

令和 2 年 5 月 26 日現在

機関番号：32624

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K08221

研究課題名(和文) オキシム類の新規活性化による反応開発

研究課題名(英文) Development of reactions by means of novel activation of oximes

研究代表者

田村 修 (TAMURA, Osamu)

昭和薬科大学・薬学部・教授

研究者番号：30257141

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：(1) α -アルキニル0-シリルオキシムをBF₃-OEt₂で処理すると初期付加環化体の二量体が生成した。二量化の駆動力は初期生成物の環歪みの解消である。
 (2) アルキル S-(ピリジン-2-イル)カルボノチオアート類を α -アルケニルオキシムに反応させるとN-アシルニトロンを発生し、分子内付加環化反応が高収率で進行した。
 (3) 0-ベンジル又は0-シリル α -不飽和オキシムをジメチルジオキシランと反応させると高収率でエポキシドを与えた。エポキシドを求核剤と処理すると β 位で開裂反応が進行した。Shi不斉エポキシ化を用いると中程度ながら(60 %ee)不斉エポキシ化が進行した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

(1) N-ボラノニトロンの付加環化反応経由で得られた二量化化合物はこれまでに全く類のない骨格を持ち、新たな機能が期待できる。
 (2) オキシムから直接的にN-アシルニトロンが生じる型の付加環化反応は、これが初めての例であり、インパクトが大きい。
 (3) α -不飽和カルボニル化合物を α -不飽和オキシムやヒドラゾンに変換し、極性転換に用いるという考え方は、我々の研究室がリードしている。今回のエポキシ化反応もその良い例であり、生成物のエポキシドの利用も期待される。

研究成果の概要(英文)：(1) Treatment of an α -alkynyl oxime with BF₃-OEt₂ gave dimerized product of the initial intramolecular cycloadduct. The driving force would be the release of the ring-strain of the initial product.
 (2) Treatment of α -alkenyl oximes with alkyl S-(pyridine-2-yl)carbonothioates generated N-acylnitrones, which underwent intramolecular cycloaddition to give the cycloadducts in high yields.
 (3) Reaction of 0-benzyl or 0-silyl α -unsaturated oximes with dimethyldioxirane afforded the corresponding epoxides, which underwent ring opening reaction at β -position. Shi-epoxidation of the oximes exhibited moderate selectivity (60 %ee).

研究分野：有機化学、有機合成化学、医薬化学

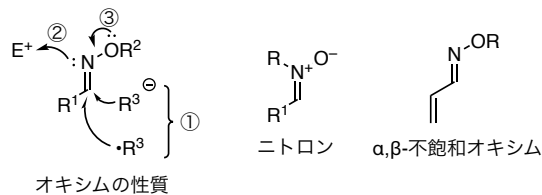
キーワード：0-シリルオキシム BF₃-OEt₂ N-ボラノニトロン N-アシルニトロン α -不飽和オキシム 極性転換

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

オキシム類は、①炭素原子の求電子的性質やラジカル受容能力、②窒素原子の求核的性質、③酸素からの電子供与的な性質を有する。

- (1) これまで多くの研究は①の炭素原子への攻撃をその研究対象にしていた。
- (2) 我々は、②の型の反応に着目し、特に R^2 がケイ素または H のオキシムが E^+ と反応すると合成中間体として有用なニトロン $[>C=N^+(R)-O^-]$ となることから、この型の反応を研究し、この考え方に従い、糖からアザ糖型ニトロンの生成反応、^{1,2} O-シリルオキシムから N-ボラノニトロンの生成とその分子間及び分子内付加環化反応³⁻⁷を報告してきた。
- (3) α,β -不飽和カルボニル化合物の二重結合は求電子的であるが、 α,β -不飽和オキシムに変換すると③の性質より、電子供与性を有するようになる。 α,β -不飽和オキシムのニトロンとの 1,3-双極子付加環化反応における位置選択性の逆転について研究してきた。



