

アニリン類の触媒的エナンチオ選択的酸化的脱芳香族型

塩素化反応

(名大院工) ○藤井 悠人・加藤 丈裕・ウヤヌク ムハメット・石原 一彰

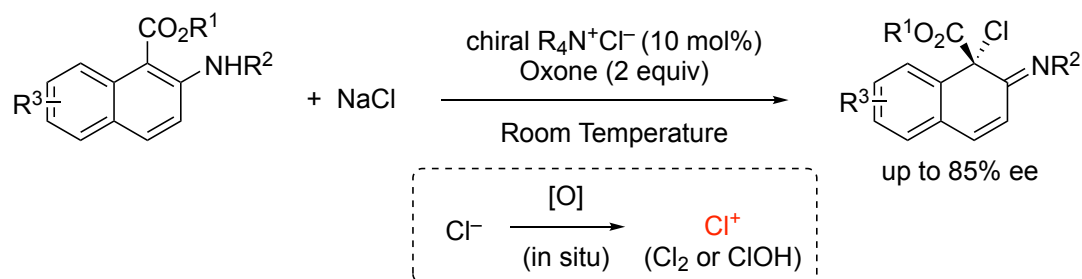
Catalytic Enantioselective Oxidative Dearomative Chlorination of Anilines (*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○ Yuto Fujii, Takehiro Kato, Muhammet Uyanik, Kazuaki Ishihara

We have previously reported an oxidative dearomative chlorination of arenols using sodium chloride and oxone as a chlorinating reagent and an oxidant, respectively.¹ In this method, high chemoselectivity could be achieved by suppressing highly active Cl^+ species generated *in situ* to extremely low concentrations. Here, we developed the enantioselective oxidative dearomative chlorination of anilines using chiral quaternary ammonium salts for the first time and succeeded in the obtaining the desired chlorinated products with good enantioselectivity.

Keywords: Dearomative chlorination; Chiral quaternary ammonium salt catalyst; Oxidation; Aniline; Oxone

アミノシクロヘキサンやアミノシクロヘキセンは様々な生物活性物質に含まれる重要な分子骨格である。このようなアミン含有化合物の合成法の一つとしてアニリン類のハロゲン化を伴う脱芳香族化反応が考えられる。本手法は、入手容易な平面分子から第四級炭素を含む三次元分子のビルディングブロックを構築でき、その後の誘導を経て様々な生物活性物質の合成が可能であるため特に有用である。しかし、これまでにアニリン類のエナンチオ選択的脱芳香族型塩素化反応は報告されていない。

我々は、既に塩化ナトリウムとオキソンから *in situ* で調製される次亜塩素酸のような Cl^+ 種を塩素化剤に用いるアレノール類の酸化的脱芳香族型塩素化反応を開発に成功している¹⁾。本手法では、高活性な Cl^+ 種が極低濃度に抑えられていることで高い化学選択性を発現する。今回、我々は本手法を拡張し、キラル第四級アンモニウム塩触媒を用いるアニリン類のエナンチオ選択的酸化的脱芳香族型塩素化反応に初めて成功し、目的の塩素化体を高い不斉収率で得ることができた。



1) M. Uyanik, N. Sahara, K. Ishihara, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 27.