

ホスファジド形成を利用したアジド基含有カルバニオン等価体の発生

(東理大先進工) ○浪岡 璃奈・鈴木 美之里・吉田 優

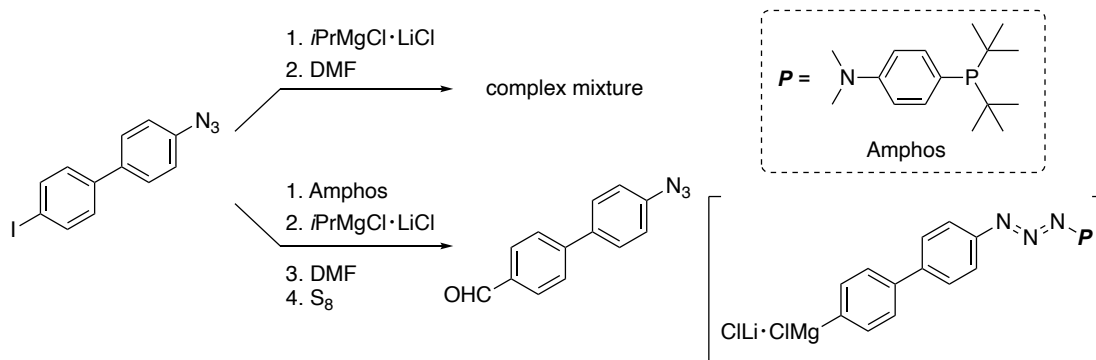
Generation of Carbanion Equivalents Bearing an Azido Group Through Phosphazide Formation (Tokyo University of Science)

○Rina Namioka, Minori Suzuki, Suguru Yoshida

It is not easy to synthesize azides due to the labile azido groups under harsh conditions. Herein, we found that iodine–magnesium exchange reaction of iodine-substituted phosphazides prepared from azides proceeded smoothly to furnish organomagnesium intermediates, serving as azido-substituted carbanion equivalents.

Keywords : Azide; Phosphine; Phosphazide; Protection; Halogen-Metal exchange

アジド基は過酷な反応条件では損なわれやすいため、アジド基を有する多彩な化合物の合成は必ずしも容易ではない¹⁾。これに対して、今回我々は、安定なホスファジド形成による保護法を利用した場合にも、ヨウ素–マグネシウム交換反応が効率的に進行することを見出し、生じる有機マグネシウム中間体がアジド基を含有するカルバニオンの等価体として有用であることを明らかにした。具体的には、アジド基とヨウ素を有する化合物に対して、Amphos によるホスファジド形成でのアジド基の保護^{2),3)}を経て、Grignard 反応剤を作用させた後、求電子剤と反応させた。その後、S₈ による脱保護を経ることで、アジド基を損なうことなく、求電子剤との結合形成が効率的に進行することを見出した。さらに、多彩な置換形式のアジド化合物を用いた場合においても、本手法を用いることで多彩な官能基を有するアジド化合物を合成することも明らかにした。



1) D. Ichinari, Y. Ashikari, K. Mandai, Y. Aizawa, J. Yoshida, A. Nagaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 1567.

2) T. Meguro, S. Yoshida, K. Igawa, K. Tomooka, T. Hosoya, *Org. Lett.* **2018**, 47, 1216.

3) T. Aimi, T. Meguro, A. Kobayashi, T. Hosoya, S. Yoshida, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 6062.