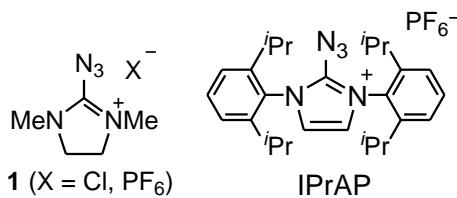




IPrAP を用いた単純ケトンのジアゾ化および第一級アミンのアジド化 Diazotization of Ketones and Azidation of Amines Using IPrAP

津崎諒人、大塚和輝、衛藤隆志、下岡弘和、岡内辰夫、北村 充（九工大院工）

ジアゾ移動反応は、ジアゾ化合物やアジド化合物の合成にしばしば用いられる反応である。例えば、ジアゾ移動剤を用いた、活性メチレンのジアゾ化や、求核性の高い第一級アミンのジアゾ移動反応によるアジド合成は、再現性の高い優れた反応と知られている。一方、単純ケトンの

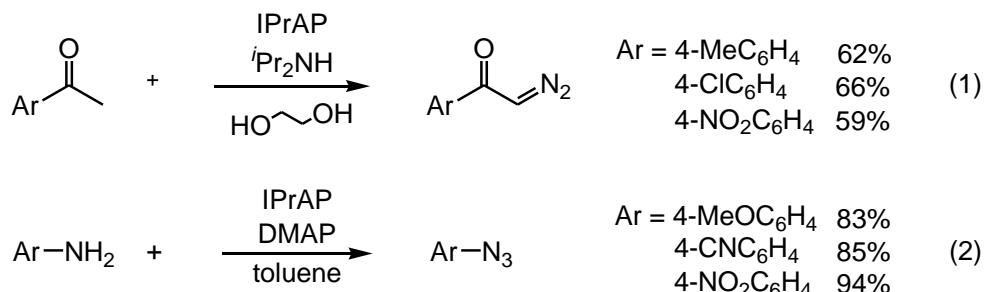


ジアゾ化や、求核性の低いアミンへのジアゾ化は容易ではなく、その開発が強く望まれている。

我々は、アジドイミダゾリニウム塩 **1** が、ジアゾ移動能を有することを見出し、これを用いたジアゾ移動反応の開発に取り組んできた。最近、新たなジアゾ化剤として、イミダゾール窒素上に嵩高いアリール基を有する 2-アジド-1,3-ジアリールイミダゾリウムヘキサフルオロホスファート (IPrAP) を開発し、これを用いると、これまで報告例のない、フェノールのジアゾ化を実現することを見出している。¹ 今回我々は、IPrAP のジアゾ化の適用範囲を探るため、種々の求核剤と IPrAP との反応を行ったところ、IPrAP を用いて単純ケトンのジアゾ化や第一級アミンのアジド化を行うことができることを見出した。

アリールメチルケトンに対してエチレングリコール溶媒中、ジイソプロピルアミン存在下、IPrAP を反応させると対応するジアゾケトンが得られた (式 1)。本反応では、一般にエノラートの生成に必要な強塩基を必要とせず、穏やかな条件で反応が進行することが特徴である。

また、第一級アミンに対して、トルエン溶媒中、ジメチルアミノピリジン (DMAP) 存在下で IPrAP を反応させるとジアゾ移動反応が進行し、対応するアジドが高収率で得られた (式 2)。本反応は嵩高いアミンや、求核性の低いアミンに対しても進行することが分かった。



参考文献>

1) M. Kitamura, T. Eto, K. Konai, S. Takahashi, H. Shimooka, T. Okauchi, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200307.

発表者紹介

氏名 津崎 諒人 (つざき まさと)
 所属 九州工業大学大学院 工学府
 工学専攻 応用化学コース
 学年 博士前期課程 2 年
 研究室 有機合成化学第二研究室