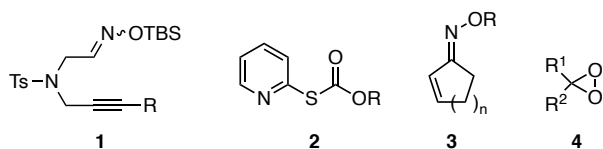
2. 研究の目的

以下の3つを目的とする。

- (1) これまで研究してきた N-ボラノニトロンの分子内付加環化反応を分子内にアルキンを有する O-シリルオキシムの分子内付加環化反応に応用する。
- (2) 我々が開発した窒素選択的なアシル化剤であるアルキル S-(ピリジン-2-イル)カルボノチオアート類を用いる N-アシルニトロンの発生とその分子内付加環化反応を開発する。
- (3) α,β -不飽和オキシムの電子供与的な性質を利用して、 α,β -不飽和オキシムの求電子的なエポキシ化反応とその開環反応を開発する。

3. 研究の方法

- (1) 分子内にアルキンを有する O-シリルオキシムの分子内付加環化反応: 分子内にアルキンを有する O-シリルオキシム **1** をデザインし、これを基質として、反応を検討する。
- (2) アルキル S-(ピリジン-2-イル)カルボノチオアート類を用いる N-アシルニトロンの発生とその分子内付加環化反応: 従来のアシル化剤に比べてソフトであり、メタノール中でもアミンのみをアシル化できるアルキル S-(ピリジン-2-イル)カルボノチオアート類 **2** を用いることにより、フリーのオキシムの N-選択的なアシル化により、N-アシルニトロンを発生させる。
- (3) α,β -不飽和オキシムの求電子的なエポキシ化反応とその開環反応: α,β -不飽和オキシム **3** に対して、ジオキシラン **4** を求電子的なエポキシ化剤として選択し、Shi 不斉エポキシ化も最終的には検討する。

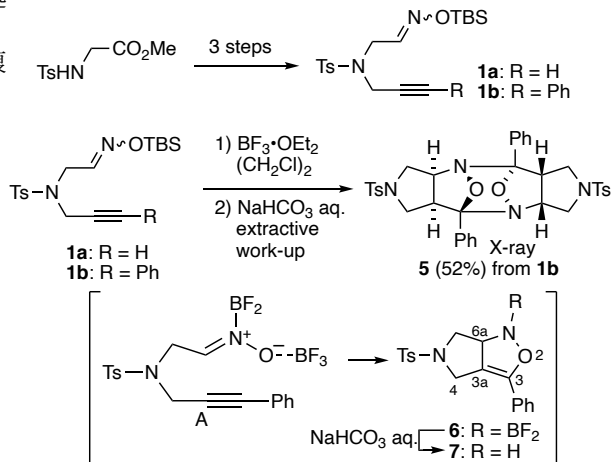


4. 研究成果

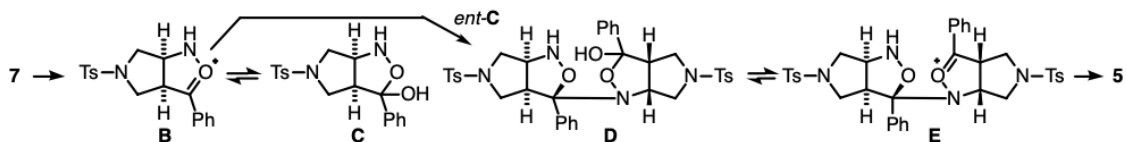
(1) 分子内にアルキンを有する O-シリルオキシムの分子内付加環化反応

基質となるアセチレンを有する O-シリルオキシム **1a,b** を N-トシルグリシンメチルエステルから3工程で合成した。

合成したオキシム **1a,b** を $BF_3 \cdot OEt_2$ で処理し、次いで $NaHCO_3$ 水溶液で処理した。無置換アセチレン **1a** を用いた場合には複雑な混合物を与えるのみであった。一方、アセチレン末端にフェニル基を有する **1b** を同様に処理したところ、N-ボラノニトロン **A** 次いで **6** を経由して生成すると予想された生成物 **7** では無く、その二量体 **5** が得られた。当初、**5** の構造は不明であったものの、単結晶 X-線解析により、構造が判明した。本骨格は、これまでに報告がなく新規骨格の化合物である。化合物 **5** の生成機構は、初期生成物 **7** の **3a** 位にプロトンが付加してオキシソニウムイオン **B** を生じる。**B** に水が付加すると **C** となる。オキシソニウムイオン **B** に C の



