

## 1,2-ジアミンの酸化開裂反応の開発と応用

(関西学院大理工<sup>1</sup>, 阪大院工<sup>2</sup>) ○伊藤 新菜<sup>1</sup>・樋口 大騎<sup>1</sup>・杉山 孟<sup>2</sup>・橋本 康汰<sup>1</sup>・松原 聡志<sup>1</sup>・南方 聖司<sup>2</sup>・村上 慧<sup>1</sup>

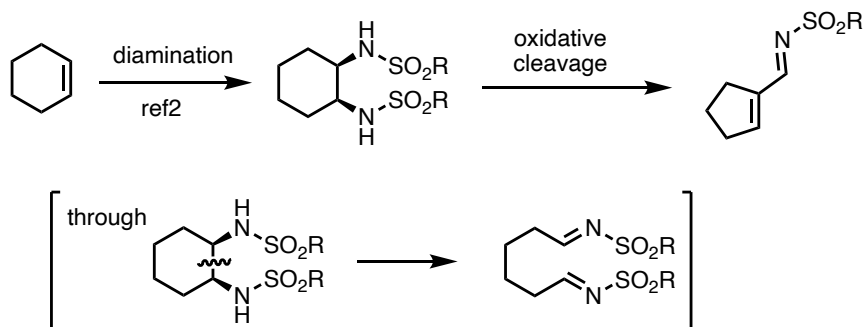
Development and application of oxidative cleavage reaction of 1,2-diamine (<sup>1</sup>*Department of Chemistry, Kwansei Gakuin University,* <sup>2</sup>*Graduate School of Engineering, Osaka University*)

○Wakana Ito,<sup>1</sup> Daiki Higuchi,<sup>1</sup> Takeshi Sugiyama,<sup>2</sup> Kota Hashimoto,<sup>1</sup> Satoshi Matsubara,<sup>1</sup> Satoshi Minakata,<sup>2</sup> Kei Murakami<sup>1</sup>

The oxidative cleavage reaction is a useful method for the synthesis of carbonyl compounds. However, the oxidative cleavage of the corresponding 1,2-diamine has been unexplored and leaving room for further development. Previously, we discovered the oxidative cleavage of 1,2-diamine with hypervalent iodine that forms imine. In this study, we aimed to extend the synthetic utility of this reaction. By performing a diamination reaction of cycloalkenes, diaminocycloalkanes were obtained. Then, applying oxidative cleavage conditions to these substrates resulted in the cleavage of C–C bonds to form dehomologated cycloalkenes with imine moiety. The diamination/oxidative cleavage sequence is applicable to cyclohexene, cycloheptene, and dihydronaphthalenes to furnish cyclopentene, cyclohexene, and indene, respectively. The imine moiety of the resulting product can be utilized as a foothold for further transformation.

**Keywords :** ethylenediamine; oxidative cleavage; imine

酸化開裂反応は 1,2-ジオールの開裂に代表されるカルボニル類の合成に有用な反応である。しかし、対応する 1,2-ジアミンの酸化開裂反応は報告例や応用例が少ないため、いまだ発展の余地を残している。これまでに我々は、1,2-ジアミン誘導体に対して超原子価ヨウ素を用いることで、酸化開裂反応が進行しイミンが合成できることを見つけている<sup>1)</sup>。本研究ではこの反応の合成応用性の拡張を目指した。シクロアルケン類に対し、ジアミノ化反応<sup>2)</sup>を行うことにより、1,2-ジアミン骨格を有するシクロアルカンが得られる。この基質に対して、酸化的開裂反応を適用すると炭素–炭素結合の開裂を経て、1 炭素減炭したシクロアルケンが得られた。このジアミノ化/酸化開裂はシクロヘキセン、シクロヘプテン、そして、ジヒドロナフタレンに適用可能であり、それぞれ対応するシクロペンテン、シクロヘキセン、インデンが得られる。得られたシクロアルケンはいミン部位を有しており、更なる変換が可能である。



1) 樋口大騎、松原聡志、村上慧 日本化学会第 103 春季年会 K406-4am-04.

2) Minakata, S.; Miwa, H.; Yamamoto, K.; Hirayama, A.; Okumura, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4112–4118.