

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：14601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550054

研究課題名(和文) 不飽和エステルを用いる連続的反応によるヘテロ環及び炭素環の合成研究

研究課題名(英文) Studies on synthesis of heterocycles and carbocycles by sequential reactions using unsaturated esters

研究代表者

山崎 祥子 (YAMAZAKI, SHOKO)

奈良教育大学・教育学部・教授

研究者番号：50182481

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：α,β-不飽和エステルと、アゾジカルボン酸ジエチルとトリフェニルホスフィンから生成する双性イオンとの連続的結合形成による環化付加で、高収率で修飾ピラゾリン誘導体を合成した。エテントリカルボン酸アリルエステルのルイス酸触媒による環化反応で、ハロゲン置換含酸素および窒素ヘテロ環化合物を立体選択的に得た。E/Zアルケニルエステルおよびアミド誘導体の環化反応のルイス酸による反応で、立体特異的にハロゲン置換環化物を得た。以上、生物活性的に重要な環状化合物の新規効率的合成反応を見出した。

研究成果の概要(英文)：New efficient cyclization reactions using highly reactive alpha,beta-unsaturated esters by sequential bond formations has been developed.

The reaction of unsaturated esters such as ethenetricarboxylates, 2-phosphonoacrylate and 2-(trifluoromethyl)acrylate with diethyl azodicarboxylate and PPh<sub>3</sub> gave pyrazolines efficiently. Reaction of allyl ethene tricarboxylates and the amides with Lewis acids such as TiCl<sub>4</sub>, TiBr<sub>4</sub> and AlCl<sub>3</sub> gave 3,4-trans-halogenomethyl 2-oxotetrahydrofuran and pyrrolidine derivatives stereoselectively in high yields. The stereochemistries were determined by NOE experiments. Reaction of (E)/(Z)-2-butenyl esters with AlCl<sub>3</sub> or FeCl<sub>3</sub> gave 3,4-trans 4-(1-chloroethyl) tetrahydro-2-oxofuran diastereoisomers stereospecifically. Reaction of (E)/(Z)-2-butenyl and 2-pentenyl amides with ZnI<sub>2</sub> gave 3,4-trans 4-(1-iodoethyl and propyl) tetrahydro-2-oxopyrrolidine diastereoisomers stereospecifically.

These reactions represent efficient ways to construct potentially useful compounds.

研究分野：有機合成化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：合成反応 効率的結合形成 ルイス酸 不飽和エステル

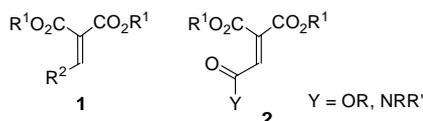
### 1. 研究開始当初の背景

単純な出発物質から複雑な分子を構築する新規反応を見出すことは、有機合成の重要な課題である。官能基、位置、立体選択的であり、かつ廃棄物を減らし、エネルギー、原料を無駄にしないために、原子効率の高い新規な反応設計が望まれる。また、合成効率を高めるために、連続的な結合形成による付加環化反応を設計することが考えられる。

不飽和エステルなどの  $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物に求核試薬が共役付加する反応は、有機合成上極めて重要な反応のひとつである<sup>1</sup>。求核試薬として種々のヘテロ原子や炭素求核試薬があり、初めに生成した付加体がさらなる結合形成反応を行うことも可能で、有用性は高い。

$\alpha,\beta$ -不飽和エステルのひとつであるアルキリデンマロン酸エステル **1** は、共役付加受容体として合成反応にしばしば用いられる<sup>2</sup>。**1** に比べ、エテントリカルボン酸誘導体 **2** は 2 位のカルボニル基の電子求引効果によって、共役付加に対してより反応性が高い (Scheme 1)。また、**2** は、安定で取り扱いやすい。同程度の反応性をもつ 1,1-ジエステル置換エテンであるメチレンマロン酸エステル (**1**:  $R^2 = H$ ) は、立体的に安定化されたジ-*t*-ブチルエステル (**1a**:  $R^1 = t\text{-Bu}$ ,  $R^2 = H$ ) 以外は、室温で重合しやすく取り扱いにくいことと対照的である。