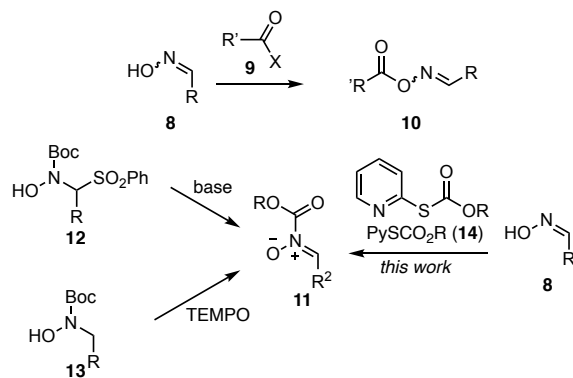
エンантиオマー *ent*-**C** が付加すると **D** となり、オキシソニウムイオン **E** を経由して生成物 **5** が生成する。**B** に **C** が付加すると最終的な環化段階で立体障害が大きく中央の環が形成できない。



この反応機構で問題となるのは、 NaHCO_3 水溶液の弱塩基性で化合物 **7** の 3a 位にプロトン化が起きる最初の過程である。そこで、初期生成物 **7** の理論計算 [M062X/6-31G (d)] を行った。その結果、3-3a-6a 平面がに対して 4 位が 20° 程度外れており、ピシクロ[3.3.0]骨格の中央に入っている二重結合が大きな歪みを生じていた。この歪みの解消が、化合物 **7** がプロトン化されるドライビングフォースと考えられる。

(2) アルキル *S*-(ピリジン-2-イル)カルボノチオアート類を用いる *N*-アシルニトロンの発生とその分子内付加環化反応

一般に、オキシム **8** を無水酢酸などのアシル化剤と反応させると、*O*-アシル化が進行して、*O*-アシルオキシム **10** が生成する。そのため、オキシム **8** から直接的なアシル化により *N*-アシルニトロン **11** を生成させることはできなかった。この理由により、**11** の生成のために α -スルフォニル-*N*-アシルヒドロキシルアミン **12** の塩基処理による方法や、⁸ *N*-アシルヒドロキシルアミン **13** の酸化による方法のみであった。⁹ 我々は、各種アシル化剤を検討した結果、窒素選択的なアシル化剤アルキル *S*-(ピリジン-2-イル)カルボノチオアート [PySCO₂R (**14**)]^{10,11} を用いるとオキシムの *N*-選択的なアシル化が進行して **11** が生成することを見出し、分子内付加環化反応に用いた。



まず、基質の適応範囲を明らかにした (Table 1)。オキシム **8** と BocSPy (**14a**) を還流トルエン中反応させると、何も中程度から高収率で対応する付加環化体 **15**

Table 1				Table 1			
entry	oxime	time	product and yield	entry	oxime	time	product and yield
1		12 h		5		9 h	
2		4 h		6		4 h	
3		7.5 h		7		3 h	
4		3 h		8		10 h	

が生成した。付加環化反応では、テザーが炭素の場合 (entry 1)、窒素の場合 (entries 2-5)、酸素の場合 (entries 6-8) の何の場合も収率よく *N*-Boc 付加環化体を得られた。アルケン部分の置換様式に関しては、無置換の場合 (Table 1, entry 9; Table 2, entries 2 and 6)、末端一置換の場合 (Table 2, entries 1, 4, 7 and 8)、内部一置換 (entry 5)、末端二置換の場合の何も良い収率で付加環化体を与えた。また、通常の付加環化反応と同様に反応は競争的であり、アルケンがトランス置換のものは、トランス体を (entries 4 and 7)、シス置換体はシス付加体を与えた (entry 8)。

