

ジアリールメチレンアミノ基を有する超原子価ヨウ素反応剤を活用したカルボニル化合物の α 位アミノ化

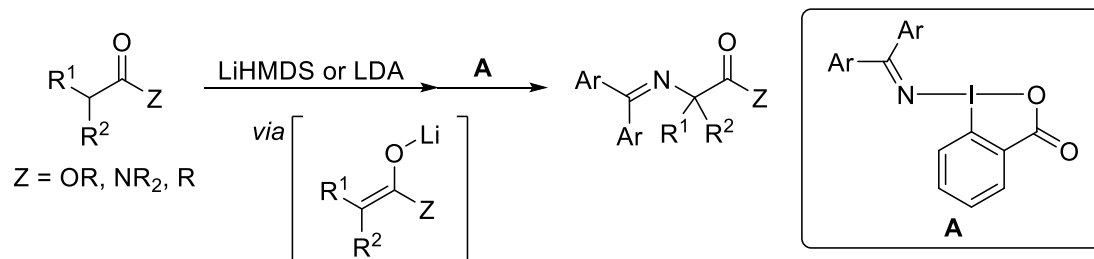
(阪大院工) ○川中 一輝・奥松 大地・清川 謙介・南方 聖司

α -Amination of Carbonyl Compounds Using Hypervalent Iodine Reagents Containing a Transferable (Diarylmethylene)amino Group (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Kazuki Kawanaka, Daichi Okumatsu, Kensuke Kiyokawa, Satoshi Minakata

α -Amination of carbonyl compounds is one of the most straightforward approaches to the synthesis of α -amino carbonyl compounds. However, transformation of installed amino functionalities is often difficult, and the synthesis of primary amines remains challenging. We recently synthesized hypervalent iodine reagents **A** containing a transferable (diarylmethylene)amino group and demonstrated that they can react with silyl ketene acetals, resulting in the production of α -amino esters. With the aim of developing the versatile method for providing a wide range of α -amino carbonyl compounds, lithium enolates readily generated in situ were found to be aminated by employing the reagent **A**. The method was applicable to esters, amides, and ketones. Experimental results suggested that the reaction proceeds through a radical pathway involving an α -carbonyl radical and an iminyl radical species.

Keywords : Amination, Carbonyl compounds, Enolates, Hypervalent iodine, Radical reaction

α -アミノカルボニル化合物の最も直接的な合成法としてカルボニル化合物の α 位に窒素官能基を導入する手法が挙げられる。しかし、導入した窒素官能基の変換が困難な場合が多く、特に第一級 α -アミノカルボニル化合物の合成には未だ課題が残る。当研究室では、変換容易な窒素官能基であるジアリールメチレンアミノ基を有する超原子価ヨウ素反応剤 **A** を開発し、本反応剤に対してシリルケテンアセタールを作用させることで α -アミノエステルが得られることを報告している¹⁾。本研究では反応剤 **A** を活用するアミノ化において、より広範なカルボニル化合物に適用可能な反応系の開発を目指し検討したところ、リチウムエノラートのアミノ化が進行することを見出した。本手法は、エステルやアミド、ケトンなど種々のカルボニル化合物に対して適用可能であることが判った。また、本反応は、 α -カルボニルラジカルとイミニルラジカルが関与するラジカル的な機構で進行するという知見を得ている。



1) Kiyokawa, K.; Okumatsu, D.; Minakata, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 8907–8911.