**2** はルイス酸配位によって強く活性化され、比較的反応性の低い求核試薬とも共役付加が起こる。さらに、続く結合形成反応により環化が起こり、種々の環状化合物のワンポット合成が可能である。また、2 位に種々の置換基を導入することが可能で、多様な分子内反応を開発することができる。



Scheme 1

我々はこれまでエテントリカルボン酸エステル誘導体 **2** と種々の分子内および分子間での求核試薬との反応を用いる効率的結合形成反応を開拓してきた。

本研究では、**2** や他の  $\alpha,\beta$ -不飽和エステルおよびその関連化合物を利用したヘテロ環および炭素環合成反応を試みた。

### 2. 研究の目的

含窒素・酸素などのヘテロ環及び炭素環骨格は、生物活性を示す多くの天然物に含まれており、有機化学における重要な基本骨格である。これらの環状化合物の新規効率的合成反応の開拓を目標とした研究を行なった。 $\alpha,\beta$ -不飽和エステルのひとつであるエテントリカルボン酸エステルの高い求電子性を利用したヘテロ環合成を行った。

(1) ピラゾリン誘導体は、生物活性的に興味

ある化合物である。アゾジカルボン酸エステルとホスフィンから生成する Huisgen 双性イオンとアルケンとの環化付加反応はこれまで報告されていない。本研究で、Huisgen 双性イオンと  $\alpha,\beta$ -不飽和エステルとの環化付加反応でピラゾリン環を合成する反応を検討した。

(2)  $\alpha,\beta$ -不飽和エステルであるエテントリカルボン酸エステルと C-C 累積二重結合を有する構造的な特徴から興味深いアレン誘導体の一種である 1,1-ジアリールアレンとの  $\text{SnCl}_4$  存在下での反応で、共役付加/Friedel-Crafts 環化によってインデン誘導体が効率的に得られることを既に見出している。関連する  $\alpha,\beta$ -不飽和ケトンと、アレンとのルイス酸触媒による反応を検討した。

(3) Snider, Roush は、エテントリカルボン酸アルケニルエステルの塩化鉄による分子内環化反応で、塩素置換含酸素ヘテロ環化合物を与える反応を報告しているが<sup>3</sup>、末端アルケンであるアリルエステルによる環化の例はない。また、環化生成物の立体化学の帰属が十分でなかった。一方、ルイス酸による単純なアルケンのアルデヒドへの付加による C-C 結合形成 (Prins 反応) は知られているが、共役付加する反応は少ない。また同様の含窒素ヘテロ環合成も有用であると考えられる。

本研究では、エテントリカルボン酸アリルエステルおよびアミドのルイス酸触媒による環化反応を調べた。さらに、エテントリカルボン酸 *E/Z* アルケニルエステルおよびアミド誘導体の環化反応における立体特異性を検討した。

### 3. 研究の方法

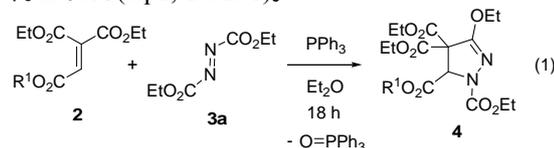
(1) エテントリカルボン酸エステル、2-ホスホノ、2-(トリフルオロメチル)アクリル酸エステルなどと、アゾジカルボン酸エステルとトリフェニルホスフィンを用いた環化付加反応を試みた。

(2) ビニルケトンとジアリールアレンとの塩化スズ触媒下の反応を検討した。

(3) エテントリカルボン酸アリルエステル、*E/Z* アルケニルエステルおよびアミドのルイス酸触媒による環化反応を調べた。

### 4. 研究成果

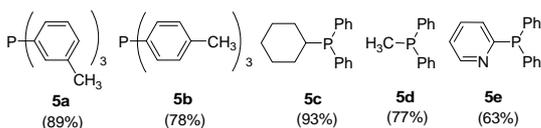
(1) エテントリカルボン酸エステルとアゾジカルボン酸ジエチル/トリフェニルホスフィンをエーテル中で、室温終夜で反応を行ったところ、高収率で修飾ピラゾリン誘導体 **4** が得られた (eq 1, Table 1)。



