

アジドイミダゾリウム塩を用いた第一級アミンへのジアゾ移動反応によるアジド合成

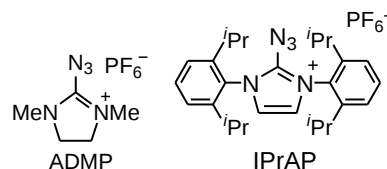
(九工大院工) ○津崎諒人・大塚和輝・下岡弘和・岡内辰夫・北村充

Azidation of amines using azido imidazolium salt (*Department of Applied Chemistry, Kyushu Institute of Technology*) ○Masato Tsuzaki, Kazuki Otsuka, Hirokazu Shimooka, Tatsuo Okauchi, Mitsuru Kitamura

Previously we developed diazo transfer reaction using 2-azido-1,3-dimethylimidazolium hexa fluoro phosphate (ADMP) to primary amines giving azido compounds. However, low nucleophilic primary amines were not suitable for the reactions. We synthesized new azido imidazolium salt (IPrAP) having bulky aryl groups on its nitrogen in the ring, which shows good diazo transfer ability to low nucleophilic amines.

Keywords : diazo transfer; organic azides

これまでに我々は2-アジド-1,3-ジメチルイミダゾリニウムヘキサフルオロホスファート(ADMP)を用いた第一級アミンへのジアゾ移動反応によるアジド化合物の合成法を開発している。しかし、



し、求核性の低いアミンのジアゾ化は収率が低く改良が求められていた。今回、環内の窒素上に嵩高いアリール基を有する 2-アジド-1,3-ジアリールイミダゾリニウム塩 (IPrAP) を用いて求核性の低いアミンを良好にアジド化できることを見出した。すなわち、トルエン中、ジメチルアミノピリジン (DMAP) 存在下、IPrAP を反応させると、求核性の低いアミンに対しても、ジアゾ移動反応が円滑に進行し、高収率で対応するアジドを得ることができた。

Table1	Ar-NH ₂	+	IPrAP (1.2 equiv.)	$\xrightarrow[\text{toluene}]{\text{DMAP (2.0 eq.)}}$	Ar-N=N ⁺ =N ⁻
entry	Ar			conditions	yield (%) ^a
1			R ¹ = H, R ² = Ac	r.t., 4 h	88 [87] ^b
2			R ¹ = H, R ² = NO ₂	50 °C, 2.5 h	94 [63] ^c
3			R ¹ = Cl, R ² = H	50 °C, 4 h	41 [15]
4				50 °C, 4 h	83 [40]

a) []内はADMPを用いた時の収率 [ADMP (2 equiv.), DMAP (3 equiv.), CH₃CN, 50 °C, 5-6 h]
b) In THF. c) In PhCl.

1) M. Kitamura, S. Kato, M. Yano, N. Tashiro, Y. Shiratake, M. Sando, T. Okauchi, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 4399.