

軸不斉を有するシンナムアミド型配位子の開発とパラジウム触媒による不斉反応への応用

(千葉大院工) 三野 孝・○古木 海翔・高谷 香帆・吉田 泰志・坂本 昌巳

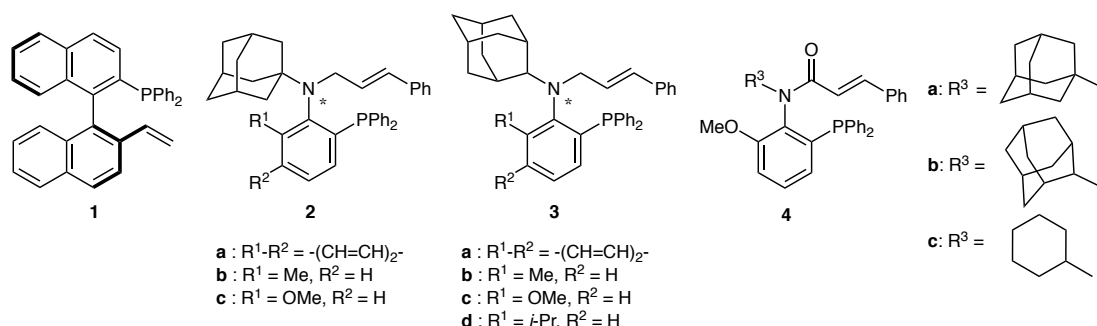
Cinnamamide Type Chiral Ligands with Axial Chirality for Pd-Catalyzed Asymmetric Reaction

(Graduate School of Engineering, Chiba University) Takashi Mino, ○Kaito Koki, Kaho Takaya, Yasushi Yoshida, Masami Sakamoto

Optically active indoles and their derivatives are widely present in various biologically and medicinally important compounds. Recently chiral compound **1**¹⁾ was found to be highly effective *P*,olefin-type ligand for palladium-catalyzed asymmetric allylic alkylation of indoles with 1,3-diphenyl-2-propenyl acetate. Furthermore we reported that the C-N axially chiral aminophosphines **2**²⁾ and **3**³⁾ with cinnamyl group as *P*,olefin-type ligands effectively act on this reaction. Herein we report the synthesis and application of C-N axially chiral amidephosphines **4** with cinnamoyl group instead of cinnamyl group.

Keywords : Chiral Ligand; Amidephosphine; Palladium; Asymmetric Allylic Alkylation

光学活性インドールおよびその誘導体は、様々な生物学的および医薬的に重要な化合物に広く存在する。近年、1,3-ジフェニル-2-プロペニルアセテートを用いたインドールのパラジウム触媒不斉アリル位アルキル化に、キラルな **1**¹⁾が *P*, オレフィン型の不斉配位子として有効であることが見出された。一方、我々は、シンナミル基を有する C-N 軸不斉アミノホスフィン **2**²⁾や **3**³⁾ が *P*, オレフィン型の不斉配位子として本反応に効果的に作用することを報告した。本研究では、シンナミル基に代わりシンナモイル基を有する C-N 軸不斉アミドホスフィン **4** を設計、開発し、インドール類の触媒的不斉反応の不斉配位子として適用した。その結果、**4c** を用いたところ最高 92% ee と高い立体選択性で目的物を得たので報告する。



1) Cao, Z.; Liu, Y.; Liu, Z.; Feng, X.; Zhuang, M.; Du, H. *Org. Lett.* **2011** *13*, 2164-2167.

2) Mino, T.; Nishikawa, K.; Asano, M.; Shima, Y.; Ebisawa, T.; Yoshida, Y.; Sakamoto, M. *Org. Biomol. Chem.*, **2016**, *14*, 7509-7519.

3) Mino, T.; Yamaguchi, D.; Masuda, C.; Youda, J.; Ebisawa, T.; Yoshida, Y.; Sakamoto, M. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 1455-1465.