

α -イミノエステルの極性転換反応を基盤とする 1,2,4-トリアゾリン骨格の簡易構築

(千葉大院工) ○井田 英寿・吉田 泰志・三野 孝・坂本 昌巳

Facile Construction of 1,2,4-Triazoline Skeleton Based on Umpolung Reaction of α -Imino Esters (Graduate School of Engineering, Chiba University) ○Hidetoshi Ida, Yasushi Yoshida, Takashi Mino, Masami Sakamoto

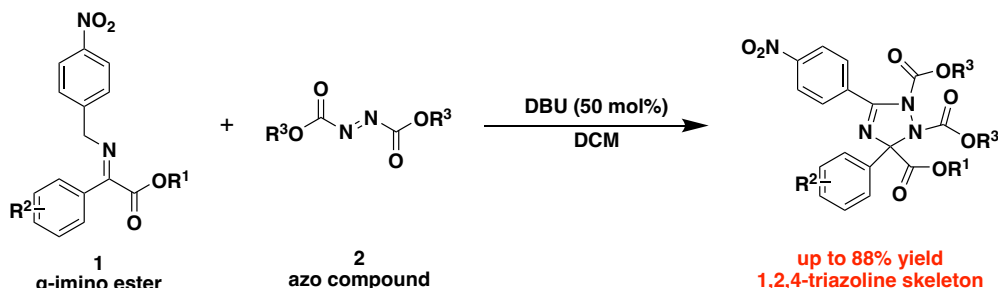
The umpolung reaction have been researched due to their great potential applications for the effective molecular transformations. Previously, we have developed the asymmetric umpolung reaction of α -imino esters with electrophiles, however, only α,β -unsaturated carbonyl compounds and haloalkanes have been employed as reaction partners. In this presentation, we would like to discuss about the umpolung reaction of α -imino esters with azo compounds.

When the conjugate addition reaction of α -imino esters **1** with azo compounds was conducted in the presence of DBU as a base in dichloromethane, the corresponding products bearing 1,2,4-triazoline skeleton were obtained with up to 88% yields. The substrate scope revealed that the present protocol could be applied to the various series of substrates and reactants.

Keywords: Umpolung reaction; α -Imino ester; Domino reaction; 1,2,4-Triazoline

極性転換とは官能基本来の反応性を逆転させることであり、シントンの組み合わせを拡大できるため、分子変換を柔軟かつ効率的に行う上で優れた合成戦略である。当研究室では近年、 α -イミノカルボニル化合物を基質とする不斉極性転換反応に関する研究を行っており、これまでに種々のアミノ酸誘導体の触媒的不斉合成を達成している¹⁾。その一方で、同反応に用いられている求電子剤としては α,β -不飽和カルボニル化合物やハロアルカンに限られていた。そこで本研究では、アゾ化合物を新たな求電子剤とした新規極性転換反応を開発することで、同反応の有用性拡大を試みた。

α -イミノエステル **1** に対しジクロロメタン溶媒中、塩基である DBU を 50 mol% 用いる条件下、アゾ化合物 **2** に対し共役付加反応させたところ 1,2,4-トリアゾリン骨格を有する化合物が最高 88% 収率で得られることがわかった。さらに基質適用範囲を調査したところ、幅広い基質において高収率で生成物を得ることに成功した。



- 1) (a) Y. Yoshida *et al. Chem. –Eur. J.*, **2017**, *23*, 12749; (b) Y. Yoshida *et al. J. Org. Chem.*, **2019**, *84*, 7362; (c) Y. Yoshida *et al. Org. Biomol. Chem.*, **2021**, *19*, 4551.