**2** と **3a** の反応で、種々のホスフィンを用いた検討も行った (Scheme 2)。ホスフィン **5a-e** はピラゾリン **4a** を 63–93% の収率で与えた。

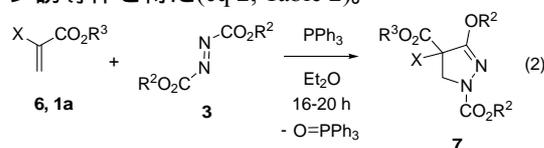
**Table 1.** Reaction of **2a-f** and **3a**

<b>2</b>	$R^1$	<b>4</b>	Yield
<b>2a</b>	<sup>t</sup> Bu	<b>4a</b>	89%
<b>2b</b>	Et	<b>4b</b>	86%
<b>2c</b>	<sup>i</sup> Pr	<b>4c</b>	76%
<b>2d</b>	CH <sub>2</sub> Ph	<b>4d</b>	82%
<b>2e</b>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	<b>4e</b>	58%
<b>4f</b>	CH <sub>2</sub> C≡CH	<b>4f</b>	89%



Scheme 2

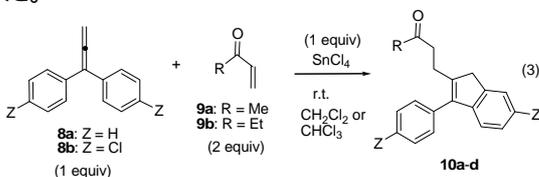
さらに、2-ホスホノ、2-(トリフルオロメチル)、2-シアノアクリル酸エステルおよびメチレンマロン酸ジ-*t*-ブチルエステルエステル (**1a**)とアゾジカルボン酸エステル/トリフェニルホスフィンとの反応でも、種々のピラゾリン誘導体を得た(eq 2, Table 2)。

**Table 2.** Reaction of **6a-d**, **1a** and **2**

<b>6</b>	X	$R^3$	<b>2</b>	$R^2$	<b>7</b>	Yield (%)
<b>6a</b>	PO(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>2b</b>	Me	<b>7a</b>	80
<b>6b</b>	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>2b</b>	Me	<b>7b</b>	61
<b>6c</b>	CF <sub>3</sub>	<sup>t</sup> Bu	<b>2a</b>	Et	<b>7c</b>	71
<b>6d</b>	CN	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<b>2a</b>	Et	<b>7d</b>	44
<b>1a</b>	CO <sub>2</sub> <sup>t</sup> Bu	<sup>t</sup> Bu	<b>2a</b>	Et	<b>7e</b>	72
<b>1a</b>	CO <sub>2</sub> <sup>t</sup> Bu	<sup>t</sup> Bu	<b>2b</b>	Me	<b>7f</b>	72

以上、生物活性的に興味ある化合物であり、有機合成においてビルディングブロックとして用いられ、種々の機能性物質としても研究が行われている有用な化合物であるピラゾリン誘導体を合成した。

(2)塩化スズ触媒下のジアリールアレンとビニルケトンとの反応を検討したところ、共役付加-環化反応によってインデン誘導体を得た。

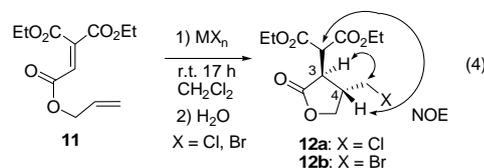
**Table 3.** Reaction of **8a-b** and **9a-b**