次に、末端が無置換の基質 **8a** と **8b** を用い、各種のアシル化剤が使用できるかを検討した (Table 2)。何の場合も予期した通り、付加環化体を得られた。環化に不利な直鎖構造をとりやすい基質 **8a** よりも、Thorpe-Ingold 効果が期待できる **8b** の方が常に短時間で高収率で付加環化体を与えた。また、アシル化剤に関しては、最も電子求引性の高い TrocSPy (**14d**) は特に **8a** には不向きであり (entries 5 and 6)、最も最も電子求引性の低い TeocSPy (**14b**) が最も高い収率を与えた (entries 1 and 2)。FmocSPy (**14c**)、AllocSPy (**14e**) 及び CBzSPy (**14f**) は同程度の反応性を示した (entries 3, 4, 7-10)。

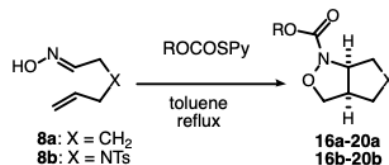


Table 2

entry	oxime	R reagent	time	product (yield)	entry	oxime	R reagent	time	product (yield)
1	8a	TMSCH ₂ CH ₂ , 14b	12 h	16a (71%)	6	8b	Cl ₃ CCH ₂ , 14d	1 h	18b (85%)
2	8b	TMSCH ₂ CH ₂ , 14b	3 h	16b (90%)	7	8a	CH ₂ =CHCH ₂ , 14e	24 h	19a (51%)
3	8a	9-fluorenylmethyl, 14c	6 h	17a (57%)	8	8b	CH ₂ =CHCH ₂ , 14e	3 h	19b (89%)
4	8b	9-fluorenylmethyl, 14c	2 h	17b (93%)	9	8a	C ₆ H ₅ CH ₂ , 14f	48 h	20a (51%)
5	8a	Cl ₃ CCH ₂ , 14d	23 h	18a (30%)	10	8b	C ₆ H ₅ CH ₂ , 14f	2 h	20b (91%)

(3) α,β -不飽和オキシムの求電子的なエポキシ化反応とその開環反応

α,β -不飽和カルボニル化合物 **21** のアルケン部分は電子求引性であり、求電子的な活性種とは反応し難い。これに対して、カルボニル基をヒドラゾン (**22**: X = NR₂) やオキシム (**22**: X = OR) に変換すると:X の非共有電子対からの電子供与性によりアルケン部分が電子豊富となり、アルケン部分の極性転換を可能にする。申請者らは、この性質を利用して、これまで、 α,β -不飽和ヒドラゾンやオキシムに対して、電子求引性ニトロンとの付加環化反応¹²や電子求引性ジエン¹³及び電子求引性オキサジエン¹⁴との Diels-Alder 反応を報告してきた。これまでの研究から、付加環化反応の様な協奏的な反応が適すると考えられた。そこで、 α,β -不飽和オキシムのジオキシランによる求電子的なエポキシ化反応によるエポキシドの生成、及びその開環反応を検討した。

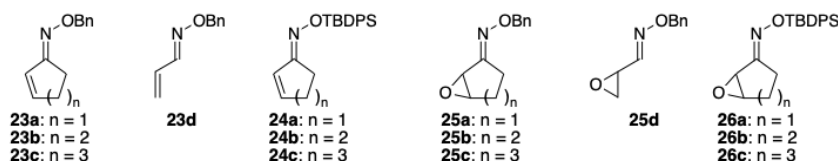


Table 3

entry	oxime	time	epoxide	yield	entry	oxime	time	epoxide	yield
1	23a	1 d	25a	86%	5	24a	1 d	26a	88%
2	23b	3 h	25b	94%	6	24b	3.5 h	26b	58%
3	23c	2 h	25c	88%	7	24c	5.5 h	26c	33%
4	23d	3 d	25d	72%					

