

銀触媒存在下での *N*-アルキル置換 3-アリールプロパルギルアミンとヨウ素化剤との反応による (*Z*)-3-アリール-2-ヨードアリルアミン誘導体の位置および立体選択的合成

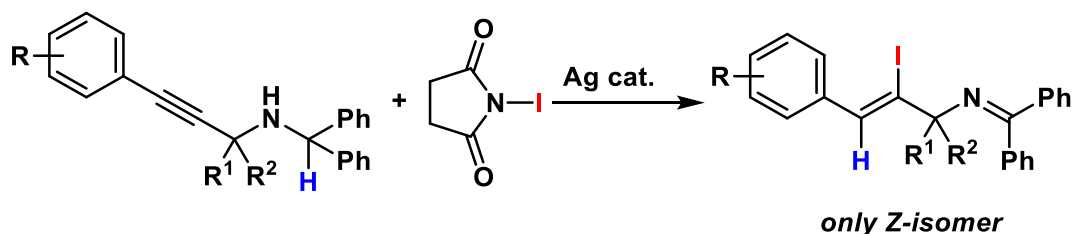
(阪大院工) 福本 能也・○石橋 弥泰・茶谷 直人

Silver-Catalyzed Reaction of *N*-Alkyl-Substituted 3-Aryl-propargylamines with Iodinating Reagents for the Regio- and Stereoselective Synthesis of (*Z*)-3-Aryl-2-Iodoallylamine Derivatives (*Faculty of Engineering, Osaka University*) Yoshiya Fukumoto, ○Hisayasu Ishibashi, Naoto Chatani

We previously reported regio- and stereoselective synthesis of (*Z*)-3-alkyl-2-iodoallylamine derivatives from propargylamines bearing an alkyl group on the terminal carbon of the alkyne moiety and iodinating reagents catalyzed by a silver salt.¹⁾ We report herein that the reaction is also applicable to the aryl-substituted propargylamines to afford the corresponding (*Z*)-3-aryl-2-iodoallylamine derivatives. A variety of functional groups on the aromatic ring were tolerant to the reaction conditions. A deuterium-labeling experiment revealed that the hydrogen atom at the α -position in the *N*-alkyl substituent in the substrate was transferred stereoselectively to the alkyne carbon atom bearing the aryl group. This result indicates that the intramolecular 1,5-hydrogen transfer appears to involve in the reaction mechanism as a key step.

Keywords: Silver Catalyst, *N*-Alkyl-Substituted 3-Aryl-propargylamines, Iodinating Reagent, (*Z*)-3-Aryl-2-Iodoallylamines

われわれは以前、アルキンの末端炭素にアルキル基をもつプロパルギルアミン誘導体とヨウ素化剤との反応が銀塩触媒存在下で進行し、(*Z*)-3-アルキル-2-ヨードアリルアミン誘導体が位置および立体選択的に得られることを報告した¹⁾。今回、この反応がアリール置換したプロパルギルアミンにも適用可能であり、対応する(*Z*)-3-アリール-2-ヨードアリルアミン誘導体が得られることを報告する。本反応は芳香環上に様々な置換基をもつ基質でも進行した。また重水素標識実験により、基質窒素上のアルキル基の α 水素が芳香環をもつアルキン炭素へと立体選択的に移動していることを確認した。この結果から、本反応は水素原子の分子内 1,5-水素移動を鍵過程として反応機構中に含んでいるものと考えられる。



1) Fukumoto, Y.; Ishibashi, H.; Chatani, N. *The 100th CSJ Annual Meeting*, 3H1-23 (2020).