

光／ルイス酸触媒によるピリジンの脱芳香族的骨格転位反応の開発

(東工大理) 平野 翔平・岩澤 伸治・鷹谷 絢

Photo- and Lewis Acid-promoted Dearomative Skeletal Rearrangement of Pyridine
(*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*) Shohei Hirano, Nobuharu Iwasawa,
Jun Takaya.

6 π -aromatic compounds such as benzene and pyridine undergo various skeletal rearrangement reactions upon deep ultraviolet light irradiation via highly reactive intermediates such as biradicals to afford dearomatized products such as Dewar benzene. However, such photoreactions often suffer from low reactivity, low product-selectivity, and the use of quartz glasswares to pass the deep UV, thus limiting their synthetic utility in organic synthesis. In this presentation, we report an unprecedented photo-promoted dearomative skeletal rearrangement reaction of pyridines in the presence of boron reagents and Lewis acids to afford pyrrolidine derivatives with an azabicyclo[3.1.0]bicyclohexene skeleton.

The resulting product furnishes both enamine and cyclopropane moieties that can be further functionalized and used for C–C bond formations. This would be a highly useful synthetic intermediate for alkaloid synthesis. This work reveals new photoreactivity of pyridines enabled by the combined use of a boron reagent and photoenergy.

Keywords : Pyridine, Dearomatization, Pyrrolidine, Photoreaction, Boron

ベンゼンやピリジンなどの6 π 芳香族化合物は、深紫外光の照射により励起されることでビラジカル中間体等を介した骨格転位反応を起こし、デュワーベンゼンなどの脱芳香族生成物を与えることが古くから知られている。しかしこれらの反応は一般に効率や選択性が低く、また300 nm以下の短波長光を必要とするため石英容器を用いる必要があるなどといった問題点がある。従って、これらの反応で生じる高反応性中間体や生成物を合成化学的に利用した例は少ない。

今回我々は、適切なホウ素反応剤とルイス酸存在下でピリジンの光反応を行うと、ピリジンの脱芳香族化を伴う骨格転位反応が進行し、アザビシクロ[3.1.0]ヘキセン骨格をもつピロリジン誘導体が得られることを見出した。本生成物は、様々な官能基化や結合形成が可能なエナミン部位とシクロプロパン部位を併せもっており、アルカロイドなどの有用含窒素化合物の合成中間体として有用性が高い。本反応は、ホウ反応剤と光エネルギーを利用することで従来例のないピリジンの脱芳香族化反応を達成したものと意義深い。

