

イリジウム触媒による α,β -不飽和アミドに対する γ 位選択的ヘテロアリール化

(福井大工)・○浅井 翔喜・鈴木 弘嗣

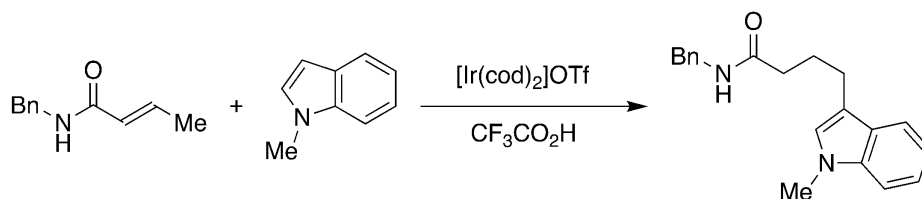
Iridium-Catalyzed γ -Heteroarylation of α,β -Unsaturated Amides (*School of Engineering, University of Fukui*)○Shoki Asai, Hirotsugu Suzuki

α,β -Unsaturated carbonyl compounds are widely recognized as key intermediates in synthetic organic chemistry due to their versatile reactivity. These compounds generally undergo a nucleophilic addition at the β -position (1,4-addition reactions), which is the most electrophilic site on the alkene moiety. In contrast, γ -selective addition reactions remain underexplored, with only a single reported example to date. In this study, we proposed a novel approach for γ -selective addition, involving isomerization of the alkene moiety followed by γ -selective heteroarylation under redox-neutral reaction conditions. Herein, we successfully developed a γ -selective addition reaction of indoles to α,β -unsaturated carbonyl compounds with the assistance of a carboxamide directing group. The preliminary mechanistic investigations revealed that the reaction proceeds via the isomerization of the alkene moiety, enabling the γ -selective addition.

Keywords: Iridium; Heteroaryl; α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds

α,β -不飽和カルボニル化合物は、有機合成化学において重要な合成中間体として広く認知され、古くから分子骨格の構築に利用されてきた。これらの化合物はアルケン部位の電子的偏りにより、主に β 位への求核付加反応(1,4-付加反応)を経て変換されてきた。一方で、 γ 位選択的な付加反応についてはほとんど研究が進んでおらず、これまでに一例が報告されているのみである¹⁾。そこで本研究では、 α,β -不飽和カルボニル化合物のアルケン部位を異性化させた後に、 γ 位選択的なヘテロアリール化を行う連続的な反応プロセスに着目し、酸化還元中性条件下での γ 位選択的付加反応の実現を目指した。

実際に、カルボン酸アミドを単座配向基とする2-ブテン酸アミドに対して、1-メチルインドールをイリジウム触媒とBrønsted酸触媒の共存下で作用させると、高い γ 位選択性で目的物が得られることを明らかにした。



1) Wang, Z.-X.; Bai, X.-Y.; Yao, H.-C.; Li, B.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 14872.