

含窒素ヘテロ環の脱水素型酸化反応の開発

(関学理工¹) ○野脇 こころ¹・前田 文平¹・村上 慧¹

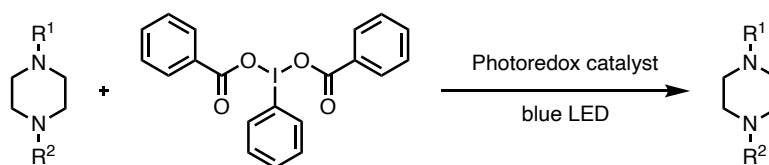
Development of dehydrogenative oxidation of nitrogen containing heterocycles (¹*Graduate Department of Chemistry, School of Science and Engineering, Kwansei Gakuin University*)

○ Kokoro Nowaki¹, Bumpei Maeda¹, Kei Murakami¹

Enamide is an electron-rich olefin and has been regarded as a valuable building block in the field of synthetic chemistry. Although a number of enamide synthesis has been reported, a versatile synthesis of enamide is still required. Herein, we report a new synthesis of enamides from nitrogen-containing heterocycles with photoredox catalyst and hypervalent iodine. This reaction selectively proceeds at ethylene moiety between two amides. Additionally, the synthesized enamides are convertible into various skeletons as electron-rich olefins. For example, the resulting enamide was treated with chloroform under basic conditions to give the corresponding cyclopropane.

Keywords: *Enamide; Photoredox catalyst; Hypervalent iodine; Dehydrogenative oxidation; Visible light irradiation*

エナミドは電子豊富なオレフィンであり、有用なビルディングブロックとして有機合成上、汎用されている。しかし、アルキルアミドから脱水素型酸化によりエナミドを合成する手法は限られており、反応条件や基質適用範囲に課題があった^[1]。本研究では光触媒存在下、含窒素ヘテロ環に対して超原子価ヨウ素を反応させることにより、エナミドを合成する手法を開発した。本反応は2つのアミドに挟まれたエチレン部位で選択的に進行する。また、本手法により合成したエナミドに対して、塩基性条件下でクロロホルムを作用させることで、縮環構造をもつジアミドシクロプロパンを得ることに成功した^[2]。



1) 脱水素型エナミド合成の例: a) Holmberg-Douglas, N.; Choi, Y.; Aquila, B.; Huynh, H.; Nicewicz, D. A. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 3153–3158. b) Spieß, P.; Berger, M.; Kaiser, D.; Maulide, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *24*, 10524–10529.

2) Chen, C.; Kattanguru, P.; Tomashenko, O. A.; Karpowicz, R.; Siemiaszko, G.; Bhattacharya, A.; Calasans, V.; Six, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 5364–5372.