

(神奈川大工) 佐藤憲一・西野範昭・檜山純一

A Novel Method for the Deprotection of Phenylcarbamoyl Group

(Faculty of Engineering, Kanagawa University) Sato, Ken-ichi; Nishino, Noriaki; Hiyama, Jun-ichi

1. フェニルカルバモイル (Car) 基 (1) は pH 1-12 の広い範囲にわたり安定で、有機合成上有用な保護基と考えられる。

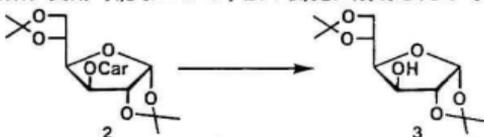
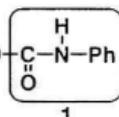
しかし、これまで脱保護に用いられてきた種々の条件下では、一般に広く用いられる多くの保護基が影響を受ける。そこで

本研究では、他の保護基に可能な限り影響を及ぼさない新規脱保護法の開発を目的として検討を行った。その結果、実用可能な二つの手法の開発に成功したので報告する。

2.3. 初めに、Car基の窒素原子に電子吸引基であるニトロソ基を導入することにより反応性が向上し、弱い塩基でも容易に脱保護可能と考えた。ニトロソ化反応の報告<sup>1)</sup>をもとに、基質2に対しDMF中テトラブチルアンモニウムナイトライ

ト(Bu<sub>4</sub>NNO<sub>2</sub>)、無水酢酸によりCar基のニトロソ化を行った。その後、脱保護を目的としaqNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を加えたところ、脱保護体3が収率78%で得られた(Entry 1)。また、40°Cで加熱する事でも、同様に脱保護反応が進行した(Entry 2)。さらに種々条件検討した結果、無水酢酸を段階的に加える事により収率が向上した(Entry 3) (A法)。一方2に対しDMF中、Bu<sub>4</sub>NNO<sub>2</sub>のみを加え、80°Cで反応を行ったところ、TLC上ニトロソ体を経由せず、定量的に3が得られた(Entry 4) (B法)。この結果はEntry 3のニトロソ体を経由する機構と異なり、直接NO<sub>2</sub>がカルボニル基を攻撃し脱保護されたものと考えられた。そこで求核種をOAc<sup>-</sup>に換えたところ、同様に反応が進行した(Entry 5)。さらに基質4-6を用いA法,B法の適用性を検討した。A法では収率良く(79-93%)脱保護体を得られたのに対し、B法ではエステル基、シリル基が一部転位した生成物も得られた。以上の結果から、転位が起こり易い保護基が共存する基質の場合はA法で、それ以外の基質では操作が簡便かつ収率の良いB法を用いることで、Car基の選択的保護が可能であることが明らかとなった。

1) E.White, *J.Am.Chem.Soc.*, **77**, 6008 (1955).



Entry	Conditions	Yield
1	Bu <sub>4</sub> NNO <sub>2</sub> (3eq.) / Ac <sub>2</sub> O (4eq.) / DMF, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aq.	78%
2	Bu <sub>4</sub> NNO <sub>2</sub> (3eq.) / Ac <sub>2</sub> O (4eq.) / DMF / 40°C	63%
3(A法)	Bu <sub>4</sub> NNO <sub>2</sub> (4eq.) / Ac <sub>2</sub> O (1.5eq.+1.0eq.) / Py. / 40°C	78%
4(B法)	Bu <sub>4</sub> NNO <sub>2</sub> (3eq.) / DMF / 80°C	quant.
5	Bu <sub>4</sub> NOAc (3eq.) / DMF / 80°C	92%