O-ベンジルオキシ

シム **23a-d** 及び *O*-TBDPS オキシム **24a-c** を合成し、求電子的なエポキシ化であるジメチルジオキシラン発生条件で反応を検討した結果、何も反応が進行し、エポキシド **25a-d** 及び **26a-c** を与えた (Table 3)。一般に、*O*-ベンジルオキシムは *O*-TBDPS オキシムよりも収率よく得られる傾向が見られた。

次いで、得られたエポキシド **25a-c** の開環反応を検討した (Table 4)。まず、五員環エポキシド **25a** を用いてアジドイオン (entry 1)、アミン (entry 2)、アルコキシド (entry 3) 及びチオラート (entry 4) による開環反応を試みた。その結果、何の場合も α -位で開裂反応が進行して *trans* 置換体 **27a-30a** が得られた。特に、ベンジルアミン、メトキシド、チオラートによる開環反応により高収率で開環体 **28a-30a** が得られた。六員環エポキシド **25b** 及び七員環エポキシド **25c** もチオラートと反応して、高収率で開環体を与えた。

最後に Shi 不斉エポキシ化を試みた。オキシム **23a** に対して **31** を触

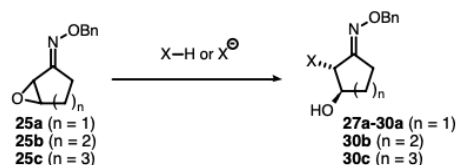
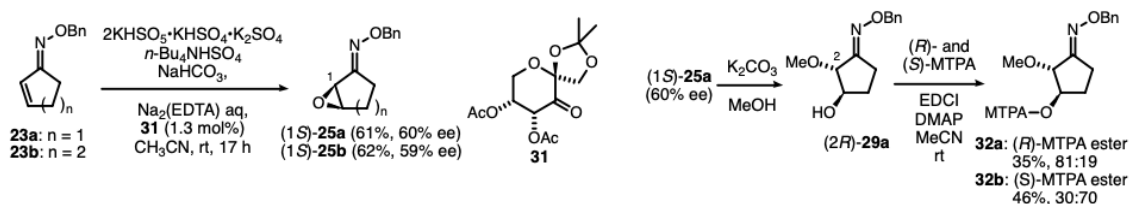


Table 4

entry	conditions	Product	Yield (%)
1	25a, NaN ₃ , DMF, 50 °C, 12 h	27a (X = N ₃)	40
2	25a, BnNH ₂ , DMSO, 110 °C, 1 d	28a (X = BnNH)	84
3	25a, MeOH, K ₂ CO ₃ , rt, 2 d	29a (X = MeO)	93
4	25a, 4- <i>t</i> Bu-C ₆ H ₄ -SH, <i>n</i> -BuLi, THF, 0 °C, 1.5 h	30a (X = 4- <i>t</i> Bu-C ₆ H ₄ -S), X-ray	99
5	25b, 4- <i>t</i> Bu-C ₆ H ₄ -SH, <i>n</i> -BuLi, THF, 0 °C, 1.5 h	30b (X = 4- <i>t</i> Bu-C ₆ H ₄ -S)	99
6	25c, 4- <i>t</i> Bu-C ₆ H ₄ -SH, <i>n</i> -BuLi, THF, 0 °C, 3.5 h	30c (X = 4- <i>t</i> Bu-C ₆ H ₄ -S)	95

媒とする Shi エポキシ化を行うと、中程度の収率で(1*S*)-**25a** が 60%ee で得られた。六員環オキシム **23b** を用いてもほぼ同様な結果が得られた。エポキシドの立体化学は、(1*S*)-**25a** にラセミ体の時と同様に開環反応を施し、第二級アルコール (2*R*)-**29a** とし、これに対して Mosher 法を行い決定した。



