

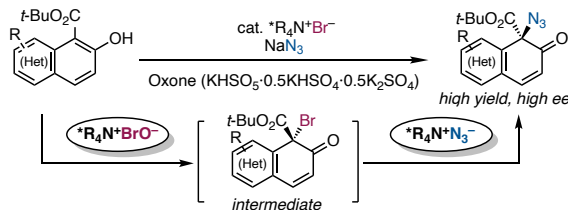
キラル第四級アンモニウム次亜臭素酸塩触媒を用いた電子不足(ヘテロ)アレノールのエナンチオ選択的酸化的脱芳香族型アジド化反応

(名大院工) ○赤川 翔・月森 康夫・森野 高晴・ウヤヌク ムハメット・石原 一彰
Chiral Quaternary Ammonium Hypobromite-catalyzed Enantioselective Oxidative Dearomative Azidation of Electron-deficient (Hetero)arenols (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Sho Akagawa, Yasuo Tsukimori, Takaharu Morino, Muhammet Uyanik, Kazuaki Ishihara

The dearomative azidation of arenols is an important reaction in the synthesis of nitrogen-containing compounds. However, its asymmetric version has been reported only once, employing transition metal catalysts.¹ We have already developed an oxidative dearomative azidation of electron-rich arenols using hypiodite catalysts generated *in situ* from the corresponding quaternary ammonium iodides with hydrogen peroxide as an oxidant.² Here, we succeeded in the dearomative azidation of less reactive electron-deficient arenols by employing ammonium bromides³ instead of iodides as catalysts in the presence of oxone as a mildly acidic oxidant. Furthermore, we achieved the dearomative azidation of heteroarens, which are anticipated to be challenging substrates for transition metal catalysts.¹ Notably, we also realized the enantioselective dearomative azidation of arenols and heteroarens by using a chiral quaternary ammonium bromide catalyst and sodium azide as an inexpensive and relatively safe azide source.

Keywords: Hypobromite catalysis, Oxidative dearomatization, Azidation, Arenols, Enantioselective oxidation

アレノールの脱芳香族型アジド化反応は含窒素化合物の合成において重要であるが、不斉反応に関しては遷移金属触媒を用いた一報のみが報告されている¹⁾。既に、我々は第四級アンモニウムヨウ化物と過酸化水素から *in situ* で調製される次亜ヨウ素酸塩触媒を用いた電子豊富なアレノールの酸化的脱芳香族型アジド化反応を開発している²⁾。今回、我々は酸化剤として **oxone** を使用し、触媒をヨウ化物から臭化物に置き換えることで、高活性 **Br⁺**種³⁾(次亜臭素酸塩)を *in situ* で調製し、酸化が困難な電子不足アレノールの脱芳香族型アジド化反応を達成した。また、遷移金属触媒¹⁾では適用が難しいヘテロアレノール類への基質適応範囲の拡大に成功した。さらに、キラル第四級アンモニウム臭化物を用いることで、有機触媒を用いる(ヘテロ)アレノール類のエナンチオ選択的脱芳香族型アジド化反応にも初めて成功した。



- 1) C. Wang, J. Sun, W. Zhou, J. Xue, B. Ren, G. Zhang, Y. Mei, Q. Deng, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 731.
- 2) M. Uyanik, K. Nishioka, K. Ishihara, *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 353.
- 3) T. Kato, N. Sahara, S. Akagawa, M. Uyanik, K. Ishihara, *Org. Lett.* **2024**, *26*, 7255.