

スピロ環形成を狙った電子移動による付加環化反応

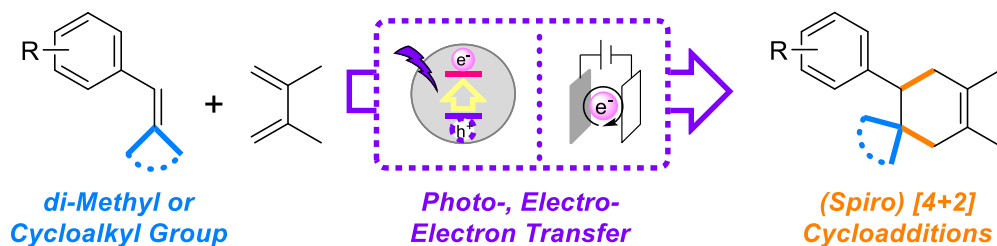
(東農工大院) ○中山 海衣・神谷 秀博・岡田 洋平

Cycloadditions for Spirocycles Synthesis via Electron Transfer (Tokyo University of Agriculture and Technology) ○Kaii Nakayama, Hidehiro Kamiya, Yohei Okada

We have been studying the [4+2] cycloaddition reactions by electron transfer¹. In particular, the reaction using *trans*- β -methyl styrenes was developed by electrolysis and TiO₂ photocatalysis²⁻⁴. In the present work, we tried to investigate the effect of the substituent at the β -position of the aromatic ring on the formation of 6-membered rings, which was fixed in previous reports. When the β -position of the aromatic ring was exchanged from methyl to *di*-methyl group, the yield decreased significantly. This suggested that the substituent at the β -position of the aromatic ring has a significant effect on the formation of the cycloaddition. When the cycloalkyl group was introduced to the β -position, corresponding spirocycles were obtained in relatively high yields, only in the case of cyclobutane. It was also suggested that the ring size affects the efficiency of 6-membered ring formation. Furthermore, in most cases, electrolysis and TiO₂ photocatalysis gave different synthetic outcomes.

Keywords : Electron Transfer Reactions, Cycloadditions, Spirocycles Synthesis

我々はこれまで、電子移動による[4+2]付加環化反応について研究を行ってきた¹。特に *trans*- β -methyl styrene 類を用いた反応が、電解及び酸化チタン光触媒で促進されることを報告している²⁻⁴。本研究では、既報にて固定されてきた芳香環 β 位の置換基について、別の置換基へと変換した場合に生じる六員環形成への影響について検証を行った。まず、芳香環 β 位を Me 基から *di*-Me 基に変換したところ、収率は著しく低下し、六員環生成に芳香環 β 位の置換基が大きく影響を及ぼすことが示唆された。また、cycloalkyl 基を導入しスピロ環形成を狙って反応を試みたところ、cyclobutane のみ比較的高い収率で目的物を得られること見出し、環サイズが環形成効率に影響を及ぼすことも示唆された。さらに、ほとんどの反応において、電解あるいは酸化チタン光触媒を用いた場合で六員環生成に違いが生じたため、本発表にて報告する。



- (1) Okada, Y.; Chiba, K. *Chemical Reviews*. **2018**, *118*, 4592–4630.
- (2) Okada, Y.; Yamaguchi, Y.; Ozaki, A.; Chiba, K. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6387–6393.
- (3) Nakayama, K.; Maeta, N.; Horiguchi, G.; Kamiya, H.; Okada, Y. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2246–2250.
- (4) Okada, Y. *Chem. Rec.* **2021**, *21*, 2223–2238.