

銅触媒による 1,4-水素移動を伴う遠隔求核置換反応

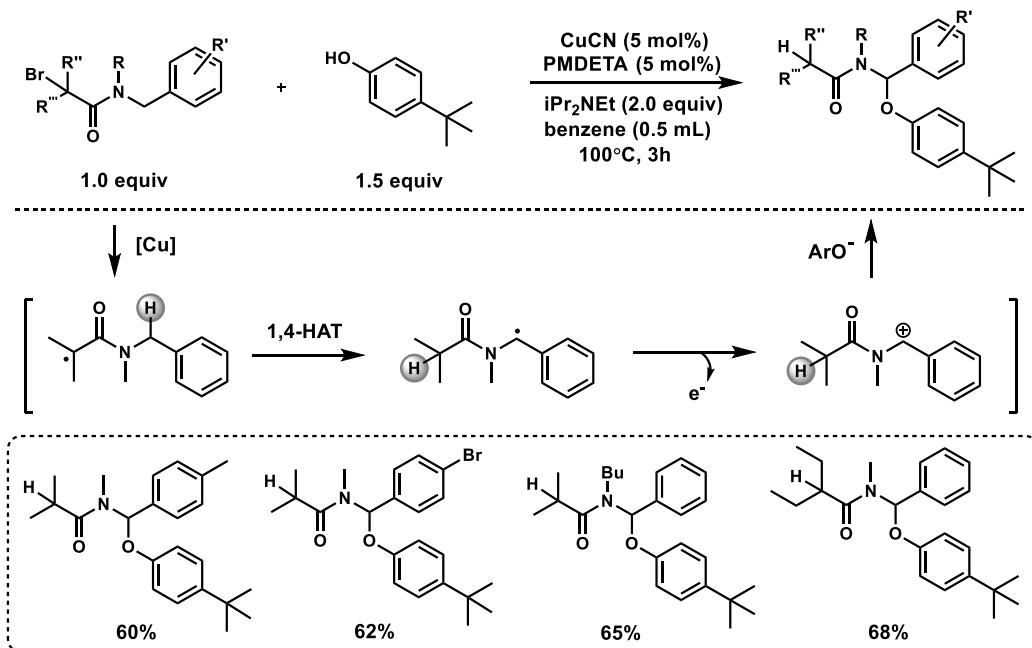
(山口大工¹・山口大学院創成²) ○清水大輔¹・黒瀬彩子²・西形孝司²

Remote nucleophilic substitution through 1,4-hydrogen transfer catalyzed by a Cu salt.
(¹Faculty of Engineering, Yamaguchi University, ²Graduate School of Sciences and Technology, Yamaguchi University) ○Daisuke Shimizu¹, Ayako Kurose², Takashi Nishikata²

We have studied on the reactivity of alpha-bromocarboxamides. And they react smoothly with alcohol, in which the reaction occurs at alpha-carbon of alpha-bromocarboxamide. During our study, we found that the reaction of alcohol (or phenols) and alpha-bromocarboxamide bearing a benzyl group undergoes a formal nucleophilic substitution through 1,4-HAT in the presence of a Cu salt.

Keywords : 1,4-HAT, Cu, C-H functionalization

分子内水素移動反応 (intra-HAT) は有機合成における有用な反応である 1)。分子内で水素が移動することで、炭素ラジカルが移動するという点を利用して、従来では困難な位置での C-H 官能基化を可能にする反応として研究が盛んに行われてきた 2)。ところで、当研究室では銅触媒存在下、 α -ブromoアミドとエナミン、シアン化物、フッ素、塩素、そしてアミン求核剤との α 位求核置換反応を研究してきた。この研究過程で、フェノールとの反応を行うと α -ブromoアミドのカルボニル α 位での求核置換反応ではなく、1,4-HAT を経由した遠隔位での求核置換反応が進行することを見出した(下式)。本発表では条件検討及び基質検討の詳細について報告する。



1) John. C. K. C.; Tomislav R. *Angew. Chem.* 2018, 57, 62-101.

2) a) Löffler, K.; Freytag, *Chem. Ber.* 1909, 42, 3427. b) Wei S, Estíbaliz M.; Cristina N. *ACS Catal.* 2018, 8, 6401–6406.