

イミド骨格をスペーサーに持つ 2 官能性ニトリルオキシドの合成と反応

(富県大工¹・富県大生医工研セ²・広島大先理工³) ○大場聡真¹・中島範行^{1,2}・濱田昌弘^{1,2}・高田十志和³・小山靖人^{1,2}

Synthesis and Reactions of Homoditopic Nitrile *N*-Oxides Comprising Imide Skeletons as a Spacer

(¹*Department of Pharmaceutical Engineering, Faculty of Engineering, Toyama Prefectural University,*

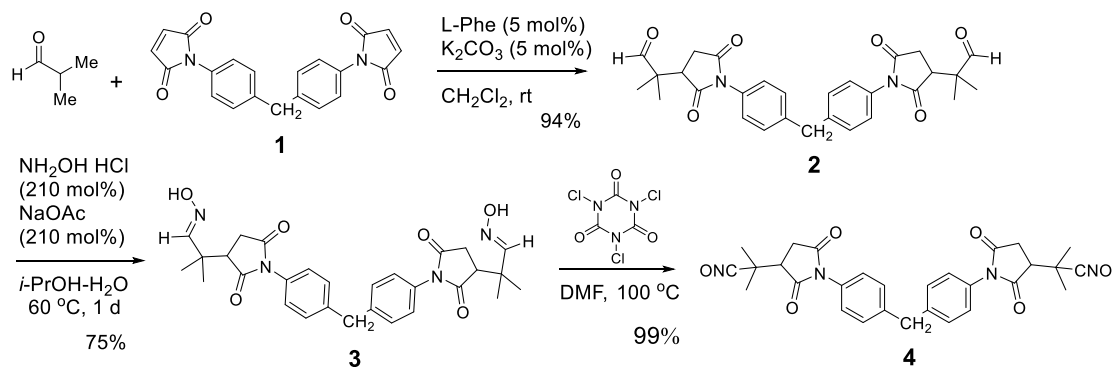
²*Biotechnology Research Center, Toyama Prefectural University,* ³*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Souma Ooba,¹ Noriyuki Nakajima,^{1,2} Masahiro Hamada,^{1,2} Toshikazu Takata,³ Yasuhito Koyama^{1,2}

Nitrile *N*-oxide is a highly reactive species useful for molecular ligation, which undergoes catalyst-free 1,3-dipolar cycloaddition to various unsaturated bonds. Several nitrile *N*-oxides are isolable when a bulky substituent sterically covers the functionality. In this work, we developed the practical synthetic method for homoditopic nitrile *N*-oxide comprising imide skeletons as a spacer. The synthesis and ligation reactions of the nitrile *N*-oxide will be detailed.

Keywords: Nitrile *N*-Oxide; Molecular Ligation; Click Reaction; Catalyst-free Reaction; 1,3-Dipolar Cycloaddition

1. ニトリルオキシドは分子連結に有用な高反応性化学種であり、無触媒で様々な不飽和結合と 1,3-双極子環化付加反応が進行する。ニトリルオキシドの周辺に嵩高い置換基が存在すると、ニトリルオキシドを安定に単離できる。今回、イミド骨格をスペーサー構造とした 2 官能性ニトリルオキシドの簡便な合成法を開発し、それを用いた無触媒分子連結反応について検討したので詳細を発表する。

2. イソブチルアルデヒドと **1** とを炭酸カリウム、L-フェニルアラニン存在下で反応させ、**2** を得た¹。**2** をヒドロキシルアミンと 60 °C で反応するとオキシム **3** を得た。**3** にトリクロロイソシアヌル酸を 100 °C で反応させることで、目的とする 2 官能性ニトリルオキシド **4** が得られた。**4** の合成の詳細と、**4** を用いた無触媒重合・無触媒架橋について報告する。



Reference: 1) Kokotos, C. G. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2406-2409.