

α -ケトアミドの選択的 *O*-アルキル化反応

(三重大院工) ○小林 潤也・安江 舞花・山本 彩輝・溝田 功

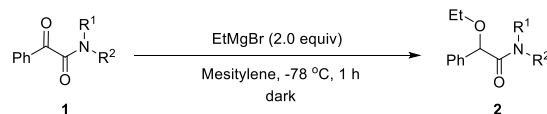
Selective *O*-Alkylation of α -Ketoamide (*Graduate School of Engineering, Mie University*) ○
Junya Kobayashi, Maika Yasue, Ayaki Yamamoto, Isao Mizota

We have already developed umpolung *N*-alkylation reactions for α -iminoesters with organometallic reagents and integrated synthesis of various nitrogen-containing compounds. We investigated a carbonyl umpolung *O*-alkylation for α -ketoamides and developed selective *O*-alkylation suppressing a hydride reduction. We also examined the tandem *O*-alkylation followed by aldol reactions.

Keywords : α -Ketoamide; Umpolung Reaction; *O*-Alkylation; α -Alkoxy Carbonyl Compound; Hydride Reduction

当研究室ではこれまでに α -イミノエステルに対する *N*-アルキル化反応が円滑に進行することを見出し、多くの反応集積化に成功している。¹⁻³⁾今回 α -ケトアミドに対する極性転換反応 (*O*-アルキル化反応) において副生成物である還元体を抑制し選択的に *O*-アルキル化が進行する条件を検討した。また、本反応を活用するタンデム反応も検討したので併せて報告する。

α -ケトアミド **1** に対してエチル Grignard 反応剤を 2.0 当量、メシチレン溶媒中、-78 °C で 1 時間、遮光条件下で反応させ、目的の *O*-エチル化体 **2** を得た。



Entry	R ¹	R ²	Yield (%)	Entry	R ¹	R ²	Yield (%)
1	Ph	Ph	66	4			45
2	PMP	PMP	32	5	Ph		48
3			45	6	Ph		48

1) I. Mizota, M. Shimizu, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 688.

2) I. Mizota, Y. Nakamura, S. Mizutani, N. Mizukoshi, S. Terasawa, M. Shimizu, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4168.

3) I. Mizota, T. Fukaya, Y. Miwa, Y. Kobayashi, T. Ejima, M. Yamaguchi, M. Shimizu, *Asian J. Org. Chem.* **2023**, *12*, e202300063.