



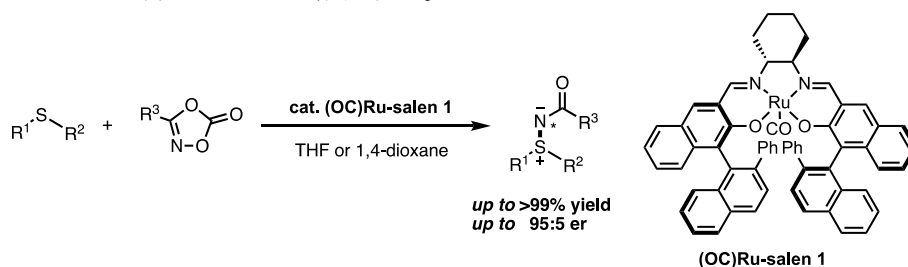
# ルテニウム触媒を用いたキラルな *N*-アシルスルフィミドの合成法の開発 Ruthenium-catalyzed Asymmetric sulfimidation using 1,4-oxazolone derivatives as nitrene precursors.

吉武正貴<sup>1</sup>、林裕樹<sup>2</sup>、内田竜也<sup>2,3</sup> ( <sup>1</sup>九大院理、<sup>2</sup>九大基幹、<sup>3</sup>九大 I<sup>2</sup>CNER )

光学活性なスルフィミドは、医農薬の探索、あるいは不斉配位子や不斉補助基として注目されている化合物である。特に、窒素上にアシル基を有するスルフィミド類は、有用な合成中間体としても知られている。これらスルフィミド類の最も直截的な合成法は、ナイトレン移動反応を用いたスルフィド類のイミド化であり、これまで我々を始め、いくつかの報告が行われている。しかし、既存の手法では、用いるナイトレン源の問題からもっぱら脱保護が困難なスルホン基を有するスルフィミド類の合成法にとどまっている<sup>1)</sup>。これは、*N*-アシルナイトレンが、Curtius 転位反応の中間体として作用するため、目的のナイトレン移動反応よりもイソシアネート類の生成を優先するためである。一方、小松らは、金属ナイトライド種をアシル化し、*N*-アシルナイトレン錯体とすれば、Curtius 転位を起こすことなく、*N*-アシルナイトレン移動反応を行えることを報告しており<sup>2)</sup>、近年 Bolm らは、1,4-ジオキサゾロン誘導体をナイトレン源とすることで、イソシアネート類を副生させることなく *N*-アシルナイトレン移動によるスルフィドのイミド化を達成しており<sup>3)</sup>、以降、1,4-ジオキサロン誘導体をナイトレン源とする反応開発が活発に行われている。そこで、今回演者らは、光学活性なルテニウム触媒が、アジド化合物と同様にジオキサゾロン類を分解し、金属ナイトレン種を与えれば、不斉ナイトレン移動反応が達成されるものと考えた。

同考察のもと、(OC)Ru- salen 錯体を触媒にジオキサゾロン類をナイトレン源とするスルフィドのイミド化の検討を開始した。その結果、錯体 **1** が、テトラヒドロフラン (THF) あるいは、1,4-ジオキサンを溶媒に用いた際に、目的の *N*-アシルスルフィミドを定量的かつ良好な立体選択的に与えることが明らかとなった (up to >99% yield, 95:5 *er*)。なお、本条件下では、Curtius 転位に由来するイソシアネート類の副生は観測されていない。また、本反応では、多様なジオキサゾロン類、およびスルフィドに適用可能であることが明らかとなっている。

本発表ではこれらの詳細について報告する。



Scheme 1. Ruthenium-catalyzed Asymmetric Sulfimidation using 1,4-oxazolone derivatives as nitrene precursors.

## <参考文献>

- 1) M. Murakami, T. Uchida, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 7071–7074.
- 2) M. Nishimura, S. Minakata, T. Takahashi, Y. Oderaotoshi, M. Komatsu, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 2101-2110.
- 3) V. Bizet, L. Buglioni, and C. Bolm, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 5639-5642.

## 発表者紹介

氏名 吉武 正貴 (よしたけ まさき)  
所属 九州大学大学院  
理学府 化学専攻  
学年 修士 2年  
研究室 有機反応化学研究室 (内田研究室)

