

## 一置換ピロリジンの直接官能基化

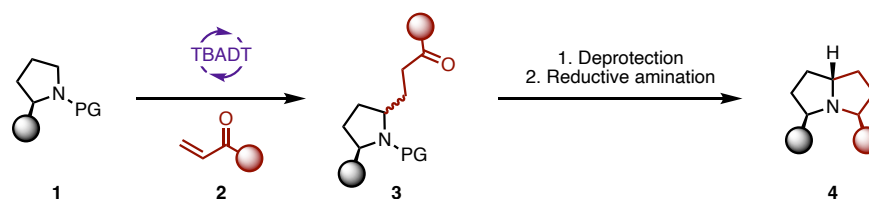
(関学理工<sup>1</sup>) ○千葉将真<sup>1</sup>・野脇こころ<sup>1</sup>・前田文平<sup>1</sup>・村上慧<sup>1</sup>

Direct functionalization of monosubstituted pyrrolidines (<sup>1</sup>*Graduate Department of Chemistry, School of Science and Engineering, Kwansei Gakuin University*) ○Shoma Chiba<sup>1</sup>, Kokoro Nowaki<sup>1</sup>, Bumpei Maeda<sup>1</sup>, Kei Murakami<sup>1</sup>

In recent years, functionalizations of an  $\alpha$ -position of nitrogen atom have been extensively investigated. However, a diastereoselective functionalization of substituted pyrrolidines has been challenging. Herein we attempted to develop a diastereoselective alkylation of pyrrolidine via  $\alpha$ -amino radical by hydrogen atom transfer. As a result, it is clarified that a diastereomeric ratio can be improved by a suitable protecting group of a nitrogen atom. In addition, we report a short-step synthesis method of a pyrrolizidine skeleton which is two fused pyrrolidines by deprotection and intramolecular cyclization of pyrrolidine.

**Keywords :** Direct functionalization; Photocatalyst; Hydrogen atom transfer; Heterocycle; Alkylation

近年、盛んに窒素原子  $\alpha$  位の官能基化研究が行われているが、置換基をもつピロリジンにおけるジアステレオ選択的な官能基の導入は依然困難である<sup>[1]</sup>。今回我々は水素原子移動による  $\alpha$ -アミノラジカルを経由したピロリジンのアルキル化に着目して、ジアステレオ選択的な反応を開発した。紫外光照射下、TBADT (Tetrabutylammonium decatungstate) 存在下、ピロリジン誘導体 **1** に対して、不飽和カルボニル化合物 **2** を反応させることにより、アルキル化が進行し化合物 **3** が得られた。窒素上の保護基を検討した結果、適切な保護基を選択することでジアステレオ選択性が向上することを見いだした。また、本手法を用いて合成したアルキル化体 **3** の脱保護と分子内環化により、ピロリジンが二つ縮環した構造をもつピロリジン骨格 **4** の短段階合成に成功した。



1) a) Wang, Q. *et al. Org. Lett.* **2018**, 20, 5661–5665.

b) Muñiz, K. *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 7485–7489.