

25S-am09S

C-H アミノ化反応によるジアザスピロ骨格の構築

○河野 将人¹, 原田 慎吾¹, 根本 哲宏¹ (¹千葉大院薬)

【目的】当研究室は、Rh カルベノイドが分子内に存在するラクタムのアミド結合へ挿入することを報告している¹。今回我々は、カルベノイドとナイトレノイドの反応性を比較するべく、側鎖の先端が異なる化合物 **1a** (金属カルベノイド前駆体) 及び **1b** (金属ナイトレノイド前駆体) を用いて研究を行った。

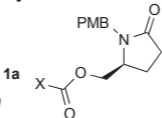
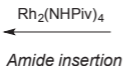
【結果】化合物 **1a** は Rh 触媒存在下でアミド挿入反応を起こしたのに対し、化合物 **1b** はアミド窒素 α 位への C-H 挿入反応を起こしてジアザスピロ化合物を与えた。量子化学計算により、金属ナイトレノイドの C-H 挿入反応の活性化エネルギーは金属カルベノイドのそれよりも低いことが明らかとなり、その結果異なる反応性を示したと考えられる。本反応は立体化学が保持されて反応が進行するため、キラルなジアザスピロ骨格の構築が可能である。

Carbenoid chemistry

Nitrenoid chemistry

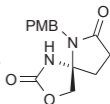
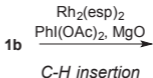


2: 67% yield



1a: X = CHN₂ (carbenoid precursor)

1b: X = NH₂ (nitrenoid precursor)



3: 95% yield,
99% ee

¹ Harada, S.; Kono, M.; Nozaki, T.; Menjo, Y.; Nemoto, T.; Hamada, Y. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 10317-10333.