<引用文献>

- ① Tamura, O.; Toyao, A.; Ishibashi, H. TBAT-Mediated Nitron Formation of ω -Mesyloxy-*O*-*tert*-butyldiphenylsilyloximes: Facile Synthesis of Cyclic Nitrones from Hemiacetals. *Synlett* **2002**, 1344–1346.
- ② Toyao, A.; Tamura, O.; Takagi, H.; Ishibashi, H. A Concise Synthesis of (–)-Codonopsinine and an Approach to Synthesis of (+)-Hyacinthacines A₁ and A₂ from a Polyhydroxylated Cyclic Nitron. *Synlett* **2003**, 36–39.
- ③ Tamura, O.; Mitsuya, T.; Ishibashi, H. BF₃·OEt₂-mediated cycloaddition of *O*-*tert*-butyldimethylsilyloximes having olefin moieties: intramolecular cycloaddition of *N*-borano-nitrones. *Chem. Commun.* **2002**, 1128–1129.
- ④ Tamura, O.; Mitsuya, T.; Huang, X.; Tsutsumi, Y.; Hattori, S.; Ishibashi, H. Intramolecular Cycloaddition of *O*-*tert*-Butyldimethylsilyloximes in the Presence of BF₃·OEt₂. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10720–10725.
- ⑤ Tamura, O.; Morita, N.; Takano, Y.; Fukui, K.; Okamoto, I.; Huang, X.; Tsutsumi, Y.; Ishibashi, H. Intermolecular Cycloaddition of Ethyl Glyoxylate *O*-*tert*-Butyldimethylsilyloxime with Alkenes. *Synlett* **2007**, 658–660.
- ⑥ Morita, N.; Fukui, K.; Irikuchi, J.; Sato, H.; Takano, Y.; Okamoto, I.; Ishibashi, H.; Tamura, O. Intermolecular Cycloaddition of *N*-Borano-nitron with Alkenes. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7164–7174.
- ⑦ Morita, N.; Kono, R.; Fukui, K.; Miyazawa, A.; Masu, H.; Azumaya, I.; Ban, S.; Hashimoto, Y.; Okamoto, I.; Tamura, O. BF₃-Mediated *cis*-Selective Cycloaddition of *O*-Silyloxime with Alkenes. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 4797–4802.
- ⑧ Guinchard, X.; Vallée, Y.; Denis, J.-N. *tert*-Butyl (Phenylsulfonyl)alkyl-*N*-hydroxycarbamates: The First Class of *N*-(Boc)Nitron Equivalents. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5147–5150.
- ⑨ Gini, A.; Segler, M.; Kellner, D.; Mancheño, O. G. Dehydrogenative TEMPO-Mediated Formation of Unstable Nitrones: Easy Access to *N*-Carbamoyl Isoxazolines. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12053–12060.
- ⑩ Usami, S.; Suzuki, T.; Mano, K.; Tanaka, III, K.; Hashimoto, Y.; Morita, N.; Tamura, O. Chelation-Based Homologation by Reaction of Organometallic Reagents with *O*-Alkyl *S*-Pyridin-2-yl Thiocarbonates: Synthesis of Esters from Grignard Reagents. *Synlett* **2019**, *30*, 1561–1564.
- ⑪ Suzuki, T.; Tanaka, K. III; Hashimoto, Y.; Morita, N.; Tamura, O. *O*-Alkyl *S*-(Pyridin-2-yl)carbonothiolates: Operationally Simple and Highly Nitrogen-Selective Reagents for Alkoxy Carbonylation of Amino Groups. *Synlett* **2020**, *31*, 899–902.
- ⑫ Hashimoto, Y.; Ishiwata, H.; Tachikawa, S.; Ban, S.; Morita, N.; Tamura, O. Utilization of electron-donating α,β -unsaturated oximes: regioselective inverse 1,3-dipolar cycloaddition of nitrones. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2685–2688.
- ⑬ Hashimoto, Y.; Abe, R.; Morita, N.; Tamura, O. Inverse-electron-demand Diels–Alder reactions of α,β -unsaturated hydrazones with 3-methoxycarbonyl α -pyrones. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 8913–8916.
