

## ビニルシクロプロパンの環開裂を用いたラジカルカスケード反応の反応機構的研究

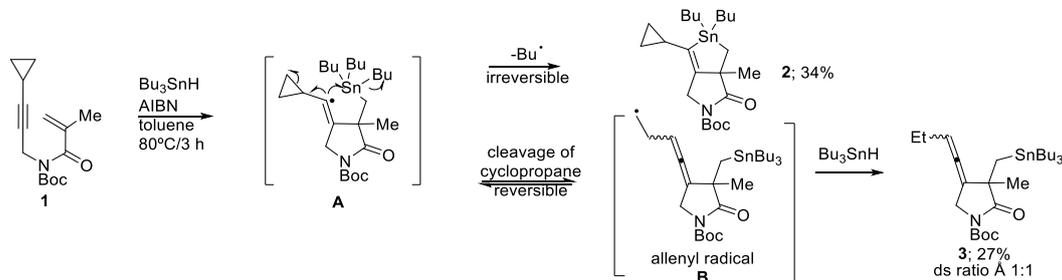
(山口大工) ○蒲原 信弘・甲野 健人・川本 拓治・上村 明男

A mechanistic study on radical cascade reaction triggered by tin radical using ring opening of cyclopropyl substituent (*Department of Applied Chemistry, Yamaguchi University*) Nobuhiro Kamohara, Kento Kono, Takuji Kawamoto, Akio Kamimura

Amide-type 1,6-aza-enynes, readily prepared from propargylic tosylates and N-Boc unsaturated amide, underwent radical cascade to give bicyclic stannolane when treated with tin radical. To investigate reaction mechanism, we prepared cyclopropyl-substituted derivative, and expected ring opening when vinylic radical intermediate is generated. We will discuss our preliminary results of radical clock experiments to probe mechanistic aspect of the radical cascade.

**Keywords** : Radical cascade reaction; 1,6-enynes; Tin radical; Cyclopropane; Radical clock

最近我々は 1,6-アザエンイン化合物に対してスズラジカルを作用させるとスズ原子上への直接的ラジカル置換反応を含むラジカルカスケード反応が進行することを見いだしたり。この反応はビニルラジカル中間体がスズ上への直接ラジカル置換反応を進めていると考えられている。そこで速度論的な考察を行うために、ビニルラジカルの隣接位にシクロプロパンを導入し、中間体であるシクロプロピルビニルラジカルの環開裂によるラジカルクロックを用いた反応速度的な考察を行った<sup>2)</sup>。



環化前駆体 **1** を AIBN 存在下  $10^{-2}$  M 濃度の  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  と  $80^\circ\text{C}$  で反応させたところ二環性スタノラン **2** と **3** がそれぞれ 34% と 27% の収率で得られた。 $\text{Bu}_3\text{SnH}$  の濃度を変化させて  $60^\circ\text{C}$  から  $100^\circ\text{C}$  で反応を行ったところ、 $\text{Bu}_3\text{SnH}$  の濃度と生成比  $[\mathbf{3}]/[\mathbf{2}]$  は 0 でない切片を持つ直線関係があることがわかった。このことはビニルラジカル **A** が環開裂したアレニルラジカル **B** を与える反応はスタノラン **2** を与えるラジカル置換反応より速い可逆過程であることを示唆する。無置換シクロプロピルビニルラジカルの環開裂の反応速度定数は正確に決定されていないので、現在の見積りを進めている。

1) A. Kamimura, T. Yoshinaga, F. Noguchi, K. Miyazaki, H. Uno, *Org. Chem. Front.* **2015**, 2, 713; A. Kamimura, T. Itaya, T. Yoshinaga, R. Nozawa, T. Kawamoto, M. Sumimoto, H. Uno, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 1700.

2) K. K. Milnes, S. E. Gottschling, K. M. Baines, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 3530.