

ハーフチタノセン錯体と有機金属試薬からなる触媒系による アリルエーテル類のヒドロアミノアルキル化反応

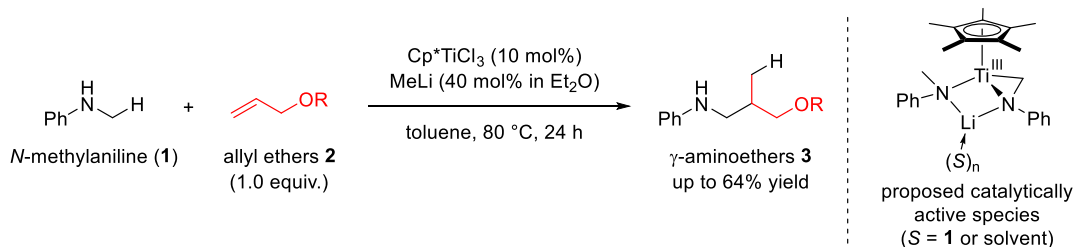
(阪大院基礎工¹・阪大院薬²) ○寺石 怜矢¹・黒田 悠¹・井上 まりこ¹・劔 隼人¹・真島 和志²

Hydroaminoalkylation of Allyl Ethers with *N*-Methylaniline Catalyzed by Half-titanocene Complexes Activated with Organometallic Reagents (¹*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, ²*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Osaka University*)
○Tokiya Teraishi,¹ Yu Kuroda,¹ Mariko Inoue,¹ Hayato Tsurugi,¹ Kazushi Mashima²

Catalytic hydroaminoalkylation of allyl ethers with secondary alkylamines has attracted interest to prepare synthetically useful γ -aminoethers *via* α -C–H bond activation of the alkylamines. Herein, we report hydroaminoalkylation of allyl ethers with *N*-methylaniline using a catalyst system composed of Cp*TiCl₃ and organometallic reagents in a 1:4 ratio. Effects for the amounts of organometallic reagents and the metal element were significant toward the catalytic activity. Similar catalytic performance was observed by using a trivalent titanium source, Cp*TiCl₂, and 3 equivalents of an organometallic reagent, suggesting the involvement of titanium(III) species as the active catalyst. Spectroscopic study on the clarification of the catalytically active species is disclosed in this presentation.

Keywords : Hydroaminoalkylation; Titanium Catalyst; Allyl Ether; C–H Bond Activation; *N*-Methylaniline

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、短工程かつ高い原子効率でアミンの α 位 C–H 結合にアルキル基を導入できることから近年注目を集めている¹。最近われわれは、Cp*TiMe₃ と AlMe₃ からなる触媒系が、温和な条件下 (80 °C) で *N*-メチルアニリンを基質とするスチレンや α -オレフィンのヒドロアミノアルキル化反応に高い触媒活性を示すことを見出している。今回、Cp*TiCl₃ と MeLi 等の有機金属試薬を組み合わせた触媒系により、アリルエーテル類の *N*-メチルアニリンによるヒドロアミノアルキル化反応を達成した。触媒活性の発現には用いる有機金属試薬の当量が大きく影響し、チタン錯体に対して 4 当量用いることが必須であり、3 当量以下では触媒活性が著しく低下することが分かった。さらに、3 価チタン錯体である Cp*TiCl₂ を用いた場合には、3 当量の有機金属試薬の添加により触媒活性を示すことを明らかにした。本触媒反応条件で生じる活性種の同定に関しても発表する。



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