

α -イミノエステルに対する極性転換反応を活用した含フッ素アミノエステルの合成

(三重大院工) ○山口瑞貴・溝田 功

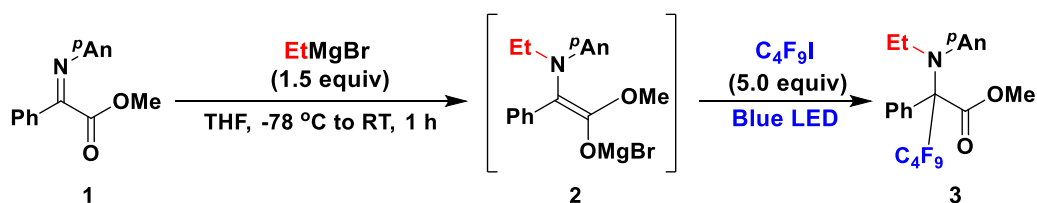
Synthesis of Fluorine-containing α -Aminoesters Utilizing Umpolung Reaction of α -Iminoester
(Graduate school of Engineering, Mie university) ○Mizuki Yamaguchi, Isao Mizota

We have already reported the umpolung reaction of α -iminoesters with various organometallic reagents proceeded to give the corresponding *N*-alkylated products in high yields. We have also developed the preparation of α -perfluoroalkyl ketones from α,β -unsaturated ketones via hydroperfluoroalkylation. In this study, we found the tandem *N*-alkylation / radical coupling reaction of α -iminoester with perfluoroalkyl iodide under the irradiation conditions proceeded to give the fluorine-containing α -aminoester.

Keywords : Aminoester; Umpolung Reaction; *N*-Alkylation; Tandem Reaction; Radical Addition

含フッ素有機化合物は、フッ素が持つユニークな性質から多くの医薬品や機能性材料に含まれており、重要な化合物である。特にペルフルオロアルキル α -アミノ酸は、化学的・熱的に安定であり、ペルフルオロアルキル基を変えることで疎水性や嵩高さ等様々な特性も調整可能であることから、ペプチドに新たな性質を提供できると期待されている分子である。しかしながら、それらの効率的合成法は不斉反応を含めて数少なく、ワンポットでアミノ基の置換形式を自在に操作する手法はまだ存在しない。当研究室では、 α -イミノエステル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*-アルキル化が円滑に進行することを既に見出している。¹⁾一方で不飽和ケトンの 1,4-還元によるエノラートに対し、光照射下ラジカル的 α -ペルフルオロアルキル化が円滑に進行することも見出している。²⁾今回 α -イミノエステルに対する極性転換反応により調製したエノラートをラジカル反応に展開することで、含フッ素 α -アミノエステルが合成できることを見出したので報告する。

反応はベンゾイルギ酸メチル由来の α -イミノエステル **1** に対し、1.5 当量の EtMgBr を THF 溶媒中 -78 °C で反応させ、室温で 1 時間攪拌後 5.0 当量の C₄F₉I を Blue LED 照射下反応させたところ目的の生成物 **3** を得た。



- 1) I. Mizota, M. Shimizu, *Chem. Rec.* **2016**, 16, 688.
- 2) K. Jana, I. Mizota, A. Studer, *Org. Lett.* **2021**, 23, 1280.