

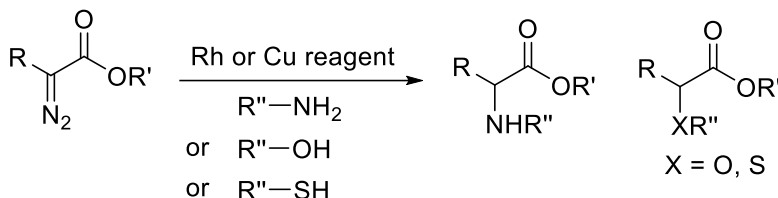
α -ヒドラゾノエステルからの α -ジアゾエステル合成

安井 英子 先進工学部 生命化学科 准教授

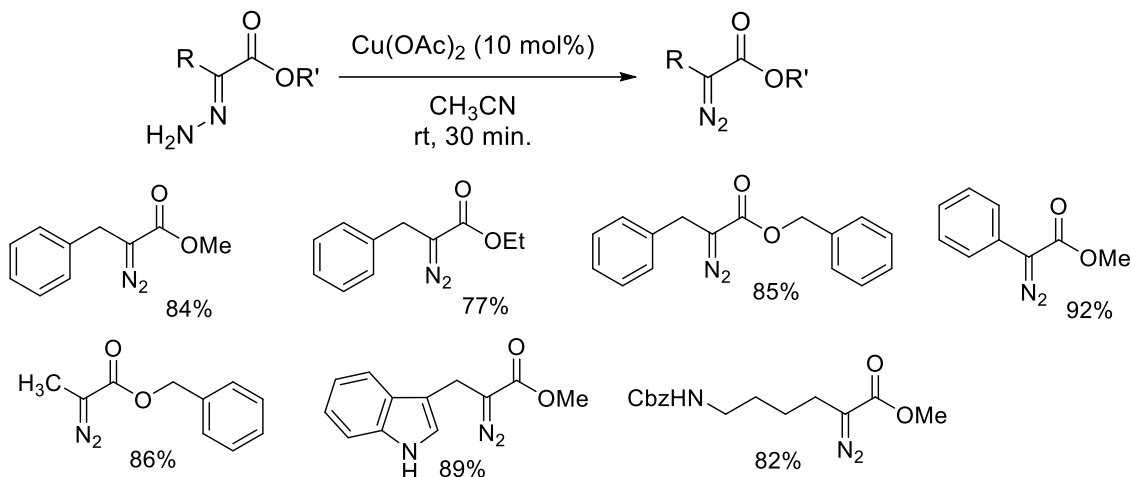
キーワード: α -ジアゾエステル、 α -ヒドラゾノエステル、酢酸銅(II)

概要

α -ジアゾエステルは、エステル基の α 位にジアゾ基を有する化合物である。ジアゾ基が窒素分子として脱離しやすくロジウムや銅を含む金属試薬と反応してカルベンを発生させるため、様々な挿入反応を起こすことができる。よって、 α -ジアゾエステルは化合物の骨格構築にしばしば利用される。



一般的によく利用されている α -ジアゾエステル合成法として、スルホンアジド試薬を用いたジアゾ移動法が挙げられるが、エステルの活性化が必要であることや、原子効率がよくないことなど、改善の余地がある。近年、私たちの研究グループでは、非常に簡便な α -ジアゾエステル合成法を見出した。原料として α -ヒドラゾノエステルを用い、アセトニトリル中で触媒量の2価酢酸銅と大気雰囲気下、室温で反応させると、良好な収率で α -ジアゾエステルが得られた。



アピール ポイント

α -ジアゾエステルは低温で保管していても徐々に分解してしまうため、長期保管に適していない。一方で、原料の α -ヒドラゾノエステルの多くは室温下でも安定であり、長期保管に適している。ヒドラゾノエステルの立体化学は ^1H NMRで決定することが容易であり、また、どちらの立体化学のヒドラゾノエステルからも短時間で収率よく α -ジアゾエステルを得ることができた。

利用・用途 応用分野

ヒドラゾノエステルから α -ジアゾエステルを簡便な操作かつ短時間で合成することができるため、 α -ジアゾエステルを使用する多くの反応の供給に利用できる。

関連情報

- 発表論文 = Synthesis of α -diazoesters from α -hydrazoneesters: Utilization of α -hydrazoneesters and α -diazoesters for convenient interconversion Yasui, E.; Ishimine, K.; Nitandai, S.; Hatakeyama, N.; Nagumo, S. *Tetrahedron Lett.* **2022**, 153730.