日本化学会 第101春季年会 (2021)

Pd 触媒によるジアゾ化合物とアミンを用いたハロアレーンの 1,4-カルボアミノ化反応

（早大院先進理工）○武 啓堃・武藤 慶・山口 潤一郎

Pd-Catalyzed 1,4-Carboamination of Haloarenes with Diazo Compounds and Amines

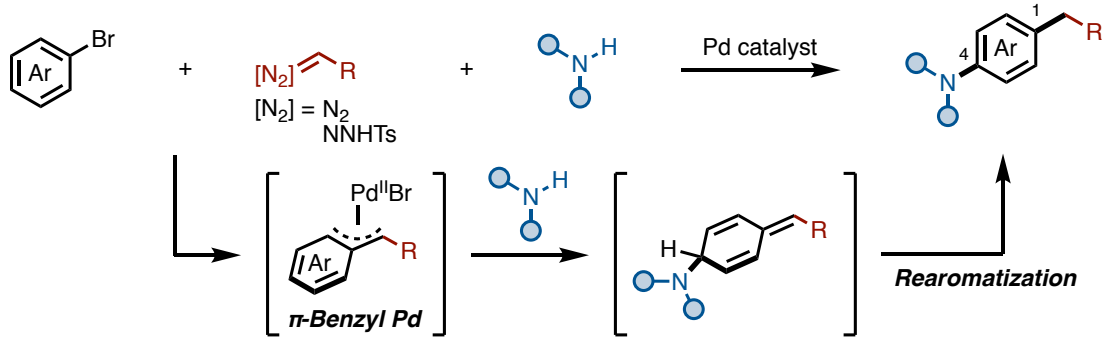
(*Graduate School of Advanced Science and Engineering Waseda University*)
○Qikun Wu, Kei Muto, Junichiro Yamaguchi

A Pd-catalyzed 1,4-carboamination of haloarenes with diazo compounds and amines was developed. This reaction enables for diazo compounds to form a C–C bond at the *ipso* position and amines to form a C–N bond at the *para* position of haloarenes. The key of this reaction is the generation of a benzyl palladium intermediate by the action of palladiums, haloarenes, and diazo compounds.

Keywords : Palladium; Haloarenes; Carboamination; Three-Component Reaction; Benzyl Palladium Complex

芳香族アミンは、医農薬や化学材料に頻出する重要構造であり、その効率的な合成法の開発は盛んに研究される。触媒的なハロアレーンのアミノ化は近年最も使われる手法の一つである。また、一度の反応操作により炭素官能基の導入を伴いながらアミノ化する触媒的カルボアミノ化反応も知られる [1]。しかし、その例は限られており、Catellani 型のハロアレーンの 1,2-カルボアミノ化反応のみである。

一方で、当研究室は以前、パラジウム触媒によるブロモアレーンとジアゾ化合物、炭素求核剤との三成分連結型脱芳香族化反応を報告した [2]。本反応はブロモアレーンとジアゾ化合物がパラジウムと反応し、π-ベンジルパラジウム中間体を生成して進行する。今回、本反応でアミンを求核剤に用いたところ、ハロアレーン、ジアゾ化合物、アミンとの 1,4-カルボアミノ化反応が進行することを見いだした。本反応はジアゾ化合物がハロアレーンのイプソ位に C–C 結合を、アミンがパラ位に C–N 結合を形成する。ジアゾ化合物以外にも、トシルヒドラゾンが本反応に適用できた。



1) Wang, J.; Dong, G. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 7478–7528.
2) (a) Komatsuda, M.; Kato, H.; Muto, K.; Yamaguchi, J. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 8991–8995. (b) Kato, H.; Musha, I.; Komatsuda, M.; Muto, K.; Yamaguchi, J. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 8779–8784.

© The Chemical Society of Japan