

N,N-ジハロスルホンアミド触媒による α , β -不飽和カルボニル化合物の立体選択的ジアミノ化

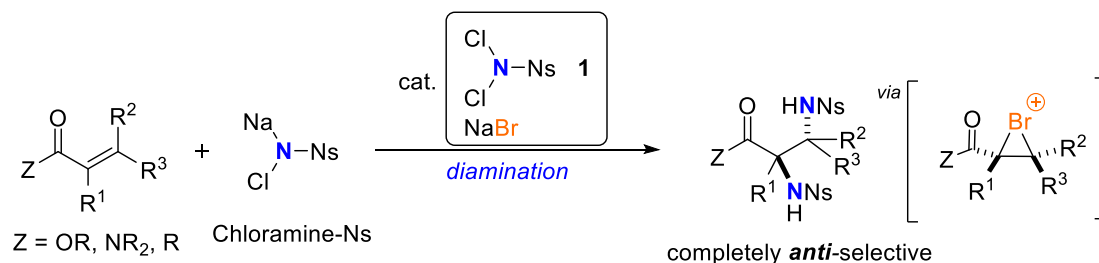
(阪大院工) ○杉山 孟・南方 聖司

Stereoselective Diamination of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds Catalyzed by *N,N*-Dihalosulfonamides (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Takeshi Sugiyama, Satoshi Minakata

Since, α,β -diamino acid derivatives are important structural features found in a number of natural products and biologically active compounds, various methods for the synthesis of these compounds have been developed.¹ Among these, the diamination of α,β -unsaturated carbonyl compounds is the most practical way. Conventional methods of the diamination, however, required toxic metals or exhibit limited substrate scope. Although we reported the direct diamination of unactivated alkenes,² the method could not be applied to electron-deficient alkenes. We report herein the direct diamination of α,β -unsaturated carbonyl compounds. When α,β -unsaturated carbonyl compounds were treated with two equivalents of chloramine-*N*s in the presence of a catalytic amount of *N,N*-dichloro-2-nitrobenzensulfonamide(**1**) and NaBr, α,β -diamined compounds were obtained with complete *anti*-selectivity.

Keywords: α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds; Diamination; *anti*-Addition; *N*-Halosulfonamide; Chloramine-*N*s

α,β -ジアミノ酸誘導体は、天然物や生理活性物質などに広く見られる重要な化合物群であり、これまでに様々な合成法が報告されている¹⁾。中でも、 α,β -不飽和カルボニル化合物のジアミノ化は、最も直接的な合成法であるが、既存の手法には毒性金属試薬の使用や基質適用範囲の狭さに課題が残る。最近当研究室では、不活性なアルケンに対し、単体ヨウ素触媒存在下、クロラミン *N*s を作用させることでジアミノ化が進行することを見出しているが²⁾、この反応は電子不足なアルケンには適用できなかった。本研究では α,β -ジアミノ酸誘導体の合成法の開発を目的とし、 α,β -不飽和カルボニル化合物のジアミノ化を検討した。その結果、 α,β -不飽和カルボニル化合物に対して、触媒量の *N,N*-ジクロロ-2-ニトロベンゼンスルホンアミド(**1**) および臭化ナトリウム存在下、2 当量のクロラミン *N*s を作用させると、 α 位と β 位にノシルアミド基が導入されたジアミノ体が完全にアンチの立体化学で得られることを見出した。



- 1) A. Viso, R. F. de la Pradilla, A. Garcia, A. Flores, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3167.
- 2) S. Minakata, H. Miwa, K. Yamamoto, A. Hirayama, S. Okumura, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4112.