

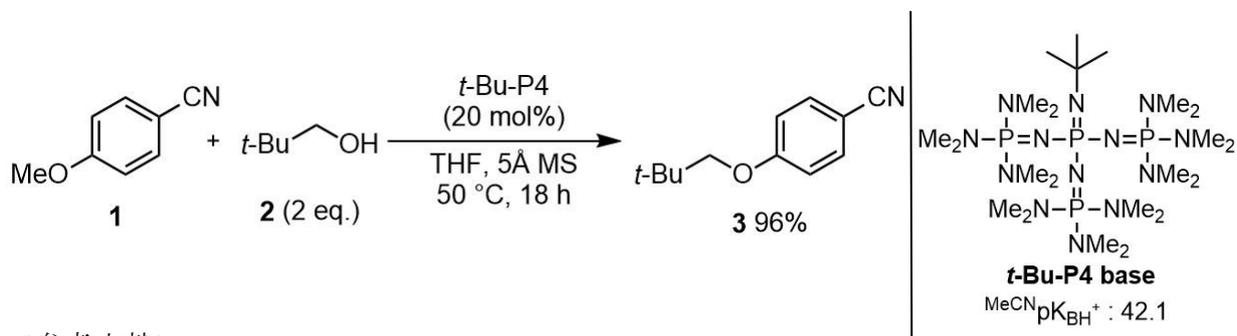


# フォスファゼン塩基 *t*-Bu-P4 による炭素-メトキシ結合の触媒的分子変換 Phosphazene base *t*-Bu-P4 catalyzed transformations of carbon-methoxy bonds

林和寿<sup>1</sup>、重野真徳<sup>1</sup>、根東義則<sup>1</sup> (1 東北大院薬)

芳香族メトキシ化合物は様々な誘導体が入手容易であることに加えて、オルトリチオ化や芳香族求電子置換反応を含む多岐の分子変換反応に利用できるため、有機合成化学分野で重要な基本骨格のひとつである。従って、芳香族炭素-メトキシ結合の直接的な変換反応の開発に興味をもたれる。しかしながら、芳香族炭素-ハロゲン結合と比べると、炭素-メトキシ結合は強固で安定性が高いため、その変換反応の例は限られる。例えば、最近ではニッケル触媒を用いて炭素-炭素、炭素-水素、炭素-窒素および炭素-ホウ素結合への変換反応が開発された。<sup>1)</sup> また、光触媒<sup>2)</sup> やブレンステッド酸触媒<sup>3)</sup> 反応系に加えて化学量論量の塩基を用いた反応も報告されている。<sup>4)</sup>

当研究室では、高高いフォスファゼン塩基 *t*-Bu-P4 塩基を触媒的に用いて、芳香族フッ素化合物の芳香族求核置換反応(S<sub>N</sub>Ar)が効率的に進行することを明らかにした。<sup>5)</sup> 今回、電子不足なメトキシアレーンを反応基質として用いると、アルコールを求核剤としたメトキシ基との交換反応が進行することを見出した。例えば、20 mol%の *t*-Bu-P4 存在下 THF 溶媒中で *p*-アミノニトリル **1** と 2 当量の求核剤 **2** を加熱攪拌したところ、メトキシ基と **2** の交換反応が進行し、生成物 **3** が収率 96% で得られた。なお、今回の反応では、他の有機塩基または無機塩基を用いても反応はほとんど進行しない。本反応では、アミン、エーテル、オレフィンなどの官能基を有するアルコールにも適応できることを見出した。発表では基質適用範囲、および反応機構の詳細について述べる。<sup>6)</sup>



## <参考文献>

- 1) Tobisu, M.; Chatani, N. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* 1717.
- 2) Tay, N.E.S.; Nicewicz, D.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16100.
- 3) Mishra, A. K.; Verma, A.; Biswas, S. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 3403.
- 4) Wang, X.; Li, C.; Wang, X.; Wang, O.; Dong, X.; Duan, A.; Zhao, W. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 4267.
- 5) Ueno, M.; Hori, C.; Suzawa, K.; Ebisawa, M.; Kondo, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1965.
- 6) Shigeno, M.; Hayashi, K.; Kumada, K.; Kondo, Y. *Chem. Eur. J.* Accepted.

## 発表者紹介

氏名 林和寿 (はやしかずとし)  
 所属 東北大学大学院 薬学研究科  
 分子薬科学専攻  
 学年 博士課程前期 2年  
 研究室 分子変換化学分野 (根東研究室)

