

王子嘉は、「Development of Transition Metal-Catalyzed Hydroarylation and Acyloxyalkylation of Unsaturated Molecules (遷移金属触媒による不飽和分子のヒドロアリール化及びアシロキシアルキル化反応の開発)」というタイトルで、以下の二種類の研究を行った。

1. C-H 結合活性化を鍵反応とするレニウム触媒を用いた 1,3-ジイミノイソインドリン合成法の開発

1,3-ジイミノイソインドリンは、ジイミノ化されたフタルイミド、フタロシアニンもしくはその金属錯体の部分構造であるが、1,3-ジイミノイソインドリンの合成反応は依然として稀である。代表的な 1,3-ジイミノイソインドリンの合成方法は激しい条件、例えば高温とナトリウム金属を必要とし、かつ対称な 1,3-ジイミノイソインドリンが得られるのみである。従って、王子嘉は、高効率かつ非対称な 1,3-ジイミノイソインドリンの合成方法の開発に着手した。

王子嘉は、我々のグループから報告した『レニウム触媒による芳香族イミデートおよびイソシアネートを用いた 3-イミノイソインドリンの合成』(図 1 上部)を参考に、『芳香族イミデートとカルボジイミドによる 1,3-ジイミノイソインドリンの合成反応』を設計した(図 1 下部)。メトキシ基が脱離するため、配向基の C=N 二重結合が、反応後に保持される。種々の検討の結果、レニウム錯体が、1,3-ジイミノイソインドリンを効率的に与えることを見出した(図 2)。

次に、様々なイミデートとカルボジイミドとの反応の基質適用性を調べた(図 2)。ジイソプロピルカルボジイミドと *N*-アルキルイミデートとの反応は、電子求引性、電子供与性に関わらず様々な官能基が存在しても良好な収率で 1,3-ジイミノイソインドリンを与えた。特に、臭素原子が反応後に保持されていたことは興味深い結果である。この反応系は、ヘテロ芳香族イミデートとの反応に適用可能であった。ジシクロヘキシルカルボジイミドとの反応は、シクロヘキシル基による立体障害にもかかわらず、1,3-ジイミノイソインドリンを与えた。第一級アルキル、ベンジル、およびクロロフェニルエチルカルボジイミドが適用可能であった。電子求引基を有するジアリールカルボジイミドは、対応する生成物を良好な収率で与えた。*N*-アルキルイミデートと非対称カルボジイミドの反応では、対応する 1,3-ジイミノイソインドリンが位置選択的かつ単一の生成物として得られ

図 1. 逐次的な C-H 挿入-環化反応

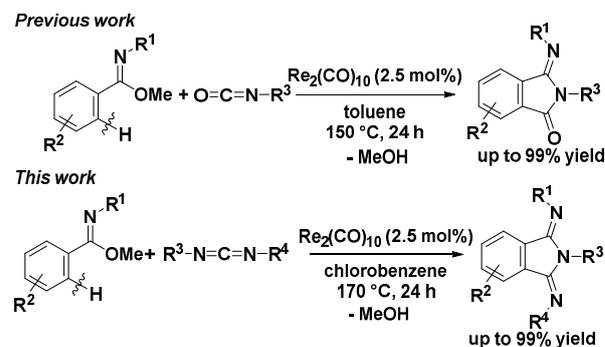


図 2. イミデートおよびカルボジイミドの基質一般性

