

イミンアニオン型 Smiles 転位の新展開：電子求引性基を持たない芳香環の転位によるオルトヒドロキシフェニルケチミン合成

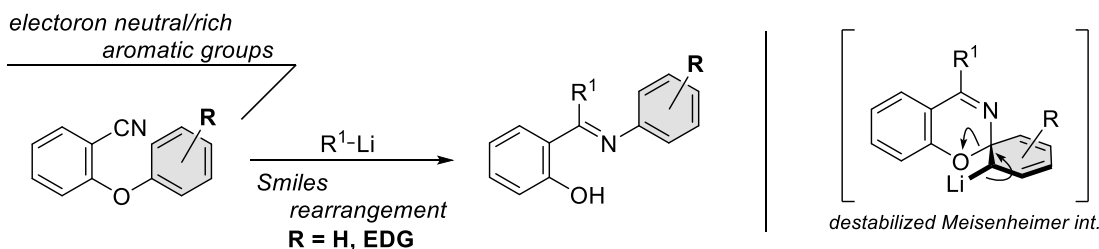
(東農工大院工) ○神野 峻輝・森 啓二

Update of imine-anion mediated Smiles rearrangement: application to migration of electron-neutral/rich aromatic groups (*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Shunki Jinno, Keiji Mori

Recently, we developed a synthetic method of *ortho*-hydroxyphenylketimines via imine anion-mediated Smiles rearrangement. Since a nucleophilic aromatic substitution reaction was involved in this system, ketimines having electron-withdrawing substituents were only accessible compounds. Detailed examinations revealed that migration of various aromatic groups, represented as unsuited for S_NAr-type reactions, such as electron-rich aromatic groups besides, sterically hindered aromatic groups was accomplished by introducing the bulky anthryl-lithium as a nucleophile. Among the aromatic groups examined, naphthyl groups exhibited excellent performance, and their migration ability was well showcased by the reaction with less bulky nucleophiles.

Keywords: *Smiles Rearrangement, Nucleophilic Aromatic Substitution, Imine Synthesis*

当研究室では、イミンアニオン中間体を経由する Smiles 転位を利用したケチミン合成法の開発に成功している¹⁾。生物活性物質や配位子などの有用な化合物の部分構造として散見されるオルトヒドロキシフェニルケチミン類を与える有用な合成法だが、芳香族求核置換反応を介するために窒素原子上に電子不足芳香環を持つケチミン類の合成に限定的であった。今回、求核剤の検討を進める中で、不安定な Meisenheimer 中間体を経由する、電子求引基を持たない芳香環での Smiles 転位によるケチミン合成が可能となることを見出した。その鍵はアントリル基のような立体的に嵩高い求核剤を導入することであり、フェニル基やオルトリル基をはじめとする電子豊富、さらには立体的に嵩高い芳香環での転位反応を達成できた。さらに検討を進めた結果、ナフチル基は優れた転位能を示すことを見出したので併せて報告する²⁾。



1) Jinno, S.; Senoo, T.; Mori, K. *Org. Lett.* **2022**, 24, 4140.

2) Jinno, S.; Kawasaki-Takasuka, T.; Mori, K. *Synlett*, accepted.