

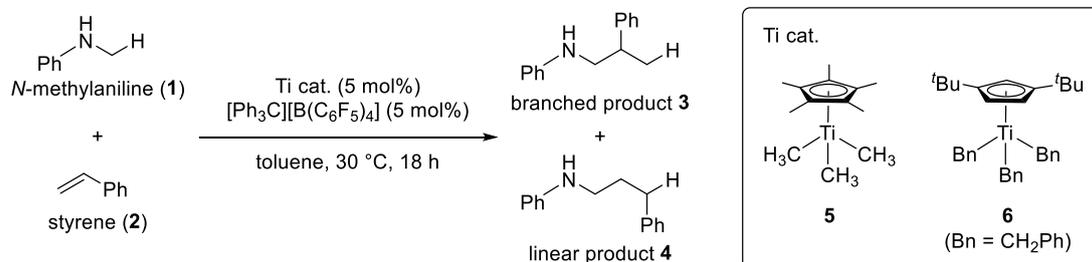
## カチオン性ハーフチタノセン錯体触媒によるスチレン類のヒドロアミノアルキル化反応

(阪大院基礎工) ○水上 茉依・井上 まりこ・寺石 怜矢・劔 隼人・真島 和志  
 Hydroaminoalkylation of Styrenes Catalyzed by Cationic Half-titanocene Complexes  
 (Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Mai Mizukami, Mariko Inoue,  
 Tokiya Teraishi, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima

Alkylamines are prevalent structural motifs in natural products, agrochemicals, and pharmaceuticals. Development of their efficient synthetic methods is highly demanded.<sup>1</sup> Addition of an  $\alpha$ -C-H bond of simple alkylamines to alkenes, i.e. hydroaminoalkylation, constitutes a particularly attractive and atom economical route for preparing highly functionalized amine derivatives.<sup>2</sup> Herein, we report that cationic half-titanocene complexes served as catalysts for the hydroaminoalkylation of styrene derivatives with *N*-methylaniline (**1**) under mild reaction conditions. In this reaction, regio-isomers **3** and **4** were obtained as the hydroaminoalkylation products. We found that the substituents on the cyclopentadienyl ligand affected the regio-selectivity; in fact, the introduction of bulky *tert*-butyl substituents on the cyclopentadienyl ligand resulted in the branch-selective hydroaminoalkylation.

**Keywords** : Hydroaminoalkylation; Cationic titanium complexes; Cyclopentadienyl ligand; C-H bond activation; Branch-selective

アルキルアミンは、生理活性物質にしばしば含まれる重要な基本骨格のひとつであり、その効率的な合成法の開発は継続的に研究されている課題である<sup>1</sup>。近年、前周期遷移金属錯体触媒によるオレフィンのヒドロアミノアルキル化が、原子効率が高く、環境調和性に優れたアルキルアミンの合成法として注目を集めている<sup>2</sup>。今回われわれは、カチオン性ハーフチタノセン錯体を触媒として用いることにより、室温条件下、*N*-メチルアニリン (**1**) を基質とするスチレン誘導体のヒドロアミノアルキル化反応が進行することを見出した。触媒として錯体 **5** を用いると分岐生成物 **3** と鎖状生成物 **4** が 8:2 の比の混合物として得られた。シクロペンタジエニル配位子上の置換基を検討した結果、嵩高い置換基をシクロペンタジエニル配位子に導入した錯体 **6** を用いると、分岐生成物 **3** が選択的に得られることを見出したので詳細を報告する。



1) Trowbridge, A.; Walton, S. M.; Gaunt, M. J. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 2613-2692.

2) Manßen, M.; Schafer, L. L. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 6947-6994.