

アミノベンズヨードキシロンを活用した β -ケトエステルの α 位アミノ化

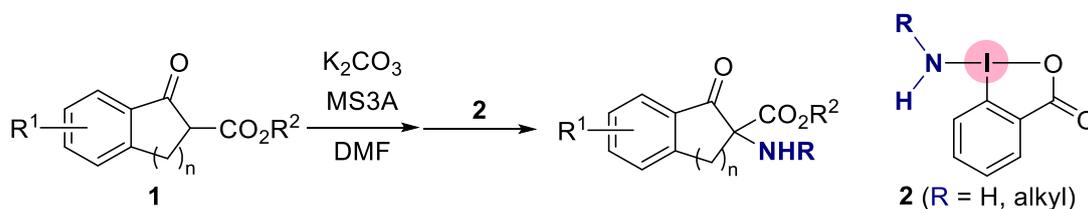
(阪大院工) ○村岡 功太郎・川中 一輝・清川 謙介・南方 聖司

α -Amination of β -Ketoesters Using Aminobenziodoxolones (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Kotaro Muraoka, Kazuki Kawanaka, Kensuke Kiyokawa, Satoshi Minakata

α -Amination of carbonyl compounds is an efficient method for synthesizing α -aminocarbonyl compounds frequently found in pharmaceuticals and biologically active compounds. Although one such reaction, oxidative α -amination of β -ketoesters using hypervalent iodine reagents containing amino functionality (aminoiodanes) has been reported, the method is limited to introducing benzylamine moieties. We have recently developed a simple method for the synthesis of benziodoxolones containing various amino groups ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$). In this study, we employed these reagents to synthesize diverse α -amino- β -ketoesters. The target α -amination was achieved by mixing β -ketoesters with potassium carbonate in the presence of molecular sieve in DMF, followed by the addition of aminobenziodoxolones.

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

カルボニル化合物の α 位アミノ化は、医薬品や生物活性物質に広く見られる α -アミノカルボニル化合物の効率的な合成法である。その一例として、窒素官能基を有する超原子価ヨウ素反応剤(アミノヨードン)を利用した β -ケトエステルの酸化的な α 位アミノ化が報告されているが、ベンジルアミン部位の導入に限定されていた¹⁾。最近、当研究室では、様々なアミノ基($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$)を有するベンズヨードキシロン**2**の簡便な合成法を見出している²⁾。本研究では、それらを活用することで、多様な α -アミノ- β -ケトエステルの合成を目指した。DMF 溶媒中、モレキュラーシーブ(MS3A)存在下、 β -ケトエステル**1**に対して炭酸カリウムを加えた後、**2**を作用させることで目的の α 位アミノ化が効率良く進行することが判った。



1) D. L. Poeira, A. C. R. Negrão, H. Faustino, J. A. S. Coelho, C. S. B. Gomes, P. M. P. Gois, M. M. B. Marques, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 776.

2) a) K. Kiyokawa, K. Kawanaka, S. Minakata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202319048. b) S. Narita, K. Kawanaka, K. Kiyokawa, S. Minakata, The 104th CSJ Annual Meeting, E1141-3pm-07 (2024).