<b>8</b>	<b>9</b>	solvent	time	<b>10</b>	Z	R	yield
<b>8a</b>	<b>9a</b>	CHCl <sub>3</sub>	5 min	<b>10a</b>	H	Me	54%
<b>8a</b>	<b>9b</b>	CHCl <sub>3</sub>	5 min	<b>10b</b>	H	Et	58%
<b>8b</b>	<b>9a</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	overnight	<b>10c</b>	Cl	Me	58%
<b>8b</b>	<b>9b</b>	CHCl <sub>3</sub>	1 h	<b>10d</b>	Cl	Et	50%

塩化スズ(1 当量)存在下室温で CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> または CHCl<sub>3</sub> 溶液中、1,1-ジアリールアレン **8a,b**

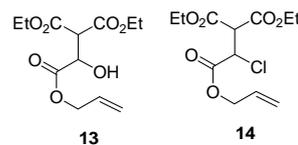
とビニルケトン **9a,b** との反応で、インデン誘導体 **10a-d** が得られた(eq 3, Table 3)。これらの基質は塩化スズ存在下で不安定であり、2 当量の **9a,b** を用いて Table 3 の反応条件で **10a-d** が 50-58%の収率で得られた。これらのインデン環生成の反応機構について、4 $\pi$ 電子環状反応で進行していると考察した。

(3) エテントリカルボン酸アリルエステル **11** と 1-2 当量の AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, TiBr<sub>4</sub> 等の存在下ジクロロメタン中、室温での反応で、3,4-*trans* ハロゲン置換含酸素 5 員環化合物 **12** がジアステレオ選択的に得られた(eq 4, Table 4)。FeCl<sub>3</sub> (2 当量、室温)を用いたときには、水付加体 **13** が主生成物として得られた。-40 °C で TiCl<sub>4</sub> (2 当量) を反応させたときには、塩素共役付加体 **14** が主生成物として得られた。

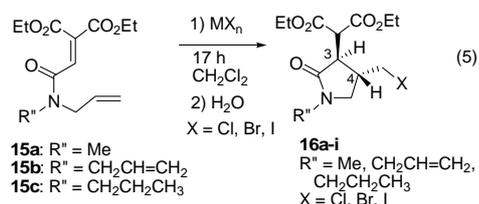
**Table 4.** Reactions of Allyl Ester **11**

Entry	MX <sub>n</sub>	(equiv)	Yield (%)
1	AlCl <sub>3</sub>	1	<b>12a</b> 58 <sup>a</sup>
2	AlCl <sub>3</sub>	2	<b>12a</b> 72
3	AlBr <sub>3</sub>	1	<b>12b</b> 57
4	AlBr <sub>3</sub>	2	<b>12b</b> 45
5	TiCl <sub>4</sub>	1	<b>12a</b> b
6	TiCl <sub>4</sub>	2	<b>12a</b> 90

a. 少量の **11** を含む。b. **12a** と **11** を含む混合物。



アリルアミド **15** は、エテントリカルボン酸ジエステルとアリルアミンとの縮合反応で合成した。アリルアミド **15** と 1-2 当量の TiCl<sub>4</sub>, TiBr<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub>, ZnI<sub>2</sub> 等の存在下ジクロロメタン中、室温での 17 時間での反応で、3,4-*trans* ハロゲン置換  $\gamma$ -ラクタム誘導体 **2** が高収率でジアステレオ選択的に得られた (Table 5)。TiCl<sub>4</sub>, TiBr<sub>4</sub> を用いたときは、1 当量で **16** が収率よく得られたが、AlCl<sub>3</sub> や FeCl<sub>3</sub> などのルイス酸では 2 当量用いると反応が完全に終結した。



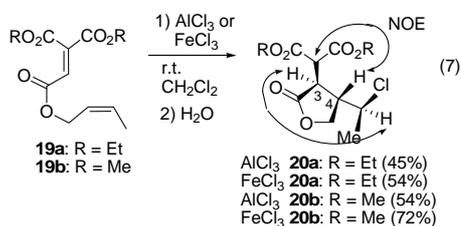
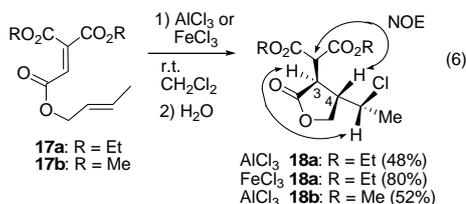
**Table 2.** Reactions of Allyl Amides **15**

