

## キラルイミダゾリン触媒を用いた無保護ケチミンへの不斉ヒドロホスホニル化反応の開発

(名工大院工) ○小倉 和樹・五十住 一輝・中村 修一・

Asymmetric Hydrophosphonylation to *N*-Unprotected Ketimines with Chiral Imidazoline

Catalyst (*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*) ○Kazuki Ogura, Itsuki Isozumi, Shuchihi Nakamura

Catalytic asymmetric reactions to *N*-unprotected ketimines can directly provide the chiral primary amines. These methods without deprotection reaction can contribute to the green chemistry. On the other hand, the asymmetric addition of phosphine oxide produces the optically active phosphonyl compounds. These compounds are valuable precursors of biologically active molecules and chiral ligands. But there are no reports on the enantioselective phosphine oxide addition to ketimines. So, herein, we developed asymmetric hydrophosphonylation to *N*-unprotected ketimines with phosphine oxides.

The reaction of *N*-unprotected ketimine **1** and phosphine oxide **2** using chiral imidazoline catalyst **3** gave a desired product **4**. Moreover, triisopropylsilyl chloride catalyzed the reaction and improved the yield and selectivity.

**Keywords** : *N*-unprotected ketimines, asymmetric hydrophosphonylation, chiral imidazoline catalysts

無保護のケチミンへの不斉反応は、脱保護反応を介さないキラル第一級アミン類の合成法として、環境調和性に優れている。一方で、ホスフィンオキシドを用いた不斉反応は、医薬品や不斉配位子として重要な光学活性ホスホニル化合物を与える有用な反応であるが、ケチミン類への適用は未だに達成されていない。そこで今回我々は、無保護ケチミンへのホスフィンオキシドの不斉求核付加反応の開発に着手した。

無保護ケチミン **1** とルホスフィンオキシド **2** に対して、当研究室独自に開発されたキラルイミダゾリンリン酸触媒 **3** を用いたところ、良好な収率で対応するキラル第一級アミン類 **4** が得られた。更に興味深いことに、本反応は触媒量のシリルクロライドを添加することで反応の促進、エナンチオ選択性の向上が確認された。本発表では、条件の最適化や、基質適応範囲の詳細を紹介すると共に、反応メカニズムや立体発現機構に関する考察も併せて報告する。

