

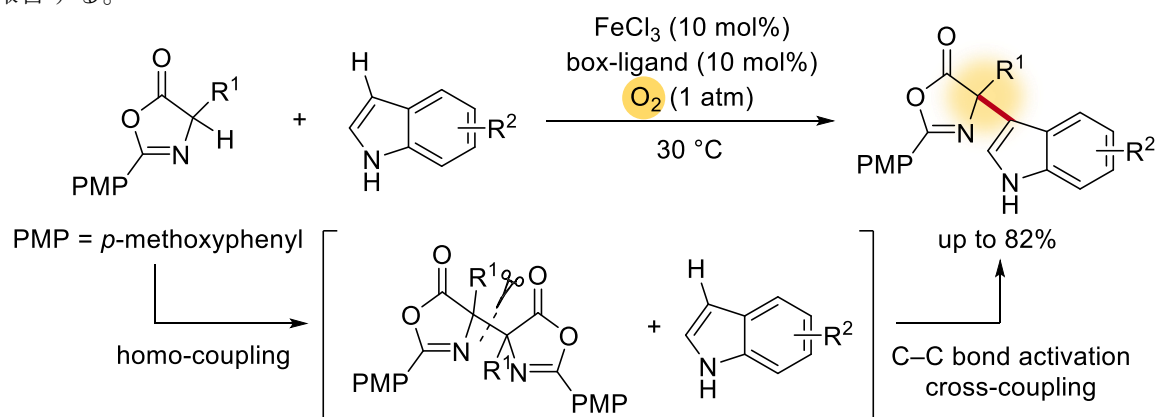


酸素雰囲気下におけるアミノ酸誘導体の  
触媒的脱水素型クロスカップリング反応の開発  
Catalytic aerobic cross-dehydrogenative coupling of  
amino acid derivatives

辻汰朗、田中尊書、田中津久志、矢崎亮、大嶋孝志（九大院薬）

非天然型  $\alpha$ -アミノ酸である  $\alpha,\alpha$ -二置換  $\alpha$ -アミノ酸は多くの天然化合物、医薬品、生物活性物質、有機触媒等に見られる構造であり、医薬化学および合成化学において重要な化合物群の一つである。 $\alpha,\alpha$ -二置換  $\alpha$ -アミノ酸の合成において、活性なアズラクトンを求核剤として用いた反応が広く用いられている<sup>1</sup>。一方当研究室では、アズラクトンの二量化反応を活用したエノラートとの脱水素型クロスカップリング反応を報告している<sup>2</sup>。本反応では、通常ホモカップリング体生成が問題となるエノラートの酸化的クロスカップリング反応において、当量から小過剰量の反応基質を用いることで目的物を良好な収率で得ることが可能である。しかし過酸化物を酸化剤として用いる必要があり、また、基質一般性に制限がある点において改善の余地が残されていた。そこで本研究では、酸化剤として環境調和性に優れた酸素の利用を企図し、温和な条件における脱水素型クロスカップリング反応の開発に着手した<sup>3</sup>。

今回インドールをカップリングパートナーとして種々検討を行ったところ、鉄触媒存在下において目的のクロスカップリング反応が高収率で進行することを見出した。さらに従来法では化学量論量以上の金属酸化剤や過酸化物を用いる必要のあるのに対し、本反応では酸素を酸化剤として用いることが可能で、環境調和性に優れた反応となっている。本発表では、これらの検討の詳細について報告する。



- Mild conditions (room temperature, neutral)
- O<sub>2</sub> as a terminal oxidant

<参考文献>

- 1) de Castro, P. P.; Carpanez, A. G.; Amarante, G. W. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10294.
- 2) Tanaka, T.; Tanaka, T.; Tsuji, T.; Yazaki, R.; Ohshima, T. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3541.
- 3) Tsuji, T.; Tanaka, T.; Tanaka, T.; Yazaki, R.; Ohshima, T. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 4164.

発表者紹介

氏名 辻汰朗（つじたろう）  
所属 九州大学大学院薬学府  
学年 修士2年  
研究室 環境調和創薬化学分野