Entry	R''	MX <sub>n</sub>	(equiv.)	X	Yield (%)	
1	Me	TiCl <sub>4</sub>	1	<b>16a</b>	Cl	98
2	Me	SnCl <sub>4</sub>	1	<b>16a</b>	Cl	28
3	Me	SnCl <sub>4</sub>	2	<b>16a</b>	Cl	38
4	Me	FeCl <sub>3</sub>	1	<b>16a</b>	Cl	17
5	Me	FeCl <sub>3</sub>	2	<b>16a</b>	Cl	83
6	Me	AlCl <sub>3</sub>	1	<b>16a</b>	Cl	65
7	Me	AlCl <sub>3</sub>	2	<b>16a</b>	Cl	76
8	Me	AlBr <sub>3</sub>	1	<b>16b</b>	Br	69
9	Me	TiBr <sub>4</sub>	1	<b>16b</b>	Br	87
10	Me	ZnBr <sub>2</sub>	1	<b>16b</b>	Br	47
11	Me	ZnI <sub>2</sub>	1×2 <sup>a</sup>	<b>16c</b>	I	73
12	Me	ZnI <sub>2</sub>	2	<b>16c</b>	I	69
13	Allyl	TiCl <sub>4</sub>	1	<b>16d</b>	Cl	86
14	Allyl	TiBr <sub>4</sub>	1	<b>16e</b>	Br	71
15	Allyl	ZnI <sub>2</sub>	1×2 <sup>a</sup>	<b>16f</b>	I	59
16	Allyl	ZnI <sub>2</sub>	2 <sup>b</sup>	<b>16f</b>	I	77
17	Propyl	TiCl <sub>4</sub>	1	<b>16g</b>	Cl	48
18	Propyl	TiCl <sub>4</sub>	2	<b>16g</b>	Cl	98
19	Propyl	FeCl <sub>3</sub>	2	<b>16g</b>	Cl	54
20	Propyl	TiBr <sub>4</sub>	1	<b>16h</b>	Br	88
21	Propyl	ZnI <sub>2</sub>	1×2 <sup>a</sup>	<b>16i</b>	I	67
22	Propyl	ZnI <sub>2</sub>	2 <sup>b</sup>	<b>16i</b>	I	87

a. 1 当量の ZnI<sub>2</sub> との反応を処理後、繰り返し行った。 b. 80 °C, 溶媒 CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>Cl.

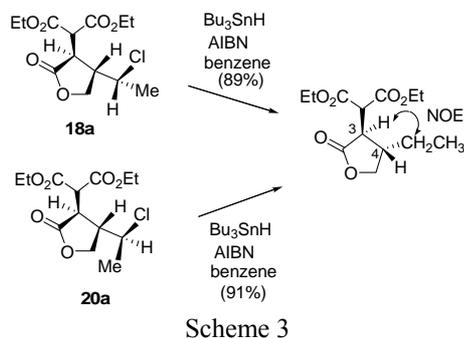
次に、エントリカルボン酸 *E/Z* アルケニルエステルおよびアミド誘導体の環化反応における立体特異性を調べた。*E/Z* アルケニルエステルのルイス酸による反応で、それぞれ 3,4-*trans*-テトラヒドロフラン-2-オンの 2 種類の立体異性体が得られた(eq 6, 7)。生成物の 3,4-立体化学は、それぞれ NOE から決定した。

Snider と Roush は、エントリカルボン酸ジメチル *E/Z* プロペニルエステルの分子内環化反応で、生成物の 3,4-立体化学は NMR の結合定数 *J* 値から *cis* であると報告していたが<sup>3</sup>、本研究で *trans* であると訂正した。

