

# 28AB-am010

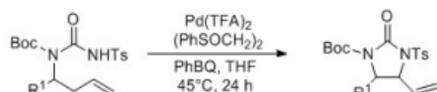
分子内アリル位 C-H アミノ化反応の立体選択性

○久世 恵梨子<sup>1</sup>, 八橋 有香里<sup>1</sup>, 松原 千夏<sup>1</sup>, 前川 紗矢香<sup>1</sup>, 西川 泰弘<sup>1</sup>, 原 脩<sup>1</sup> (<sup>1</sup>名城大薬)

【目的】最近我々は、*N*-ホモアリル及び *N*-ペンテニルウレア誘導体が、Pd(TFA)<sub>2</sub>, bissulfoxide 配位子の組み合わせにより、 $\pi$ -アリル錯体を形成後、分子内環化が進行し環状ウレアが生成することを明らかとした。この環化反応は加水分解後、1, 2-、及び 1, 3-ジアミンを与え、しかもそのアルケン側鎖上に置換基が存在しても影響を受けず進行するため、生理活性化合物の合成に有用といえる。そこで置換基の影響による環化の立体選択性について検討することとした。

【方法・結果】*N*-ホモアリルウレア誘導体は、aza-Cope 転位を利用し、*N*-ペンテニルウレア誘導体は、プロペニル基を有するケトン体から合成した。*N*-ホモアリルウレア誘導体の環化反応は、10 mol% Pd(TFA)<sub>2</sub>、10 mol% (PhSOCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 用い、PhBQ 存在下、THF 中 45°C に加熱することで 53~93% の収率で目的物を得ることができた。一方、*N*-ペンテニルウレア誘導体の環化反応では、加えて MS4A を添加することで 46~83% で目的物を与えた。その立体選択性は *N*-ペンテニルウレア誘導体では R<sup>1</sup> 置換基によらず高いアンチ選択性を示すのに対して、*N*-ホモアリルウレア誘導体では、R<sup>1</sup> 置換基が芳香族でその選択性が逆転した。なお、*N*-ペンテニルウレア誘導体では、R<sup>2</sup> 置換基の立体配置の影響についても報告予定である。

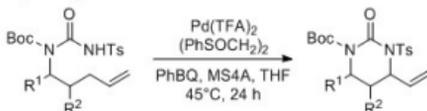
*N*-homoaallylurea driv.



R<sup>1</sup> = *i*-Pr, anti : syn = >95 : 5

R<sup>1</sup> = Ph, anti : syn = 33 : 67

*N*-pentenylurea driv.



R<sup>1</sup> = *i*-Pr, R<sup>2</sup> = H, anti : syn = >95 : 5

R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = H, anti : syn = >95 : 5