

天然有機化合物の合成に有用な新活性種の開発とSyn 効果の本質の解明

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2022-11-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Inomata, Katsuhiko メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00067425

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



天然有機化合物の合成に有用な新活性種の開発とSyn効果の本質の解明

Research Project

All



Project/Area Number

03640445

Research Category

Grant-in-Aid for General Scientific Research (C)

Allocation Type

Single-year Grants

Research Field

有機化学一般

Research Institution

Kanazawa University

Principal Investigator

猪股 勝彦 金沢大学, 理学部, 教授 (50110599)

Project Period (FY)

1991

Project Status

Completed (Fiscal Year 1991)

Budget Amount *help

¥2,100,000 (Direct Cost: ¥2,100,000)

Fiscal Year 1991: ¥2,100,000 (Direct Cost: ¥2,100,000)

Keywords

ビニル型スルホン / アリル型スルホン / シン効果 / ヨ-ドスルホン化 / 立体選択的合成 / X線結晶構造解析 / シンコンホメ-ション / コンホメ-ショナルアシディティ

Research Abstract

従来、種々のスルホン化合物の位置および立体選択的な合成法並びにスルホニル基に特徴的な新合成反応を開発し、天然有機化合物の合成などへ積極的に活用してきたが、本年度は先に開発したビニル型スルホンおよびアリル型スルホンの位置および立体選択的合成法の開発に引き続き、アルキンのヨ-ドスルホン化によって容易に得られる(E)-2-ヨ-ド-1-トシル-1-アルケン(I)の合成素材としての潜在力を明らかにした。即ち、(I)を直接接触還元することにより(Z)-ビニル型スルホンが、三級アミンで処理したのちに接触還元すれば(Z)-アリル型スルホンが得られることが明らかとなったが、更に1-トシル-1-アルケン並びにその二量体の合成、β-トシルエナミンやその加水分解によるα-トシルケトンの合成、アルキル銅試薬によるβ-アルキル置換ビニル型スルホンの立体特異的合成など、種々の有用なスルホン誘導体調製のための優れた合成中間体となり得ることを明らかにした。また、種々のジエン類のヨ-ドスルホン化により得られる付加物も、ポリエニルスルホンやピロ-ル類の合成に広く活用できることを見い出した。

一方、先にビニル型スルホンのアリル型スルホンへの変換反応において見出した。「Syn効果」の本質解明のために、種々のビニル型スルホン並びに関連化合物の調整とそのX線結晶構造解析を行った。その結果、最も単純な(E)-1-ブテン系スルホンは結晶中あるいは溶液中においてもシン型では存在せず、「Syn効果」はアリル型スルホンへの遷移状態においてのみ作用していることを明らかにした。この遷移状態は6 π 電子系の疑似芳香化によって安定化されているものと考えられるが、実際、等電子構造を有する γ -ヘテロ置換ビニル型スルホン類のX線結晶構造解析を行ったところ、いずれもsyn-コンホメーションを有していることが明らかとなった。なお、オレフィン化合物のパラジウム触媒を用いたカルボニル化反応において、共触媒として塩化銅(II)および(I)を使い分けることにより、それぞれ、モノカルボニル化ならびにジカルボニル化反応を容易に制御できることを見出した。

Report (1 results)

1991 Annual Research Report

Research Products (6 results)

All Other

All Publications (6 results)

- [Publications] S.Toda: "Selective Mono- and Bis(alkoxycarbonylation)s of Olefins Catalyzed by Palladium in the Presence of Cu(I) or Cu(II) Chloride under Remarkably Mild Conditions. Application to the Synthesis of γ -Butyrolactone Derivatives." Bull.Chem.Soc.Jpn.64. 3600-3606 (1991) ▼
- [Publications] O.Takaoka: "Diketopiperazine-Mediated Peptide Formation in Aqueous Solution.II.Catalytic Effect of Phosphate." Orig.Life Evol.Biosphere. 21. 113-118 (1991) ▼
- [Publications] T.Hirata: "'Syn-effect' in the Conversion of (E)-Vinyl Sulfones to the Corresponding Allylic Sulfones." Bull.Chem.Soc.Jpn.65. 75-96 (1992) ▼
- [Publications] N.Iwata: "Reactions of (E)-2-Iodo-1-tosyl-1-alkenes as Useful Synthetic Intermediates." Bull.Chem.Soc.Jpn.65. (1992) ▼
- [Publications] K.Inomata: "ビニル,アリルスルホンの立体選択的合成と'Syn効果'Regio- and Stereoselective Synthesis of Vinyl and Allyl Sulfones: Toward the Elucidation of the Origin of'Syn-effect.'" 有機合成化学J.Syn.Org.Chem.50. 326-337 (1992) ▼
- [Publications] K.Inomata: "Crystallographic Investigation on the Conformation of Vinylsulfone Derivatives." Chem.Lett.1992. (1992) ▼

URL: <https://kaken.nii.ac.jp/grant/KAKENHI-PROJECT-03640445/>

Published: 1991-03-31 Modified: 2016-04-21