- ⑭ Hashimoto, Y.; Ikeda, T.; Ida, A.; Morita, N.; Tamura, O. Inverse-Electron-Demand oxa-Diels–Alder Reactions of α -Keto- β,γ -unsaturated Esters and α,β -Unsaturated Hydrazones. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 4245–4249.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tomoyuki Suzuki, Kosaku Tanaka, III, Yoshimitsu Hashimoto, Nobuyoshi Morita, Osamu Tamura	4. 巻 31
2. 論文標題 O-Alkyl S-(Pyridin-2-yl)carbonothiolates: Operationally Simple and Highly Nitrogen-Selective Reagents for Alkoxy Carbonylation of Amino Groups	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Synlett	6. 最初と最後の頁 899 ~ 902
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/s-0039-1690856	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shun Usami, Tomoyuki Suzuki, Koudai Mano, Kosaku Tanaka, III, Yoshimitsu Hashimoto, Nobuyoshi Morita, Osamu Tamura	4. 巻 30
2. 論文標題 Chelation-Based Homologation by Reaction of Organometallic Reagents with O-Alkyl S-Pyridin-2-yl Thiocarbonates: Synthesis of Esters from Grignard Reagents	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Synlett	6. 最初と最後の頁 1561 ~ 1564
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/s-0037-1611868	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshimitsu Hashimoto, Ryo Abe, Nobuyoshi Morita and Osamu Tamura	4. 巻 16
2. 論文標題 Diels-Alder reaction , -unsaturated hydrazone with 3-methoxycarbonyl -pyrone	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 8913-8916
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8ob02132e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hirai Toshihiro, Shibata Kohki, Niwano Yohei, Shiozaki Masao, Hashimoto Yoshimitsu, Morita Nobuyoshi, Ban Shintaro, Tamura Osamu	4. 巻 19
2. 論文標題 Total Synthesis of Neodysiherbaine A via 1,3-Dipolar Cycloaddition of a Chiral Nitron Template	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 6320 ~ 6323
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.7b03092	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shibata Nina, Tsuchiya Takahisa, Hashimoto Yoshimitsu, Morita Nobuyoshi, Ban Shintaro, Tamura Osamu	4. 巻 15
2. 論文標題 Thiyl radical-mediated cyclization of α -alkynyl O-tert-butylidiphenylsilyloximes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 3025 ~ 3034
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7OB00279C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hashimoto Yoshimitsu, Ishiwata Hiromasa, Tachikawa Soko, Ban Shintaro, Morita Nobuyoshi, Tamura Osamu	4. 巻 53
2. 論文標題 Utilization of electron-donating α , β -unsaturated oximes: regioselective inverse 1,3-dipolar cycloaddition of nitrones	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 2685 ~ 2688
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7CC00505A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 篠田 美咲、田中 耕作三世、橋本 善光、森田 延嘉、田村 修
2. 発表標題 -アルキニルオキシムの歪んだ付加環化体の挙動
3. 学会等名 日本薬学会第140年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長瀬 聖大、梶木 優希、田中 耕作三世、橋本 善光、森田 延嘉、田村 修
2. 発表標題 ニトロンの1,3-双極子付加環化反応を用いた(+)-Negamycinの合成研究
3. 学会等名 日本薬学会第140年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井出 洋介、松田 直人、山本 彩可、田中 耕作三世、橋本 善光、森田 延嘉、田村 修
