触媒的 arsa-Wittig 反応における高活性ヒ素触媒の開発

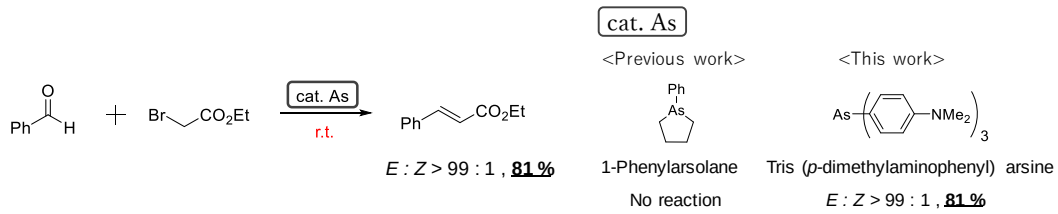
（京工繊大院工芸）○行安　純哉・稲葉　凌斗・井本　裕顕・中　建介

Development of Highly Active Arsenic Catalyst for Arsa-Wittig Reaction (*Grad. Sch. of Sci. and Tech., Kyoto Inst. of Tech.*) ○Junya Yukiyasu, Ryoto Inaba, Hiroaki Imoto, Kensuke Naka

Wittig reaction produces a carbon-carbon double bond and is widely used in organic synthesis due to the usefulness of alkenes. Arsenic catalyst provides highly selective thermodynamically stable *E* isomer even at room temperature. However, at room temperature, the nucleophilic attack of 1-phenylarsolane does not proceed well, and the target product cannot be obtained in high yield. Therefore, we developed tris (*p*-dimethylaminophenyl) arsine as an arsenic catalyst that focuses on nucleophilicity to obtain *E*-isomer alkenes in high yields even at room temperature **(Scheme 1)**.

Keywords ： Organoarsenic Chemistry; Wittig Reaction; Pnictogen

Wittig 反応は炭素-炭素二重結合を形成する反応であり、アルケンの有用性から有機合成において幅広く用いられている。近年、Wittig 反応における課題であったホスフィンオキシドの除去についてシラン還元剤を用いることでリン化合物は触媒量で反応が進行することが明らかになった [1)]。また、リンに代わり同族元素であるヒ素を触媒として用いても反応が進行し、室温下でも熱力学的に安定な *E* 体が高選択的に得られることが知られていた [2)]。我々はヒ素触媒として 1-フェニルアルソランを開発したが、室温下ではヒ素の持つ s 性の高さから求核攻撃がうまく進行しないという課題があった [3)]。そこで、ヒ素ならではの設計指針として室温下でも *E* 体アルケンを高収率で得られるような求核性に焦点を当てたヒ素触媒として、トリス (*p*-ジメチルアミノフェニル) アルシンを開発した。以前のヒ素触媒では室温下で反応が進行しなかったが、今回開発したヒ素触媒では収率 81 %で目的化合物が得られた **(Scheme 1)**。



Scheme 1. Arsa-Wittig reaction

1) C. J. O'Brien, *et al. Angew. Chem. Int. Ed*. **2009**, *48*, 6836-6839. 2) L. Shi, *et al. J. Org. Chem*. **1989**, *54*, 2028-2030. 3) R. Inaba, *et al. Chem. Eur. J*. **2020**, *26*, 13400-13407.

© The Chemical Society of Japan