

**【目的】**  $\alpha$ -アミノカルボニル化合物 (例えば $\alpha$ -アミノ酸や $\alpha$ -アミノケトンなど) は天然物や医薬品合成におけるビルディングブロックであり、有機合成化学や薬品合成化学における重要な化合物群である。そのため、 $\alpha$ -アミノカルボニル化合物の合成手法の開発は盛んに研究されている。中でも、入手容易なカルボニル化合物 (エステルやケトンなど) の $\alpha$ 位に窒素官能基を導入する手法 ( $\alpha$ 位アミノ化) は、 $\alpha$ -アミノカルボニル化合物の最も直截的かつ効率的な合成手法である。本研究では、独自に開発したジアリールメチレンアミノ基を有する超原子価ヨウ素試剤を活用することで、エステルやアミド、ケトンなどの幅広いカルボニル化合物に適用可能な汎用性の高いアミノ化を開発し、第一級 $\alpha$ -アミノカルボニル化合物の簡便合成法の確立を目的とした。

**【方法】** フェニル酢酸メチルをモデル基質として、反応系中でリチウムエノラートを発生させる手法を採用し、種々の塩基や溶媒検討することで、最適な反応条件を探索した。エステル、アミド、ケトンなどの種々のカルボニル化合物に対する反応を検討し、本アミノ化の適用範囲を調査した。カルボニル化合物のラジカルクロック実験を実施し、本アミノ化がイオン的かラジカル的かどちらの機構で進行するかを検証した。

**【結果】** フェニル酢酸メチルに対して THF 溶媒中 $-78^{\circ}\text{C}$ でリチウムジイソプロピルアミド (LDA) を作用させることで、リチウムエノラートを反応系中で発生させ、ジアリールメチレンアミノ基を有する超原子価ヨウ素試剤を作用させたところ、目的のアミノ化が進行し、 $\alpha$ -アミノエステルが得られることを見出した。本アミノ化を種々のカルボニル化合物に対して適用したところ、エステルやアミド、ケトンなどの幅広いカルボニル化合物に適用可能な汎用性の高い手法であることがわかった。また、合成した $\alpha$ -アミノカルボニル化合物は、有用なビルディングブロックである第一級 $\alpha$ -アミノカルボニル化合物に容易に変換できることを実証した。さらに、カルボニル化合物のラジカルクロック実験として $\alpha$ 位にシクロプロピル基を有するアミドを用いてアミノ化を検討した結果、本アミノ化はイオン的な経路とラジカル的な経路の両経路を含んでいることが示唆された。

超原子価ヨウ素試剤を活用するカルボニル化合物の $\alpha$ 位アミノ化による第一級 $\alpha$ -アミノカルボニル化合物の合成

