

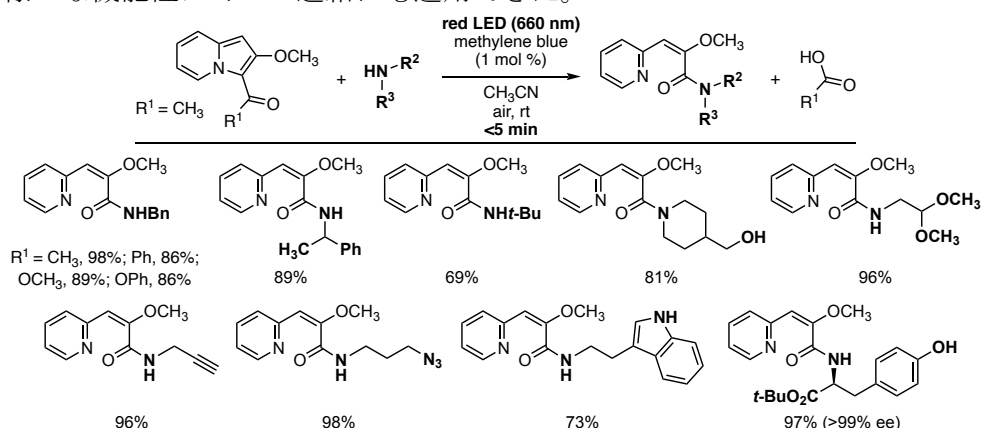
インドリジンへの赤色光照射によるアンケーシング誘起アミド形成

(理研 BDR¹・東医歯大 IBB²) ○渡邊 賢司¹・倉津 飛鳥¹・丹羽 節^{1,2}・細谷 孝充^{1,2}
 Photouncaging-induced amide formation by red light irradiation to indolizines (¹RIKEN BDR,
²TMDU IBB) ○Kenji Watanabe,¹ Asuka Kuratsu,¹ Takashi Niwa,^{1,2} Takamitsu Hosoya^{1,2}

Recently, we reported a photo-uncaging system of carboxylic acids via photooxidation of 3-acylindolizines triggered by a biopermeable red light (660 nm) in the presence of a photosensitizer.^{1,2} In this reaction, β -pyridylacrylic acids or the corresponding esters are also obtained as photooxidation products through the reaction with a solvent molecules, such as water or alcohols. Based on this result, we considered that an efficient linkage between indolizines and amines is achievable under the photoreaction conditions. Indeed, irradiation of 3-acylindolizines with a red light for a short time (<5 min) in the presence of amines (1.5 equiv) and a photosensitizer afforded acrylamide derivatives in high yields. This result demonstrates that a simple light stimulation of 3-acylindolizines in the presence of amines enables rapid release of carboxylic acids and immediate amide bond formation.

Keywords : Indolizine; Amine; Amide; Photooxidation; Uncaging

最近我々は、3-アシルインドリジンが触媒量の光増感剤の存在下、赤色光の照射によって、様々なカルボン酸やアルコールを短時間で放出することを報告した^{1,2)}。本反応では、インドリジンの光酸化分解物に溶媒の水分子やアルコールが結合した生成物を与える。そこで、求核性の高いアミン存在下で光反応を行うことで、インドリジンとアミンとの間で迅速な結合形成が行えるのではないかと考えた。実際に、3-アシルインドリジンにアミン（1.5 当量）と光増感剤の存在下で赤色光を短時間（<5 分）照射すると、アクリルアミド誘導体が高収率で得られた。すなわち、3-アシルインドリジンの光反応は、アシル基由来の化合物を放出するだけでなく、アミノ基との共有結合形成によって分子を連結できることが分かった。本反応は高い官能基許容性を示し、様々な機能性アミンの連結にも適用できた。



1) Watanabe, K.; Terao, N.; Kii, I.; Nakagawa, R.; Niwa, T.; Hosoya, T. *Org. Lett.* **2020**, 22, 5434.

2) Watanabe, K.; Terao, N.; Niwa, T.; Hosoya, T. *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 11822.