ビス(イミダゾリジン)ピリジン-ニッケル錯体を用いるイミンとフェノール基質の *para*-選択的、エナンチオ選択的 Friedel-Crafts 反応

(千葉大院理) ○田島 諒也・荒井 孝義

Regio- and Enantioselective Friedel-Crafts Reaction of imine and Phenol Substrates using Bis(imidazolidine)pyridine-Nickel Complex

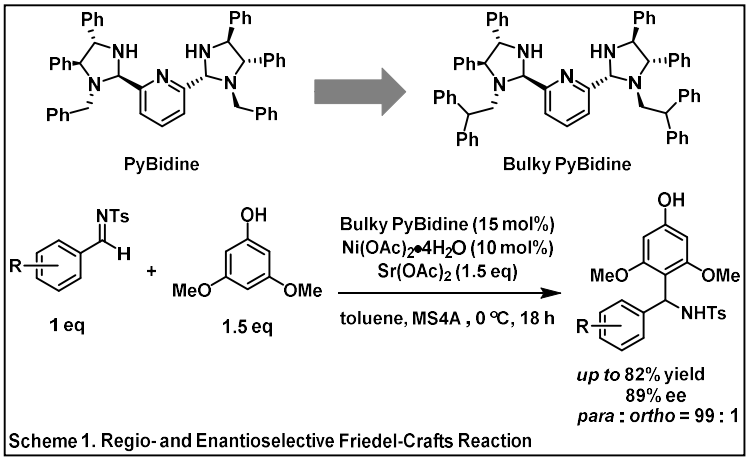
(*Graduate School of Science, Chiba University*)
○Ryoya Tajima, Takayoshi Arai

When Friedel-Crafts type nucleophilic attacks are performed between electron-rich phenols and imines, substitutions occur at the *ortho*- or *para*-position. Our originally developed bis(imidazolidine)pyridine-Ni$(OAc)_2$ complex catalyzed the Friedel-Crafts type reaction of 3,5-alkoxy phenols with *N*-Ts imines with highly *para*-selective manner for giving the chiral amine products with excellent enantioselectivities.

Keywords : Friedel-Crafts reaction; Asymmetric catalysis; para-Selective; Chiral amine; Phenol

イミンに対して電子豊富なフェノールを用いて Friedel-Crafts 型の求核反応を行うと、一般的にフェノールの *ortho*-位または *para*-位で反応が進行したアミンが得られる。触媒的不斉合成においては、アミン生成物の光学純度の向上に加え、*ortho*-/*para*-選択性を高度に制御しなければならない。特に、*para*-位での反応は触媒と反応点が離れていることから高い不斉収率を達成することが難しく、報告例は少ない[1]。

当研究室では独自に開発したビス(イミダゾリジン)ピリジン(PyBidine)配位子を用いた様々な不斉反応の開発を行ってきた[2]。今回、新たに開発した嵩高い置換基を有する Bulky PyBidine と酢酸ニッケル(II)四水和物からなる錯体を触媒に用いることで、*N*-スルホニルアルジミンと電子豊富なフェノールを基質とした不斉 Friedel-Crafts 反応において、高い *para*-選択性かつ高エナンチオ選択性を達成した。(Scheme 1)



Scheme 1. Regio- and Enantioselective Friedel-Crafts Reaction

[1] Okamoto, H.; Toh, K.; Mochizuki, T.; Nakatsuji, H.; Sakakura, A.; Hatano, M.; Ishihara, K. *Synthesis* **2018**, *50(23)*, 4577-4590.
[2] Ma, J.; Suzuki, T.; Kuwano, S.; Arai, T. *Catalysts* **2020**, *10*, 1177.

© The Chemical Society of Japan