

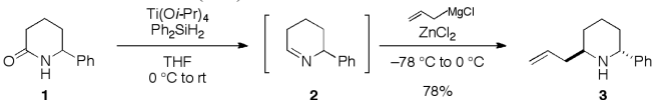
28AB-am008S

チタニウムヒドリドと亜鉛アート錯体を組み合わせた2級アミドの還元的アルキル化反応

我妻 弘基¹, 佐藤 学¹, ○板橋 優¹, 岡野 健太郎¹, 坂田 樹理¹, 徳山 英利¹ (¹東北大院薬)

【背景・目的】求電子性の乏しいアミド基に対する求核付加反応は一般的に困難であり、現在までにチオアミドやイミド、*N*-アルコキシアミド等を利用する、いくつかの方法が報告されてきた。一方、当研究グループは、ヒストリオニコトキシンの全合成¹⁾の過程で、チタニウムヒドリド²⁾と亜鉛アート錯体³⁾を組み合わせた二級アミドの直接的アルキル化反応を見出した。今回、この反応の基質や求核剤の一般性等に関して詳細な検討を行ったので報告する。

【方法・結果】ピペリドン **1** に対して $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$ と Ph_2SiH_2 を反応させた結果、**1** は速やかにイミン **2** へと還元された。続けて、アリルマグネシウムクロリドと触媒量の ZnCl_2 より生じる、亜鉛アート錯体を反応させた結果、アルキル化体 **3** を収率良く得ることに成功した(78%)。



【参考文献】1) 佐藤学, 我妻弘基, 大学明広, 高須清誠, 岡野健太郎, 徳山英利, 第45回複素環化学討論会 2015, 30-15. 2) S. L. Buchwald *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1515. 3) K. Ishihara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9998.