

研究 成 果 報 告 書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		超反応性集積多価アニオン炭素反応種の合成反応			
研究テーマ (欧文) AZ		Synthetic Reactions of Hyper Reactive Multicarbanions			
研究氏 代 表 名 者	カナ CC	姓)シンドウ	名)ミツル	研究期間 B	2007 ~ 2009 年
	漢字 CB	新藤	充	報告年度 YR	2009 年
	ローマ字 CZ	Shindo	Mitsuru	研究機関名	
研究代表者 CD 所属機関・職名		九州大学先端物質化学研究所・准教授			
概要 EA (600 字～800 字程度にまとめてください。) エステルエノラートのビニル位をリチオ化したエステルジアニオンは形式上一つの炭素上に二つのアニオンが存在する反応種であり、強い求核性と連続反応の設計が可能な多機能炭素反応活性種である。しかし、これまでその生成や反応に関して報告例はほとんどない。筆者は α ジブロモエステルをダブルリチオ化することでエステルジアニオンが生成することを既に見出しているが、-20度以上でイノラートに分解してしまうほど不安定なため、反応種として活用するにはより安定なジアニオンの設計が必要となる。そこで今回アミドエノラートをリチオ化することでアミドジアニオンの生成を検討した。その結果、カルボニルの α 位をジブロモ化したピロリジノアミドを tert-ブチルリチウムで処理することにより 0度でも比較的安定なアミドジアニオンの生成に成功した。この活性種を用いた新反応の開拓を検討したところ、芳香族求核置換反応(SNAr)に優れた反応性を示すことが明らかとなった。そして、1-フルオロ-2-ナフトイミンと反応させると、芳香族求核置換反応に引き続き 6π アザ電子環状反応が進行し、ベンゾイソキノリンがワンポットで生成する新連続反応を見出した。芳香族求核置換反応で生成したアミドエノラートの HOMO のエネルギーレベルが極めて高いため、通常では高温でしか進行しないアザ電子環状反応が 0度でも速やかに進行し、生じたアミナールが酸処理によりピロリジンを放出したためにベンゾイソキノリンが生成したと考えられる。本連続反応はジアニオン種の特徴が発揮された反応である。すなわち求核置換反応後もエノラートという反応活性種であるため実現したものである。今後のジアニオン種を用いた連続反応のプロトタイプとなる反応である。					
キーワード FA	ジアニオン	芳香族求核置換反応	電子環状反応	連続反応	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要^{EZ}

We have already found the ester dianion species, formally two anions on one carbon, via lithiation of α,α -dibromoesters, but this is unstable over $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. In this research, we examined to prepare more stable dianions. As a result, the amide dianion species derived from an α,α -dibromo amide, was found to be stable enough to use synthetic reactions. This dianion reacted with 1-fluoro-2-naphthoaldehyde imine to give benzoisoquinoline in good yield after quenching with HCl aq. The proposed reaction mechanism is as follows: the dianion attached to the substrate via aromatic nucleophilic substitution mode ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$) to give a naphthoimine attached to an amide enolate, which was immediately cyclized via 6π azaelectrocyclization to afford cyclic hemiaminal. The treatment of the product with strong protic acid led to the protonation on the pyrrolidine to eliminate the amine to furnish the final product. Since usually, $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ reaction to this substrate can only be achieved by using strong nucleophiles like alkyl lithium, the nucleophilicity of the dianion is strong enough to proceed the reaction. The azaelectrocyclization would be highly enhanced by the amide enolate. In conclusion, we have found a new tandem reaction of $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ -azaelectrocyclization providing benzoisoquinolines.