

パラジウム触媒を用いた 1,3-ジエンの酸化的アミノ化反応

(関西大化学生命工¹・京大院工²) ○田原 一輝¹・藤原 哲晶²・鳥居 一幸¹・大洞 康嗣¹

Oxidative amination of 1,3-diene catalyzed by palladium complex (¹*Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University*, ²*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Kazuki Tabaru,¹ Tetsuaki Fujihara,² Kazuyuki Torii,¹ Yasushi Obora¹

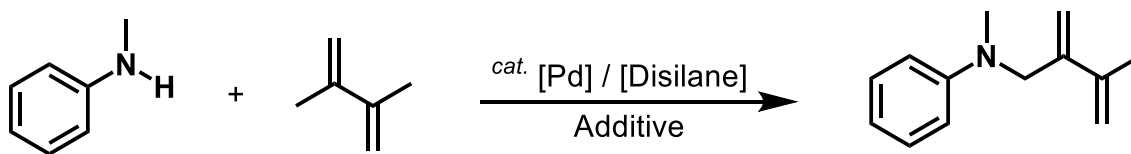
A method for the introduction of amino group is the important strategy to synthesize nitrogen-containing pharmaceutical or natural compounds. In particular, oxidative amination has attracted a lot of attention in terms of an atom-economical organic transformation process. To date, while several examples of oxidative amination of alkenes have been reported, oxidative amination of conjugated dienes has remained challenging research target due to the reactivity of dienes.

In this study, we have achieved palladium-catalyzed oxidative amination of 1,3-diene with amines. The product was obtained in excellent yield with high chemoselectivity by employing disilane combined with acids. To understand the role of additives, we scrutinized the reaction mechanism in experimental and computational aspects.

Keywords : Oxidative amination; Pd complex catalyst; 1,3-diene; Disilane

フィードストックであるオレフィンの直接的アミノ化反応は、窒素原子を含む医薬品や天然化合物を合成する際に、多段階反応による合成中間体を經由する必要がないため重要な反応である¹⁾。特に酸化的アミノ化反応は原子効率の良い反応として注目を集めており、様々なアルケンに対する報告例がなされているが²⁾、共役ジエンへのアリル位アミン導入法はいまだ報告されていない。

今回、我々はパラジウム錯体触媒のもと、アミンと 1,3-ジエンを基質として用いた共役ジエンの酸化的アミノ化反応が進行することを見出した。本反応は、添加剤としてジシランと酸を加えることで目的生成物を高化学選択的かつ良好な収率で得られた。本講演では、反応条件の詳細ならびに反応機構の実験的、計算法化学的考察についてもあわせて報告する。



- 1) (a) C. Kibayashi, *Chem. Pharm. Bull.*, **2005**, 53, 1375.
 (b) E. Vitaku, D. T. Smith, J. T. Njardarson, *J. Med. Chem.*, **2014**, 57, 10257.
- 2) (a) J. L. Brice, J. E. Harang, V. I. Timokhin, N. R. Anastasi, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 2868.
 (b) S. A. Reed, M. C. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 3316.
 (c) Y. Shimizu, Y. Obora, Y. Ishii, *Org. Lett.*, **2010**, 12, 1372.