Chem.-Eur. J.* **2009**, *16*, 10330.
- 2) Kamimura, A.; Takeuchi, R.; Ikeda, K.; Moriyama, T.; Sumimoto, M. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, ASAP.

発表者紹介

氏名 森山隆明 (もりやまたかあき)
 所属 山口大学大学院医学系研究科
 応用分子生命科学系専攻
 学年 博士前期課程 1 年
 研究室 生命有機合成化学研究室