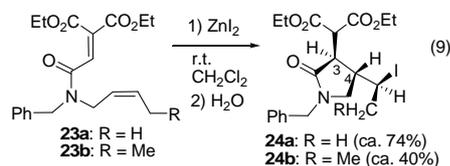
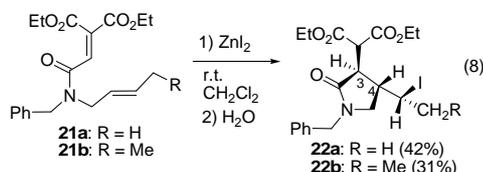


*E/Z* アルケニルエステルからそれぞれ得られた 2 種類の環化生成物の脱クロロ化で得られた生成物は同一であった(Scheme 3)。これらの立体化学は、ルイス酸が 2 分子関与する協奏的ハロゲン化 - 閉環段階の反応機構

の考察から、*E* 体からは 3*S*,4*S*,4-(*R*-1-クロロエチル)体およびその鏡像体、*Z* 体からはそれらの 4-(1-クロロエチル)基のエピマーが生成すると推察した。



一方、*E/Z* アルケニルアミドは室温で徐々にエン反応による環化が進行する。ZnI<sub>2</sub> との反応では、立体特異的にヨウ素置換環化物が得られた(eq 8, 9)。



本反応は、高修飾含酸素および窒素ヘテロ環化合物の新規効率的合成法となる。

以上、高い反応性をもつ  $\alpha,\beta$ -不飽和エステルの連続的結合形成反応を利用した効率的付加環化反応を開発し、生物活性的に重要な含窒素、酸素および炭素環化合物を合成した。

#### 参考文献

- (a) P. Perlmutter, *Conjugate Addition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon: Oxford, 1992. (b) V. J. Lee, In *Comp. Org. Syn.* **4**, B. M. Trost, I. Fleming eds. Pergamon: Oxford; 1991, p. 69, p. 139.
- (a) D. A. Evans, T. Rovis, M. C. Kozlowski, C. W. Downey, J. S. Tedrow, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9134 (2000). (b) W. Zhuang, T. Hansen, K. A. Jørgensen, *Chem. Commun.*, 347, (2001). (c) J. Zhou, Y. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9030 (2002). (d) C.-L. Cao, X.-L. Sun, J.-L. Zhou, Y. Tang, *J. Org. Chem.*, **72**, 4073 (2007). (e) J. M. Lassaletta, J. Vázquez, A. Prieto, R. Fernández, G. Raabe, D. Enders, *J. Org. Chem.*, **68**, 2698 (2003). (f) L. F. Tietze, C. Schünke, *Eur. J. Org. Chem.*, 2089 (1998).
- B. B. Snider, D. M. Roush, *J. Org. Chem.*, **44**, 4229 (1979).

## 5 . 主な発表論文等

### [雑誌論文](計14件)

山崎祥子, 反応性の高い共役付加受容体であるエテントリカルボン酸誘導体を用いる効率的合成反応, 有機合成化学協会誌, **2014**, 72, 666-679. 査読有

<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/yukigos-eikyokaishi/-char/ja>

Lewis Acid-Promoted

Cyclization/Halogenation of Allenyl

Ethenetricarboxylates and the Amides:

Stereoselective Synthesis of Haloalkenyl

Five-membered Heterocycles, Fukushima,

Y.; Yamazaki, S.; Ogawa, A. *Org. Biomol.*

*Chem.* **2014**, 12, 3964-3975. 査読有

DOI:10.1039/C4OB00233D

Atmosphere-Controlled Dual Reactivity of

Triarylphosphine in the Photoexcited State:

P-C Bond Cleavage vs Electron Transfer,

Yasui, S.; Ogawa, Y.; Shioji, K.; Yamazaki,

S. *Chem. Lett.* **2013**, 42, 1478-1480. 査読

有

doi:10.1246/cl.130748

Lewis Acid-Promoted Cyclization

Reactions of Alkenyl Ethenetricarboxylates:

Stereoselective Synthesis of

2-Oxotetrahydrofurans and

2-Oxopyrrolidines, Yamazaki, S.; Fujinami,

K.; Maitoko, Y.; Ueda, K.; Kakiuchi, K. *J.*

*Org. Chem.* **2013**, 78, 8405-8416. 査読有

[dx.doi.org/10.1021/jo401106m](http://dx.doi.org/10.1021/jo401106m)

A new intermediate in the Prins reaction,

Yamabe, S.; Fukuda, T.; Yamazaki, S.

*Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 476-485.

査読有

doi:10.3762/bjoc.9.51

Triphenylphosphine-mediated reaction of

dialkyl azodicarboxylate with activated

alkenes leading to pyrazolines, Yamazaki,

S.; Maenaka, Y.; Fujinami, K.; Mikata, Y.

*RSC Adv.*, **2012**, 2, 8095-8103. 査読有

DOI: 10.1039/c2ra21249h

Lewis Acid Promoted Reactions of

1,1-Diaryllallenes and Ketone Derivatives:

Synthesis of Indenes by an

Addition/Cyclization Reaction, Yamazaki,

S.; Fukushima, Y.; Ukai, T.; Tatsumi, K.;

Ogawa, A. *Synthesis* **2012**, 44, 2155-2161.

査読有

DOI: 10.1055/s-0031-1290776

Experimental and Theoretical Analyses of

Azulene Synthesis from Tropones and

Active Methylene Compounds: Reaction of

2-Methoxytroponone and Malononitrile,

Machiguchi, T.; Hasegawa, T.; Yamabe, S.;

Minato, T.; Yamazaki, S.; Nozoe, T. *J. Org.*

*Chem.* **2012**, 77, 5318-5330. 査読有

[dx.doi.org/10.1021/jo300693n](http://dx.doi.org/10.1021/jo300693n)

Proton Transfers along Hydrogen Bonds in  
the Tautomerization of Purine, Yamabe, S.;

Fukuda, T.; Yamazaki, S. *J. Phys. Chem. A*

**2012**, 116, 1289-1297. 査読有

DOI: 10.1021/jp210305w

An unsymmetrical behavior of reactant

units in the Kolbe-Schmitt reaction,

Yamabe, S.; Yamazaki, S. *Theor. Chem.*

*Acc.* **2011**, 130, 891-900. 査読有

DOI 10.1007/s00214-010-0803-x

TiCl<sub>4</sub>-Promoted Cyclization Reactions of

Aminoacetals and Ethenetricarboxylates

Leading to Nitrogen-Containing

Heterocycles, Yamazaki, S.; Takebayashi,

M. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 6432-6437. 査

読有

[dx.doi.org/10.1021/jo201011n](http://dx.doi.org/10.1021/jo201011n)

Solid-State Thiotropolone: An Extremely

Rapid Intramolecular Proton Transfer,

Machiguchi, T.; Hasegawa, T.; Saitoh, H.;

Yamabe, S.; Yamazaki, S. *J. Org. Chem.*

**2011**, 76, 5457-5460. 査読有

[dx.doi.org/10.1021/jo2005796](http://dx.doi.org/10.1021/jo2005796)

Is the neutral Knoevenagel reaction initiated

by the carbanion formation? Yamabe, S.;

Yamazaki, S. *J. Phys. Org. Chem.* **2011**,

24, 663-671. 査読有

DOI 10.1002/poc.1806

Correlation between the Rate Order and the

Number of Molecules in the Reaction of

Trimethyl Phosphite with Water in

Acetonitrile Solvent, Yamabe, S.; Tsuchida,

N.; Yamazaki, S. *J. Phys. Chem. A*, **2010**,

114, 11699-11707. 査読有

DOI: 10.1021/jp1043464

### [学会発表](計16件)

山崎祥子, 新名麻美子, 藤浪謙, エテントリカルボン酸アミドの環化反応における官能基選択性, 日本化学会第94春季年会, 名古屋, 2014年3月28日.

山崎祥子, 和田潤也, 竹林聖央, 垣内喜代三, エテントリカルボン酸 E/Z アルケンルエステルおよびアミド誘導体の立体特異的環化反応, 日本化学会第94春季年会, 名古屋, 2014年3月27日.

