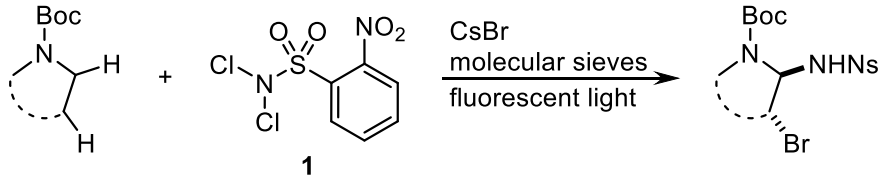
N,N-ジアルキルカルバマートのαおよびβ位 C(sp^3)－H アミドブロモ化

（阪大院工）○糸井 康平・南方 聖司
α,β-C(sp^3)－H Amidobromination of *N,N*-Dialkylcarbamates (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Kohei Itoi, Satoshi Minakata

Direct functionalization of C(sp^3)-H bonds is an ideal methodology for organic synthesis, which enables us to provide complex compounds in short steps from readily available starting compounds. Especially, stereoselective and regioselective bifunctionalization of the C(sp^3)-H is useful to create such molecules. However, only a few methods of them have been reported, and those methods suffer from the use of strong oxidants. We herein report that α-amidated and β-brominated compounds of *N,N*-dialkylcarbamates were obtained when the carbamates were treated with *N,N*-dichloro-2-nitrobenzenesulfonamide (**1**) and cesium bromide in the presence of molecular sieves by the irradiation of fluorescent light on the ceiling. In this reaction, cesium bromide reacts with **1** to provide *N,N*-dihalosulfonamide, which plays roles of both the oxidant and the reagent. Moreover, the reaction is applicable to cyclic and acyclic *N,N*-dialkylcarbamates.
Keywords : Double C(sp^3)−H Functionalization; Amidobromination; Carbamates; N,N-Dichloro-o-nitorobenzenesulfonamide; Cesium Bromide

C(sp^3)－H 結合の直接的な官能基化は、入手容易な原料から短工程で複雑な化合物へと導けることから有機合成の理想的な方法論である。特に、C(sp^3)－H 結合の立体選択的かつ位置選択的な二官能基化は、そのような分子を構築するために有用な手法である。しかし、それらの反応は数例報告されているのみであり、強力な酸化剤の使用が課題となっている [1)]。本研究では、実験台備付きの蛍光灯を照射しモレキュラーシーブス存在下、*N,N*-ジアルキルカルバマートに対して *N,N*-ジクロロ-2-ニトロベンゼンスルホンアミド (**1**) と臭化セシウムを作用させると、カルバマートのαおよびβ位の C(sp^3)－H 結合がアミド基とブロモ基に置換されることが判った。本反応では、**1** と臭化セシウムによって生じる *N,N*-ジハロスルホンアミドが酸化剤でしかも反応剤の役割を果たしている。本手法は環状のみならず鎖状の基質に対しても適用可能である。



1

1) A. F. Prusinowski, R. K. Twumasi, E. A. Wappes, D. A. Nagib, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5429.

© The Chemical Society of Japan