

## イリジウム触媒によるウレア類選択的なホルムアミドとアミンへの水素化反応

(東大院工) ○柘植 一輝・岩崎 孝紀・野崎 京子

Iridium-catalyzed Selective Hydrogenation of Urea Derivatives to Formamides and Amines  
(Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○Kazuki Tsuge, Takanori Iwasaki, Kyoko Nozaki

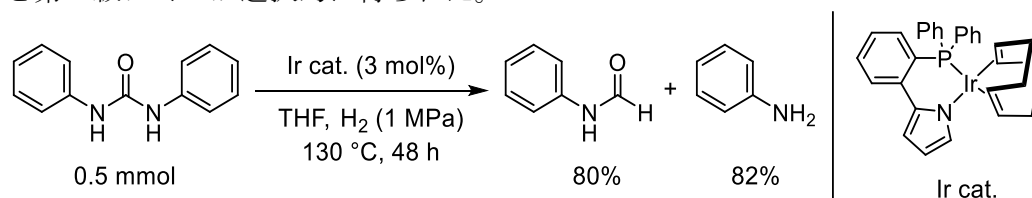
Catalytic hydrogenation of carbonyl compounds is an important reaction in organic synthesis. Since urea derivatives have low electrophilicity, there are only few reports on hydrogenation of urea derivatives.<sup>1</sup> We found that a novel phosphinepyrrolido-Ir complex showed a catalytic activity in the partial hydrogenation of urea derivatives. In particular, the hydrogenation of 1,3-diphenylurea afforded formanilide and aniline in 80% and 82% yields, respectively (Scheme 1). This chemoselectivity is in sharp contrast to the conventional catalytic hydrogenation of urea derivatives into methanol and two molecules of amines.<sup>1</sup> The present Ir catalyst selectively hydrogenated urea derivatives even in the presence of easily reducible functional groups such as carbon-halogen bonds, nitriles, and esters. In addition, the hydrogenation of unsymmetrical tri-substituted ureas selectively afforded formamides and secondary amines.

**Keywords :** Urea Derivatives; Hydrogenation; Iridium Catalyst; Chemoselectivity; Partial Reduction

カルボニル化合物の触媒的水素化反応は、有機合成上有用かつ原子効率に優れた官能基変換反応である。しかし、カルボニル化合物で最も反応性の低いウレア類の水素化の例は限られている<sup>1</sup>。

今回我々はホスフィンピロリド配位子を有する新規 Ir 錯体が、ウレア類の部分水素化に触媒活性を示すことを見出した。すなわち、Ir 触媒存在下、1,3-ジフェニルウレアを水素ガス雰囲気下反応させると、ホルムアニリドとアニリンがそれぞれ80%、82%収率で得られた (Scheme 1)。この結果は、従来のウレア類の触媒的水素化がメタノールと2分子のアミンを与えることとは対照的である<sup>1</sup>。

さらに、本 Ir 触媒は C-Cl、C-Br 結合、ニトリル、エステルなどの易還元性官能基共存下においてもウレア類を選択的に部分水素化した。また、非対称三置換ウレア類の水素化において、多置換アミン側で結合切断が起こり、第一級アミンのホルムアミドと第二級アミンが選択的に得られた。



Scheme 1. Ir 触媒を用いた 1,3-ジフェニルウレアの部分水素化反応

- 1) (a) Balaraman, E.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11702–11705. (b) Miura, T.; Held, I. E.; Oishi, S.; Naruto, M.; Saito, S. *Tetrahedron Letters* **2013**, 54, 2674–2678.