2. 発表標題 オキシムとヘテロクムレンを用いた新規ニトロソ生成法の開発及び付加環化反応への応用
3. 学会等名 日本薬学会第140年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yoshimitsu Hashimoto, Ryo Abe, Nobuyoshi Morita, Osamu Tamura
2. 発表標題 Inverse-Electron-Demand Diels-Alder Reactions of α,β -Unsaturated Hydrazones with γ -Pyrone Having Electron-Withdrawing Group
3. 学会等名 27th International Society of Heterocyclic Chemistry Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋本善光、尾下由里子、柚原沙友里、田中耕作三世、森田延嘉、田村 修
2. 発表標題 ニトロソと α,β -不飽和ヒドラゾンとの配向選択的付加環化反応
3. 学会等名 第63回日本薬学会関東支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中耕作三世、真野滉大、橋本善光、森田延嘉、田村 修
2. 発表標題 N-ボラノニトロソの分子内付加環化反応を用いたcononuridineの合成研究
3. 学会等名 第63回日本薬学会関東支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shun Usami, Tomoyuki Suzuki, Koudai Mano, Yoshimitsu Hashimoto, Nobuyoshi Morita, Osamu Tamura
2. 発表標題 One carbon homologation of organomagnesium reagents using alkoxycarbonyl (2-pyridyl)thiolates
3. 学会等名 20th Tetrahedron Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshihiro Hirai, Koki Shibata, Yohei Niwano, Masao Shiozaki, Yoshimitsu Hashimoto, Nobuyoshi Morita, Shintaro Ban, Osamu Tamura
2. 発表標題 Total synthesis of neodysiherbaine A using chelation controlled 1,3-dipolar cycloaddition of a nitrones with an allyl alcohol
3. 学会等名 19th Tetrahedron Symposium (Riva del Garda, Italy) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 橋本善光、青木 亮、森田延嘉、田村 修
2. 発表標題 逆配向選択性 1,3-双極子付加環化反応による 5-イミノイソキサゾールの合成
3. 学会等名 第48回複素環化学討論会 (長崎)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池田喬紀、橋本善光、森田延嘉、田村 修
2. 発表標題 α,β-不飽和ヒドラゾン電子豊富ジエノフィルとした多置換ジヒドロピランの合成法
3. 学会等名 第48回複素環化学討論会 (長崎)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshimitsu Hashimoto, Yuriko Oshita, Sayuri Yuhara, Hiromasa Ishiwata, Soko Tachikawa, Shintaro Ban, Nobuyoshi Morita, Osamu Tamura
2. 発表標題 A new regio- and stereo-controlling method in nitrono cycloaddition by using N-heteroatom substituted imines
3. 学会等名 22nd International Conference on Organic Synthesis (22-ICOS) (Florence, Italy) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田村 修
2. 発表標題 特徴あるニトロンの創成とその高次利用
3. 学会等名 有機合成化学協会関東支部ミニシンポジウム多摩2018 (八王子) (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川口勇輔、梶木優希、彦坂一成、橋本善光、森田延嘉、田村 修
2. 発表標題 カンファースルタムアミドN-ボラノニトロンの立体選択的付加環化反応を利用したnegamycinの合成研究
3. 学会等名 日本薬学会第139年会 (千葉)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋本善光、梶ヶ谷早恵、相原柚香、渡邊智香、森田延嘉、田村 修
2. 発表標題 非対称アラインとオキシムフランとの配向選択的[4+2]付加環化反応
3. 学会等名 日本薬学会第139年会 (千葉)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 真野滉大、橋本善光、森田延嘉、田村 修
2. 発表標題 ニトロンの分子内付加環化反応を用いたcononuridineの合成研究
3. 学会等名 日本薬学会第139年会（千葉）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宇佐美駿、真野滉大、鈴木智行、伴慎太郎、橋本善光、森田延嘉、田村修
2. 発表標題 チオ炭酸S-ピリジニル誘導体を利用したエステル化反応
3. 学会等名 日本薬学会第138年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宇佐美駿、鈴木智行、伴慎太郎、橋本善光、森田延嘉、田村修
2. 発表標題 O-Alkyl S-(pyridin-2-yl)carbonothioates (PySC00Rs)を利用したエステルの合成
3. 学会等名 第61回日本薬学会関東支部大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 伴慎太郎、相良浩人、安田雅俊、鈴木良生、鈴木智行、橋本善光、森田延嘉、田村 修
2. 発表標題 オキシムのN-アシル化によるN-アルコキシカルボニルニトロンの生成とその分子内付加環化反応
3. 学会等名 第43回反応と合成の進歩シンポジウム
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----