

電解還元条件下での α -ブロモアミドとヘテロ原子求核剤とのカップリング反応

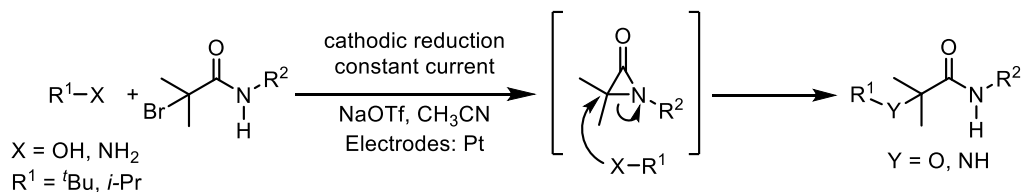
(鳥取大院持続性社会創生¹・鳥取大工²・山口大院創成³) ○螺澤 葉月¹・佐藤 佑樹²・野上 敏材^{1,2}・西形 孝司³

Coupling reaction of α -bromocarboxylamide with heteroatom nucleophiles under electrolytic reduction conditions (¹Graduate School of Sustainable Science, Tottori University, ²Faculty of Engineering, Tottori University, ³Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University) ○Hazuki Kaizawa,¹ Yuki Sato,² Toshiki Nokami,^{1,2} Takashi Nishikata³

Reaction between tertiary alkyl halide and sterically demanding nucleophile hardly proceeds via S_N2 reaction mechanism for stereoselective substitution. We have found that α -bromocarboxylamide react with bulky alcohols such as *tert*-butanol in the presence of cesium carbonate or under electrochemical reductive conditions.¹ The reaction occurred with the corresponding ether with retention of configuration. In this study, substituent effect on nitrogen atom of amide and scope of nucleophiles under electrochemical conditions were investigated. During scope of substrates, we have revealed that hydrogen atom of amide is crucial, and the substituent of nitrogen is not limited to phenyl and benzyl groups; however, the substituent of nitrogen atom influenced the yield of desired compounds. These results supported the reaction mechanism via the aziridinone intermediate.²

Keywords : Electrochemical reductive coupling; Ether; Amine; α -Bromocarboxylamide

第3級アルキルハライドに対して立体的に嵩高い求核剤を反応させることは難しく、 S_N2 反応メカニズムによる立体選択的な置換反応も期待出来ない。一方、我々は α -ブロモカルボキシアミドに対する t -BuOHなどの嵩高いアルコールによる置換反応が炭酸セシウム存在下あるいは電解還元条件下、立体保持で進行することを見出している¹。そこで本研究では電解還元条件下において窒素上の置換基が中間体形成に及ぼす影響や求核剤の適用範囲について検討を行った。これまでに窒素上に水素原子が必要であることや置換基はフェニル基やベンジル基に限定されないことが分かっている。また、窒素上の置換基が目的物の収率に影響を与えた。これらの実験事実はアジリジノンを経由する反応メカニズムを支持している²。



1) Hirata, G.; Takeuchi, K.; Shimoharai, Y.; Sumimoto, M.; Kaizawa, H.; Nokami, T.; Koike, T.; Abe, M.; Shirakawa, E.; Nishikata, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, in press.

2) Maran, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6557.