

キラル第四級アンモニウム次亜臭素酸塩触媒を用いるアレノールのエナンチオ選択的脱芳香族型アジド化反応

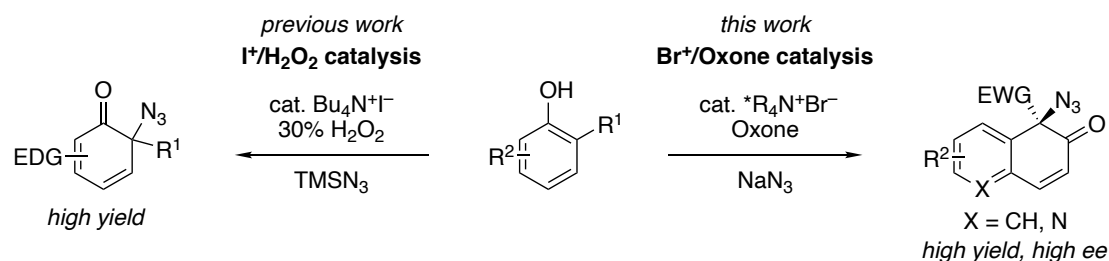
(名大院工)○月森 康夫・ウヤヌク ムハメット・石原 一彰

Enantioselective Dearomative Azidation of Arenols Using Chiral Quaternary Ammonium Hypobromite Catalysis (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Yasuo Tsukimori, Muhammet Uyanik, Kazuaki Ishihara

Previously, we have developed hypoiodite-catalyzed dearomative oxidative azidation of arenols using trimethylsilyl azide as an azide source. Ammonium hypoiodite active species were generated *in situ* from the corresponding quaternary ammonium iodide with hydrogen peroxide as an oxidant. However, substrate scope was limited to highly reactive electron-rich arenols bearing electron-donating groups (EDG). Here, we succeeded in the dearomative azidation of electron-deficient arenols using ammonium bromides instead of iodides as catalysts in the presence of oxone as an oxidant. Additionally, we achieved the enantioselective dearomative azidation of (hetero)arenols using chiral quaternary ammonium bromide catalyst and sodium azide as an inexpensive and relatively safe azide source.

Keywords: Hypobromite Catalysis; Oxidative Dearomatization; Azidation; Arenols; Enantioselective Oxidation

アレノールの脱芳香族型アジド化反応は含窒素化合物の合成において重要な反応である。これまでに、我々は酸化剤として過酸化水素存在下、第四級アンモニウムヨウ化物から *in situ* で調製される次亜ヨウ素酸塩触媒¹⁾を用い、酸化的脱芳香族型アジド化反応を開発している²⁾。しかし、高価な TMSN_3 をアジド化剤として用いる必要があるうえ、基質は電子供与基 (EDG) を置換基とする電子豊富なアレノールに限られていた。そこで、今回、酸化剤として **oxone** 存在下、触媒としてヨウ化物の代わりに臭化物を用いることで次亜臭素酸塩のような高活性な Br^+ 種を *in situ* で調製し、反応性の低い電子不足なアレノールの脱芳香族型アジド化反応に成功した。また、アジド化剤として安価で比較的安全なアジ化ナトリウムを用いることも可能になった。さらに、キラル第四級アンモニウム臭化物を用いることで有機触媒を用いる(ヘテロ)アレノール類のエナンチオ選択的脱芳香族型アジド化反応³⁾にも初めて成功した。



1) M. Uyanik, K. Ishihara, *ChemCatChem*. **2012**, 4, 177.

2) M. Uyanik, K. Nishioka, K. Ishihara, *Chem. Lett.* **2019**, 48, 353.

3) C. Wang, J. Sun, W. Zhou, J. Xue, B. Ren, G. Zhang, Y. Mei, Q. Deng, *Org. Lett.* **2019**, 21, 731.