

亜鉛触媒存在下、ピナコールボランによる 2H-アジリンの還元

(阪大院工¹・阪大環安セ²) ○久次米 智裕¹・芝田 育也^{1,2}・鈴木 至

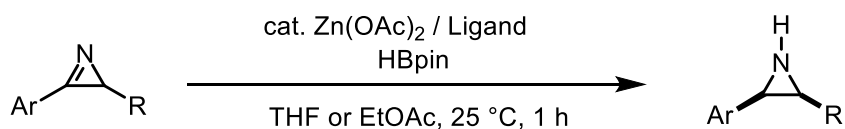
Synthesis of Unprotected Aziridines from 2H-Azirines Using Zinc Acetate and Pinacol Borane
(¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²Research Center for Preservation, Osaka University)○Tomohiro Kujime,¹ Ikuya Shibata,^{1,2} Itaru Suzuki

2H-azirines, the smallest nitrogen-containing heterocycles in the three-membered ring, are important building blocks for the synthesis of various heterocyclic compounds. Due to the elimination of large ring strain, various reactions with metal catalysts have been developed. Especially, for the synthesis of unprotected aziridines, the addition of nucleophiles to 2H-azirines has attracted much attention in recent years. Herein, we report the nucleophilic addition of hydride to 2H-azirines. With pinacol borane (1.75eq.) catalyzed by zinc acetate (10 mol%) and TMEDA (10 mol%), 2H-azirines were efficiently reduced in one hour, giving N-unprotected aziridines. This synthetic methodology produces only *cis*-isomer and is compatible with monosubstituted diphenyl azirines having both electron-donating groups and electron-withdrawing groups or phenylmethyl azirines. This protocol can be also used to synthesize various N-protecting aziridines by one-pot reaction, successfully introducing tosyl, nosyl, Boc, or Cbz groups to the aziridine.

Keywords : 2H-Azirines, Unprotected Aziridines, Pinacol Borane, Zinc Acetate

2H-アジリンは3員環中にケチミン部位をもつ含窒素ヘテロ環で、大きな環歪みの解消を駆動力としたさまざまな反応が開発されている。最近、2H-アジリンに対して求核種を付加させて、無保護アジリジン合成する手法が盛んに研究されており、当研究室でも2H-アジリンへの求核種付加を利用したアジリジンとピロリドンの作り分ける反応を報告している。¹⁾一方、アジリンにヒドリドを付加させる、すなわち 2H-アジリンの還元反応はあまり知られておらず、不斉反応の一例が報告されているだけにとどまっている。²⁾本研究では、酢酸亜鉛を触媒に用いてピナコールボランを作用させることで、幅広い 2H-アジリン基質の還元を達成した。

本反応では置換基 R を持つ二置換 2H-アジリンからシス体のアジリジンのみが選択的に生成した。一方で、フェニルメチルアジリンやジフェニルアジリンの一置換体においても良い収率を与えた。さらに、生成したアジリジンに様々な保護基を導入する反応をワンポットで行うことができ、トシル基や BOC 基、ノシル基のついた保護アジリジンの合成に成功した。



1) I. Shibata et al, *Chem. Lett.* **2022**, 51, 9

2) P. Somfai et al, *Chem. Commun.*, **2002**, 1752