

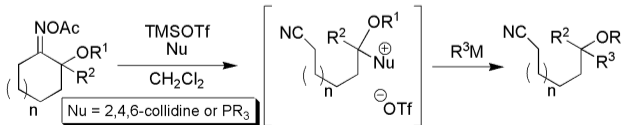
30F-am03

ベックマン開裂反応の高次利用：ルイス塩基によるカチオン性塩中間体形成と炭素求核種導入

藤岡 弘道¹, ○木村 隆史¹(¹阪大院薬)

【目的】当研究室ではこれまでに、アセタール化合物にピリジン類やホスフィン類存在下、TESOTf を作用させることによりカチオン性塩中間体を形成し、様々な求核種が導入できることを見出している。今回我々は、この塩中間体がオキソニウムイオンの安定な等価体であることに着目し、他のオキソニウムイオンを経る反応においても塩中間体を生成させ、改めて求核種を導入する反応が可能になるのではないかと考え、我々が過去に見出したベックマン開裂反応の高次利用法において検討することとした。

【方法と結果】 α -アルコキシオキシムエステルに対して 2,4,6-コリジンまたはホスフィン類存在下 TMSOTf を作用させるとベックマン開裂反応が進行し、安定なカチオン性塩中間体が形成した。ここに種々の有機金属試薬を作用させることにより望みのニトリル体が得られた。本手法では、通常のおキソニウムイオンの反応では困難である別途調製した求核種を導入することが可能である。



Reactive Intermediate Salt