## 銀触媒を用いた N-アルキルプロパルギルアミンのアリルアミン 誘導体への異性化反応

(阪大院工)福本 能也、○野口 輝、石橋 弥泰、茶谷 直人 Silver-Catalyzed Isomerization of *N*-Alkylpropargylamines to Allylamines (*Faculty of Engineering, Osaka University*) Yoshiya Fukumoto, ○Hikaru Noguchi, Hisayasu Ishibashi, Naoto Chatani.

We previously reported the catalytic redox isomerization of N-alkylpropargylamines into N-alkylideneallylamines.  $^{1), 2)}$  A rhenium complex is employed as the catalyst for the reaction of those bearing no substituent on the alkyne terminal carbon,  $^{1)}$  and an indium salt gave the best result in the reaction of alkyl-substituted ones.  $^{2)}$  However, both catalytic systems were not suitable for the aryl-substituted propargylamines. After catalyst screening, we found that a silver salt was an effective catalyst for this purpose. As is the case with the indium-catalyzed reaction, intramolecular 1,5-hydride transfer from the carbon atom next to the nitrogen atom in the N-alkyl group to the alkyne carbon atom activated by the silver catalyst appears to be involved in the catalytic cycle as the key step.

Keywords: Silver Catalyst; Propargylamines; Isomerization; (E)-Allylamines; 1,5-hydride transfer

我々は以前、N-アルキルプロパルギルアミン誘導体が N-アルキリデンアリルアミン誘導体へと触媒的にレドックス異性化されることを報告している  $^{1),2)}$ 。アルキン末端炭素に置換基を持たない基質ではレニウム錯体が触媒として有効であり  $^{1)}$ 、アルキル置換基を持つ場合はインジウム塩が有効であった  $^{2)}$ 。しかし、置換基がアリール基の場合はどちらの反応系ともに良い結果を与えなかった。そこで、様々な触媒を検討したところ、銀塩を用いた場合に目的生成物である E 体のアリルアミン誘導体が得られた。前述のインジウム塩での反応と同様に、N-アルキル置換基の $\alpha$ 炭素から活性化されたアルキン炭素への 1,5-ヒドリド移動が鍵過程として触媒サイクル中に含まれていると考えられる。

- 1) Fukumoto, Y.; Okazaki, N.; Chatani, N. Org. Lett., 2019, 21, 1760.
- 2) Fukumoto, Y.; Amano, Y.; Chatani, N. The 98th CSJ Annual Meeting, 2H1-08 (2018).