

アルケンのジアステレオ選択的ブロモアジド化反応に有効な ビスホスフィンオキシド触媒の開発

(名大院工) ○浦田 真由・永見 圭悟・大村 修平・石原 一彰

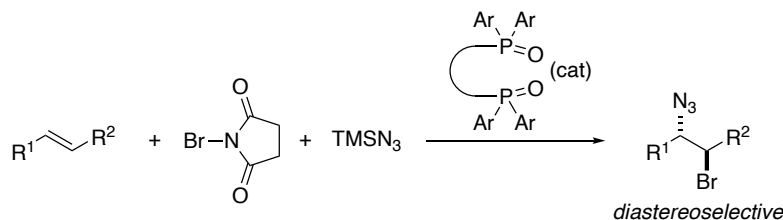
Development of Bisphosphineoxide Catalysts for Diastereoselective Bromoazidation of Alkenes (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*)

○Mayu Urata, Keigo Nagami, Shuhei Ohmura, Kazuaki Ishihara

Bromoazidation of alkenes has received great attention since the resulting 1,2-bromoazidated alkanes serve as valuable intermediates for the synthesis of nitrogen-containing compounds such as triazoles and amines. However, some of the products were obtained with low diastereoselectivity in the reported methods,^{1,2)} so the development of alternative methods to control diastereoselectivity is highly desirable. Our group has previously reported Lewis base–silyl Lewis acid cooperative catalyst for iodochlorination of alkenes.³⁾ Here, we found that bisphosphine oxides-catalyzed highly diastereoselective bromoazidation of alkenes using *N*-bromosuccinimide and trimethylsilyl azide. The optimization of the basicity and the distance between the two basic sites of bisphosphine oxides was effective in controlling the diastereoselectivity. Furthermore, we carried out ³¹P NMR experiment to clarify the reaction mechanism.

Keywords : Bromoazidation; Lewis Base Catalyst; Electrophilic Brominating Reagent; Alkene; Bisphosphine Oxide

アルケンのブロモアジド化反応は、変換容易な臭素と、トリアゾールやアミンの前駆体となるアジド基を一挙に導入できる重要な手法である。しかし、基質によっては鍵中間体のブロミラニウムイオンが不安定になるため、目的生成物をジアステレオ選択的に得ることが難しい^{1,2)}。一方、当研究室では、Lewis 塩基–シリル Lewis 酸協奏型触媒を用いるアルケンのヨードクロロ化反応を開発している³⁾。今回、我々は本触媒システムをブロモアジド化反応に応用し、ビスホスフィンオキシドを Lewis 塩基触媒として用いることで、様々な基質から目的生成物を高ジアステレオ選択的に得ることに成功した。詳細な検討の結果、ビスホスフィンオキシド触媒の塩基性や二塩基間の距離がジアステレオ選択性の制御に重要であることが明らかとなった。さらに、反応機構の解明に向けて ³¹P NMR 実験を行なったので報告する。



1) Hajra, S.; Sinha, D.; Bhowmick, M. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 7017–7019.

2) Ma, W.-W.; Wang, Z.-L.; Zhao, J.-B.; Xu, Y.-H. *Org. Chem. Front.* **2024**, 11, 1372–1381.

3) Nagami, K.; Ohmura, S.; Ishihara, K. *Asian. J. Org. Chem.* **2023**, 12, e202300228.