

シンナモイル基を有する軸不斉 P,オレフィン型配位子の開発とパラジウム触媒による触媒的不斉反応への応用

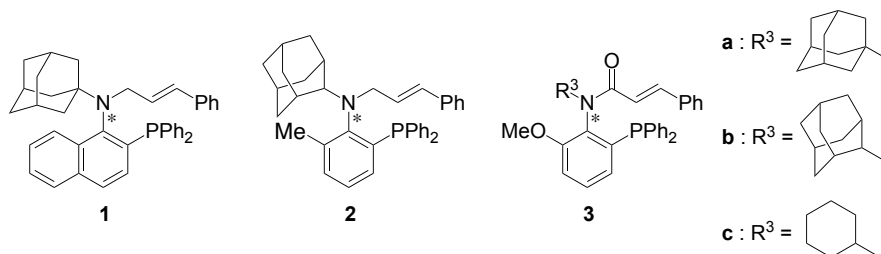
(千葉大院工) ○高谷香帆・三野 孝・古木海翔・吉田泰志・坂本昌巳

Cinnamoyl Type Chiral P,Olefin Ligands with Axial Chirality for Pd-Catalyzed Asymmetric Reaction (*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Kaho Takaya, Takashi Mino, Yasushi Yoshida, Masami Sakamoto

Optically active indoles and their derivatives are widely present in various biologically and medically important compounds. We previously reported that the C-N axially chiral aminophosphines **1**¹⁾ and **2**²⁾ with cinnamyl group as P,olefin-type ligands act effectively for Pd-catalyzed asymmetric allylic substitution of indoles with 1,3-diphenyl-2-propenyl acetate. Herein we report the synthesis and application of C-N axially chiral amidephosphines **3a-c** with cinnamoyl group instead of cinnamyl group. The Pd-catalyzed asymmetric allylic substitution using indole as a nucleophile with **3a-c** was proceeded with good to high enantioselectivities. Moreover, we found that this reaction is applicable to a wide range of substrates.

Keywords : Chiral Ligand; Amidephosphine; Palladium; Asymmetric Allylic Substitution; Axial Chirality

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。当研究室では以前、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 Pd 触媒による不斉アリル位置換反応に、シンナミル基を有する C-N 軸不斉アミノホスフィン **1**¹⁾ や **2**²⁾ が P,オレフィン型の不斉配位子として有効であることを見出した。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軸不斉アミドホスフィン **3a-c** を設計・開発した。これらを不斉配位子として用いて、インドールを求核剤とする、Pd 触媒による不斉アリル位置換反応を行った。その結果、(aR)-(-)-**3c** を用いたところ最高 97% ee と高い立体選択性で目的物を得た。また、基質範囲の検討を行った結果、幅広い基質に対して適用可能であることを見出したので、それらも併せて報告する。



1) T. Mino, *et al.*, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 7509-7519.

2) T. Mino, *et al.*, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 1455-1465.