

光学活性 NCN ピンサー錯体を用いたインドールと *N*-Boc イミンの触媒的不斉 Friedel-Crafts 反応

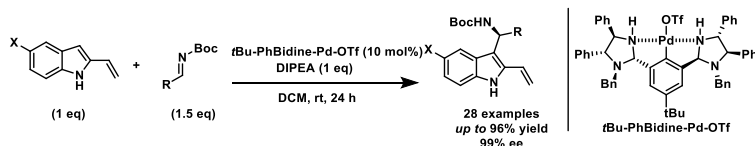
(千葉大院理) ○横田 智也・荒井 孝義

Catalytic asymmetric Friedel-Crafts reaction of indoles and *N*-Boc imine using chiral NCN pincer complex (Graduate School of Science, Chiba University) ○Tomoya Yokota, Takayoshi Arai,

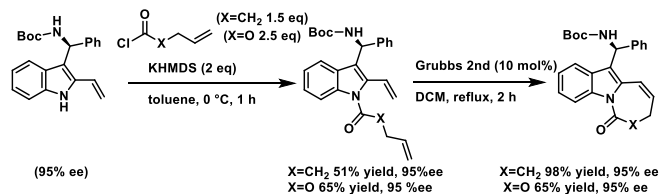
Our originally developed pincer-Pd complex (*t*BuPhBidine-Pd-OTf) enabled a catalytic asymmetric Friedel-Crafts reaction of indoles with *N*-Boc imines.¹⁾ For the extensive study, the pincer-Pd catalyst system was applied to the catalytic asymmetric Friedel-Crafts reaction using 2-vinylindoles. As a result of optimization, 2-vinyl-3-indolylmethanamine products were obtained in 96% yield with 99% ee. From the chiral 2-vinyl-3-indolylmethanamines, tricyclic indole compounds were prepared with keeping the optical puerility. Furthermore, the catalytic activity of a newly prepared pincer-Ni complex (*t*BuPhBidine-Ni-OTf) was compared with that of pincer-Pd complex.

Keywords : Asymmetric reaction; Pincer complex; Asymmetric catalyst; palladium; indole

我々はこれまでにピンサー型パラジウム錯体 *t*Bu-PhBidine-Pd-OTf を触媒に用いる、無保護のインドールと *N*-Boc アルジミンの触媒的不斉 Friedel-Crafts 反応を達成してきた¹⁾。合成的有用性を示す展開として、2-ビニルインドールを基質とする反応の開発を目指した。反応条件の最適化により、溶媒としてジクロロメタン、塩基として *N,N*-ジイソプロピルエチルアミンを用いる条件で 96% yield、99% ee にて目的物を得ることに成功した。得られた最適条件のもと基質範囲の検討を行い、28 種の基質において適用可能であった。



また 2 位にビニル基を持つ 3-インドリルメタンアミンは Grubbs 触媒を用いた閉環メタセシス反応に利用可能で、光学純度を損なうことなく 3 環性のインドール化合物に誘導することができた。



さらにピンサー型ニッケル錯体 *t*Bu-PhBidine-Ni-OTf の開発にも成功した。その触媒活性について、パラジウム錯体との比較を行った。

1) Arai, T.; Kakino, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 15263