

## キラルピリジン N-オキシド誘導体を触媒とするイミンの不斉ヒドロシリル化反応

(信州大繊維) ○福嶋 雄介・森田 岳志・坂村 ひのき・林 道正・吉野 朱音・藤本 哲也

Asymmetric Hydrosilylation of Imines Catalyzed by a Chiral Pyridine N-Oxide Derivative  
(Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University) ○Yusuke Fukushima, Gakushi Morita, Hinoki Sakamura, Michimasa Hayashi, Akane Yoshino, Tetsuya Fujimoto

Enantioselective reduction of imines using trichlorosilane ( $\text{HSiCl}_3$ ) is one of the essential methods for obtaining chiral amines. Many asymmetric catalysts for the method have been investigated. The catalysts with higher catalytic activity have been investigated in our laboratory. It was obtained that catalyst 1 (cat.1), in which a pyridine N-oxide and a urea functional group were embedded has extremely high catalytic activity (Fig.1). The reaction of imines with  $\text{HSiCl}_3$  in the presence of a 0.1 mol% cat.1 afforded the corresponding amines with 6–90% yield and 91–98% ee (Scheme 1). Substitution sites and electric properties of R substituents on benzene rings do not affect the stereoselectivity of amines. Thus, this catalyst is effective for the direct asymmetric reductive amination of ketones. The reaction of *p*-bromoacetophenone and *p*-anisidine with  $\text{HSiCl}_3$  in the presence of a 0.5 mol% cat.1 produced an amine with 81% yield and 97% ee.

**Keywords :** Imine; Hydrosilylation; Asymmetric reduction; Organocatalyst,

キラルなアミンを合成する上でイミンのトリクロロシランによる不斉還元は有用な方法論の1つであり、これまで多くの不斉触媒が報告されている。本研究室においてもより高活性な触媒開発を目的とする研究を行っており、ピリジン N-オキシドとウレア基が共存する cat. 1 (Fig.1) が極めて高活性な触媒であることを見出した。本触媒においては 0.1 mol% でも十分反応が進行し、ベンザルアセトンのイミン誘導体の反応において、6~90% 収率、91~98% ee で対応するアミンが得られた (Scheme 1)。ベンザルアセトン誘導体のベンゼン環上の置換基 R の置換位置、また電子的な性質に影響されことなく高選択的にアミンが得られた。

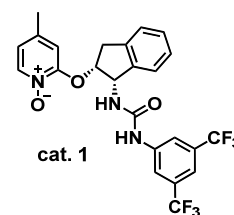
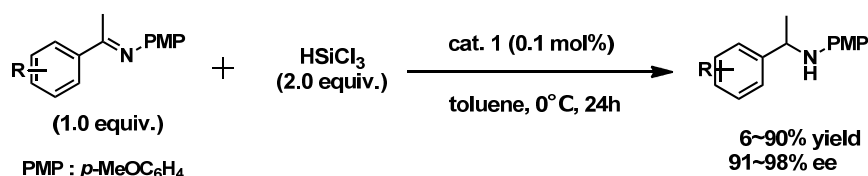


Fig.1



Scheme 1

本触媒は、ケトン、アミンを原料とする直接的な不斉還元アミノ化においても有効な触媒であり、0.5 mol% の触媒存在下、*p*-ブロモアセトフェノン、*p*-アニシジン、トリクロロシランの反応により目的とするアミンが、81% 収率、97% ee で生成した。