山崎祥子, 上田幸太, 垣内喜代三, ルイス酸によるエテントリカルボン酸 2-メチル-2-プロペニルエステルおよびアミド誘導体の6員環形成反応, 日本化学会第94春季年会, 名古屋, 2014年3月27日.

S. Yamazaki, K. Fujinami, Y. Maitoko, K.

Ueda, and K. Kakiuchi, Lewis

acid-promoted Cyclization Reactions of

Alkenyl Ethenetricarboxylates:

Stereoselective Synthesis of

2-Oxotetrahydrofurans and

2-Oxopyrrolidines, The Eighth International

Symposium on Integrated Synthesis

(ISIS-8), Nara, Nov. 29, 2013.  
山崎祥子・福島悠吾・小川昭弥, ルイス酸によるエテントリカルボン酸アレニルエステルおよびアミドの環化反応, 第43回複素環化学討論会, 岐阜, 2001年10月18日  
S. Yamazaki, K. Fujinami and K. Ueda, Organic Reactions & Processes Gordon Research Conference, Lewis acid-promoted Cyclization Reactions of Alkenyl Esters and Amides of Ethenetricarboxylates, Rhode Island, USA, July 17, 2013.  
S. Yamazaki, Lewis acid-promoted Cyclization Reactions of Ethenetricarboxylates, BIT's 4th Annual Global Congress of Catalysis-2013, Dalian, China, July 1, 2013.  
山崎祥子・毎床悠企・上田幸太・垣内喜代三, エテントリカルボン酸エステルの環化反応, 日本化学会第93春季年会, 滋賀, 2013年3月24日  
山崎祥子・藤浪謙・上田幸太, ルイス酸によるエテントリカルボン酸アリルアミド誘導体のハロゲン化環化反応, 日本化学会第93春季年会, 滋賀, 2013年3月24日  
福島悠吾・山崎祥子・小川昭弥・垣内喜代三, ルイス酸によるエテントリカルボン酸アレニルエステルおよびアミドの環化反応, 日本化学会第93春季年会, 滋賀, 2013年3月24日  
S. Yamazaki\* Y. Fukushim, and A. Ogawa, Lewis acid-promoted Cyclization Reactions of Allenyl Ethenetricarboxylates, 13th Tetrahedron Symposium (Asia) – Challenges in Bioorganic & Organic Medicinal Chemistry, Taipei, Taiwan, Nov. 29, 2012.  
S. Yamazaki, Y. Maenaka, K. Fujinami, Triphenylphosphine-mediated reaction of dialkyl azodicarboxylate with activated alkenes leading to pyrazolines, The 244th American Chemical Society National Meeting, Pennsylvania, United States, Aug. 20, 2012.  
山崎祥子・前中裕太・藤浪謙, トリフェニルホスフィンを用いたアゾジカルボン酸エステルと活性アルケンの反応によるピラゾリン環の合成, 日本化学会第92春季年会, 神奈川, 2012年3月26日  
福島悠吾・山崎祥子・鶴飼哲真・巽晃平・小川昭弥, ルイス酸触媒によるアレンの環化反応, 日本化学会第92春季年会, 神奈川, 2012年3月25日  
S. Yamazaki\* Y. Fukushima, T. Ukai, K. Tatsumi, A. Nomoto, and A. Ogawa, Lewis Acid-promoted Reactions of 1,1-Diaryllenes and Ketone Derivatives: Synthesis of Indenes via

Addition/Cyclization Reaction, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2011, Nara, Japan, Dec. 5, 2011

S. Yamazaki\* and M. Takebayashi, TiCl<sub>4</sub>-promoted Cyclization Reactions of Aminoacetals and Ethenetricarboxylates Leading to Nitrogen-containing Heterocycles, 23rd International Congress on Heterocyclic Chemistry, Glasgow, UK, Aug. 2, 2011.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山崎 祥子 (YAMAZAKI SHOKO)

奈良教育大学・教育学部・教授

研究者番号：50182481