

2-アリールアゾール類の合成

○小柳アリス、早川 栞、村田裕基、松村実生、安池修之

愛知学院大学薬学部薬化学研究室

【概要】

2022 年 12 月 8—10 日、富山県富山市、富山大学黒田講堂で開催された「第 49 回有機典型元素化学討論会」に参加し、以下の研究内容をポスター発表した。

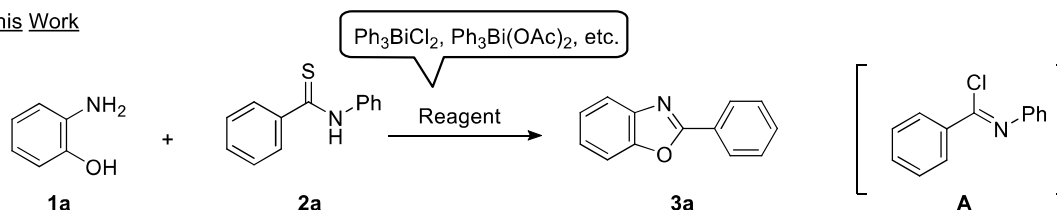
【目的】

5 価有機ビスマス(Bi)化合物のトリアリールビスマスジクロライド(Ar_3BiCl_2) は、炭素—炭素や炭素—ヘテロ原子(N, O)結合形成反応のアリール基供与体およびアルコール類の酸化剤として利用されている。近年、我々は 5 価 Bi の新しい機能として Bi の硫黄親和性に着目し、チオウレアからの脱硫を伴う閉環反応を利用した 2-アミノベンゾオキサゾールの一般合成法を見出し報告した。今回、 Ph_3BiCl_2 を利用しながらアミノフェノールとチオアミドから 2-アリールベンゾアゾールへの誘導を検討した。

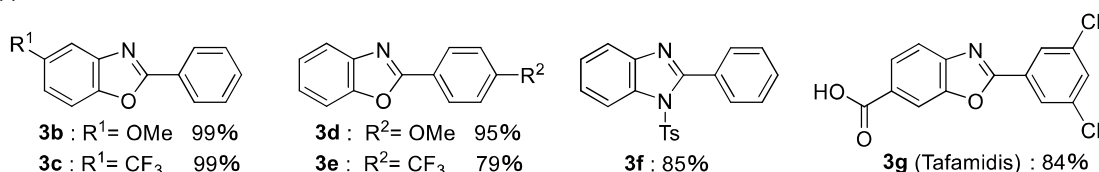
【結果と考察】

まず、 Ph_3BiCl_2 存在下でアミノフェノール (**1a**) と *N*-フェニルチオベンズアミド (**2a**) との反応を行ったところ、対応する 2-フェニルベンゾオキサゾール (**3a**) が得られた。この反応は、 $\text{Ph}_3\text{Bi(OAc)}_2$ や Ph_3SbCl_2 などの試薬を用いた場合、収率の低下が認められ、 Ph_3BiCl_2 が最適な脱硫閉環剤であることも明らかとなった。次に、本反応の最適な脱硫閉環剤を Ph_3BiCl_2 として溶媒などの反応条件を精査したところ、ジクロロエタン中、60 °C で加熱した場合に 99% の高収率で **3a** が得られることを見出した。さらに、本反応は基質一般性も高く、 R^1 や R^2 の電子的・立体的な影響をほとんど受けないこと (**3b-3e**)、ベンゾイミダゾール誘導體 (**3f**) や心アミロイドーシス治療薬であるタファミディス (**3g**) の合成にも応用可能であることなどを見出した。また、反応機構を考察するために

This Work



Applications



NMR実験を行ったところ、中間体Aを経由する反応であることも明らかとすることができた。

【感想】

今回の学会で発表した際に、研究内容について質問やアドバイスを多く頂くことで、改めて自分の研究を見直すことができました。また、「典型元素」化学討論会ということもあり、リン、硫黄、セレンなど典型元素についての専門的な内容や高度な研究内容の発表を聞くことができ、刺激を受けるとともに今後の研究の参考にしていきたいと思いました。

最後になりましたが、このような機会を与えていただいた愛知学院大学薬学会に感謝いたします。

