

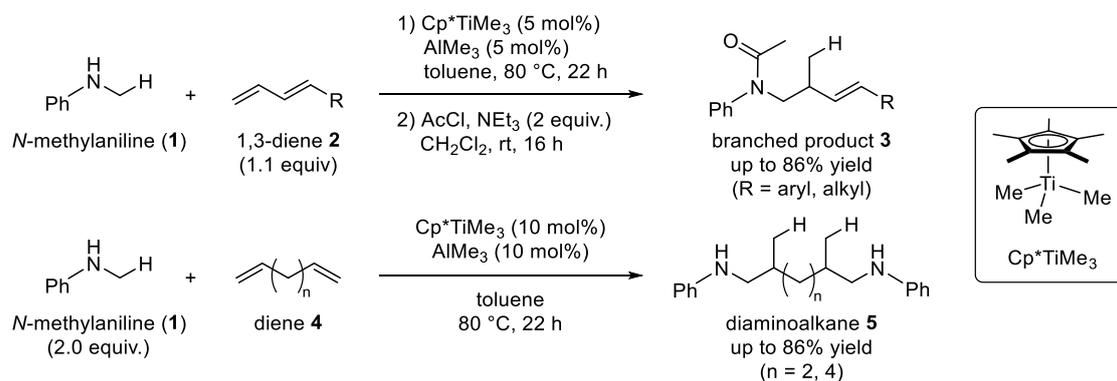
チタン-アルミニウム触媒によるジエン類のヒドロアミノアルキル化反応

(阪大院基礎工¹) ○寺石 怜矢¹・井上 まりこ¹・水上 茉依¹・劔 隼人¹・真島 和志¹
 Hydroaminoalkylation of Dienes with *N*-Methylaniline Catalyzed by Cp*TiMe₃/AlMe₃
 (¹*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Tokiya Teraishi,¹ Mariko
 Inoue,¹ Mai Mizukami,¹ Hayato Tsurugi,¹ Kazushi Mashima¹

Catalytic hydroaminoalkylation of unsaturated hydrocarbons *via* α -C-H bond activation of alkylamines has attracted recent interest in terms of its potential to prepare alkylamines.¹ Herein, we report that a combined system of Cp*TiMe₃ and AlMe₃ catalyzed hydroaminoalkylation of conjugated and non-conjugated dienes with *N*-methylaniline. Reactions with conjugated 1,3-dienes **2** proceeded in the terminal C=C bond to give the corresponding branch-selective hydroaminoalkylation products, which were isolated after *N*-acylation. When non-conjugated dienes **4** were used, two alkene moieties reacted to afford *N,N'*-diphenyldiaminoalkanes **5**.

Keywords : Hydroaminoalkylation; Alkyltitanium Complexes; Conjugated Dienes; Non-conjugated Dienes; C-H Bond Activation

前周期遷移金属錯体を触媒としたアルケンのヒドロアミノアルキル化反応は、C-H結合活性化を伴うアルキルアミン合成反応であり、短工程かつ高い原子効率を達成できる合成法として近年注目を集めている¹。ごく最近、われわれはCp*TiMe₃とAlMe₃から成る触媒系が、温和な条件下(80 °C)で*N*-メチルアニリンを基質とする末端アルケンの分岐選択的ヒドロアミノアルキル化反応の触媒となることを見出している。今回、本触媒系を用いることにより、1,3-ジエン類(**2**)を基質としてヒドロアミノアルキル化反応を行うと、末端二重結合のみが分岐選択的に反応してホモアリルアミン**3**が生成することを明らかにした。また、非共役ジエン類(**4**)との反応では、両末端の二つの二重結合が独立して*N*-メチルアニリンとそれぞれ反応した生成物**5**を得た。



1) Manßen, M; Schafer, L. L. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 6947.