

キノリノラトロジウム触媒を用いた末端アルキン、内部アルキン および第二級アミンの三成分カップリング反応

(慶大理工) ○森本 圭彦・河内 卓彌・垣内 史敏

Quinolinolato-Rhodium-Catalyzed Three-Component Coupling Reaction of Terminal Alkynes, Internal Alkynes, and Secondary Amines (*Faculty of Science and Technology, Keio University*)

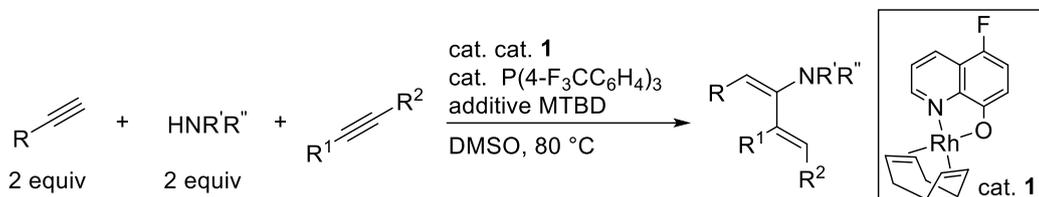
○Yoshihiko Morimoto, Takuya Kochi, Fumitoshi Kakiuchi

Addition of amines to alkynes is useful for the synthesis of nitrogen containing compounds such as enamines and imines with high atom efficiency. Our group has developed 8-quinolinolato-rhodium-catalyzed transformation of terminal alkynes including enamine synthesis by anti-Markovnikov addition of secondary amines to terminal alkynes. In addition, when the reaction of aliphatic terminal alkynes and amines was performed in polar DMA, 2:1 coupling proceeded to form conjugated dienamines via aminocarbene complexes. Here we present that an addition-type three-component coupling reaction of terminal alkynes, internal alkynes, and secondary amines proceeds selectively by trapping a catalytically generated aminocarbene complex with an internal alkyne. Various substrates such as those containing polar functional groups can be used for this reaction to give the corresponding dienamines in high yields.

Keywords : Rhodium Catalyst; Quinolinolate Ligand; Dienamine; Three-Component Coupling, Addition Reaction

アルキンに対するアミンの付加反応は、エナミンやイミンなどの含窒素化合物の合成において高い原子効率を実現する有用な手法である。当研究室では 8-キノリノラトロジウム触媒を用いた末端アルキン類の各種変換反応を開発しており¹⁾、例えば末端アルキン^{2,3)}に対する第二級アミンの逆マルコフニコフ型付加反応によるエナミン合成法を報告している。また高極性溶媒である DMA 中では脂肪族末端アルキン二分子とアミンとの 2:1 型付加反応が、アミノカルベン錯体経由で進行して生成したと考えられる共役ジエナミンが得られることを見出している³⁾。

今回我々は、末端アルキンと第二級アミンとの反応で系中発生させたアミノカルベン錯体を内部アルキンで捕捉することで、触媒的三成分付加反応が高選択的に進行することを見出した。本反応には、極性官能基を含むものなど様々な基質を適用することができ、高収率で対応する共役ジエナミンが得られる。



- 1) Kakiuchi, F.; Takano, S.; Kochi, T. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6127-6137.
- 2) Sakai, K.; Kochi, T.; Kakiuchi, F. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3928-3931.
- 3) Morimoto, Y.; Hamada, M.; Takano, S.; Mochizuki, K.; Kochi, T.; Kakiuchi, F. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 3803-3808.