

α -ヒドラゾノケトンに対する極性転換反応

(三重大院工) 井元 綺穂・○大島 慶二・三谷 昌輝・溝田 功

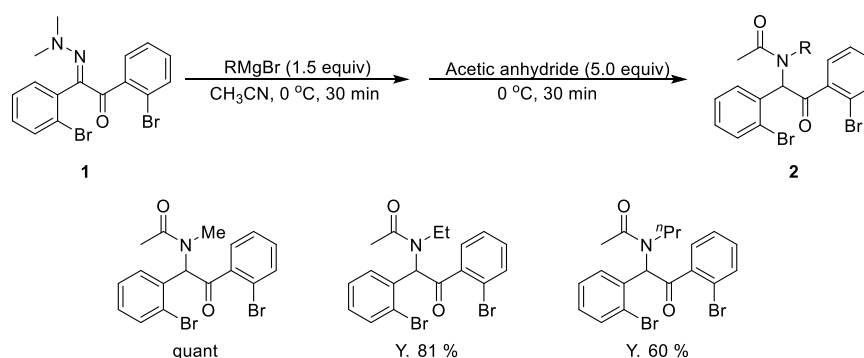
Umpolung Reaction of α -Hydrazonoketone (*Graduate School of Engineering, Mie University*)
Kiho Imoto, ○Keiji Oshima, Masaki Mitani, Isao Mizota

We have already reported the umpolung *N*-alkylation of α -iminoesters with various organometallic reagents proceeded to provide the corresponding *N*-alkylated products in high yields. Recently, we also developed the tandem *N*-alkylation/reduction/cyclization of γ -hydrazono β -ketoester to give the tetramic acid derivatives in high yields. We succeeded in the synthesis of α -aminoketones utilizing the tandem *N*-alkylation/reduction/acetylation of α -hydrazonoketones in good to high yields.

Keywords : α -Hydrazonoketone; Umpolung Reaction; *N*-Alkylation; Hydride Reduction; α -Aminoketone

当研究室では、種々の α -イミノエステル類縁体に対し、有機金属反応剤を用いることで、極性転換反応である *N*-アルキル化が良好に進行することを既に見出している。¹⁻³⁾最近では、 γ -ヒドラゾノ β -ケトエステルに対するワンポットタンデム極性転換/還元/環化反応によるテトラミン酸誘導体合成も報告している。⁴⁾今回新たな出発物質として α -ヒドラゾノケトン を合成し、有機金属反応剤と反応させることで窒素上置換基の脱離およびヒドリド還元を伴った α -アミノケトン合成に成功したため詳細に報告する。

α -ヒドラゾノケトン **1** に対し 1.5 当量の Grignard 反応剤をアセトニトリル溶媒中、0 °C で 30 分間反応させた後、5.0 当量の無水酢酸を加え、更に 30 分間反応させたところ、目的の α -アミノケトン **2** を中程度から高収率で得た。



1) Y. Niwa, M. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3720.

2) I. Mizota, M. Shimizu, *Chem. Rec.* **2016**, 16, 688.

3) I. Mizota, Y. Nakamura, S. Mizutani, N. Mizukoshi, S. Terasawa, M. Shimizu, *Org. Lett.* **2021**, 23, 4168.

4) I. Mizota, M. Maeda, K. Imoto, M. Shimizu, *Org. Lett.* **2020**, 22, 3079.