日本化学会 第101春季年会 (2021)

イリジウム触媒存在下、アシルイミダゾールのα位アミド化反応におけるジオキサゾロンの効果

（阪大院工）○小原 希美・Sanjit K. Mahato・茶谷 直人

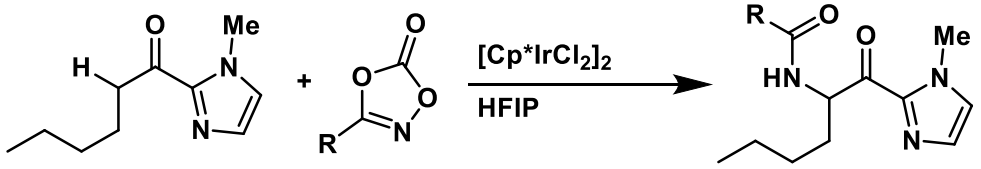
The Effect of Dioxazolones in the Ir-Catalyzed α-Amidation of Acylimidazoles (*Faculty of Engineering, Osaka University*) ○Nozomi Ohara, Sanjit K. Mahato, Naoto Chatani

The direct insertion of a nitrene group into a carbon-hydrogen bond to form a carbon-nitrogen bond is a useful method for the synthesis of amine derivatives. The amidation using PhI=NTs and $TrocN_3$ as nitrene precursors have been reported. However, these reactions were only applicable to carbon-hydrogen bonds in the activated methylene position, such as β-keto esters, malonates, and 1,3-diketones. The α-amidation of simple carbonyl compounds such as ketones, esters, and amides *via* nitrene transfer has not been reported. We report herein that the reaction of acylimidazoles with dioxazolones in the presence of an iridium catalyst undergoes α-amidation *via* a nitrene transfer. The effect of substituents on dioxazolones is investigated. The method of introducing an amino group directly into the α-position of a carbonyl group is useful for the synthesis of α-amino acid derivatives.

Keywords: Iridium Catalyst, Carbon-Hydrogen Bond Cleavage, Acylimidazole, *α-amidation*

ナイトレン基を炭素－水素結合に直接挿入し、炭素－窒素結合を形成することは、アミン誘導体を合成するための方法として知られている[1)]。これまでに、PhI=NTs や $TrocN_3$ をナイトレン前駆体とするアミド化反応が報告されてきた[2)]。しかし、これらの反応は、β-ケトエステルやマロン酸エステル、1,3-ジケトンなどの活性化されたメチレン位の炭素－水素結合のみ適用可能であった。ナイトレン移動を経由するケトン、エステル、アミドなどの単純なカルボニル化合物のα-アミド化は報告されていない。

今回、アシルイミダゾールとジオキサゾロンとを、イリジウム触媒存在下反応させると、アシルイミダゾールのα位がアミド化されることを見出した。本反応ではジオキサゾロンからナイトレン錯体が発生する。ジオキサゾロンの置換基効果を検討した。本反応のように、カルボニル基のα位にアミノ基を直接導入する方法は、α-アミノ酸誘導体の合成に有用である。



1) (a) Alderson, J. M.; Corbin, J. R.; Schomaker, J. M. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2147. (b) Park, Y.; Kim, Y.; Chang, S. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9247. (c) Zhang, J.; Shan, C. Zhang, T.; Song, J.; Liu, T. Lan. Y. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *382*, 69.

2) (a) Ton, T. M. U.; Himawan, F.; Chang, J. W. W.; Chan, P. W. H. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12020. (b) Tokumasu, K.; Yazaki, R.; Ohshima, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2664. (c) Lee, M.; Jung, H.; Kim, D.; Park, J.-W.; Chang, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 11999.

© The Chemical Society of Japan