

スルフィリイミンを有するアミノ- λ^3 -ヨードンの合成と求電子的アミノ化への利用

(阪大院工) ○成田 修佑・清川 謙介・南方 聖司

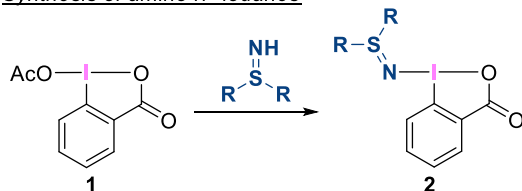
Synthesis of Amino- λ^3 -iodanes Bearing Sulfilimines and Their Application to Electrophilic Amination (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Shusuke Narita, Kensuke Kiyokawa, Satoshi Minakata

Sulfilimines are an important class of compounds that serve not only as ubiquitous building blocks in natural products, pharmaceuticals, and agrochemicals but also as precursors for a nitrene and nitrogen radicals. For the *N*-functionalization of sulfilimines, a method using NH-sulfilimines as nucleophilic aminating reagents has been reported. However, a method for electrophilic amination has not yet been reported. In this context, we focused on hypervalent iodine reagents (amino- λ^3 -iodanes) bearing sulfilimines as electrophilic aminating reagents. Herein, we report the synthesis of amino- λ^3 -iodanes bearing sulfilimines and their synthetic application in electrophilic amination. The target amino- λ^3 -iodanes were efficiently synthesized by the reaction of NH-sulfilimines with an acetoxy-substituted hypervalent iodine compound. The iodine reagents were successfully employed for the electrophilic amination of β -ketoesters in the presence of a base, enabling the introduction of sulfilimine moiety at the α -position.

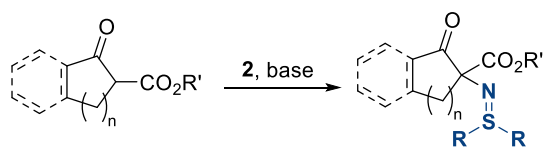
Keywords : Amination; β -Ketoesters; Hypervalent Iodine; Sulfilimines

スルフィリイミンは、天然物や医薬品中に見られるだけでなく、ナイトレンや窒素ラジカル前駆体としても利用される有用な化合物である。スルフィリイミンの *N* 修飾法として、これまでに NH-スルフィリイミンを求核的なアミノ化剤として用いる手法が報告されている¹⁾。一方、求電子的なアミノ化による手法は報告されておらず、新手法の開発は多様なスルフィリイミン類の合成につながると期待できる。そこで、本研究では求電子的なアミノ化剤として、スルフィリイミンを有する超原子価ヨウ素反応剤 (アミノ- λ^3 -ヨードン) に着目し、新規反応剤の合成とそれらを活用するアミノ化の開発に取り組んだ。アセトキシ基が置換した超原子価ヨウ素化合物 **1** に対して、NH-スルフィリイミンを作用させることで、目的のアミノ- λ^3 -ヨードン **2** を効率的に合成することができた。合成した **2** に対して、種々の β -ケトエステルを塩基存在下で作用させることにより、求電子的アミノ化が進行し、 α 位にスルフィリイミン部位を導入できることが判った。

Synthesis of amino- λ^3 -iodanes



Electrophilic amination



1) Y. Tamura, H. Matsushima, M. Ikeda, *Tetrahedron* **1976**, 32, 431.