

キラルリン酸触媒を用いた 2-ナフトール類とイミン類との不斉アザ-フリーデル-クラフツ反応

(千葉大院融合理工¹・千葉大院理²) ○丸井 友貴¹・柳澤 章²

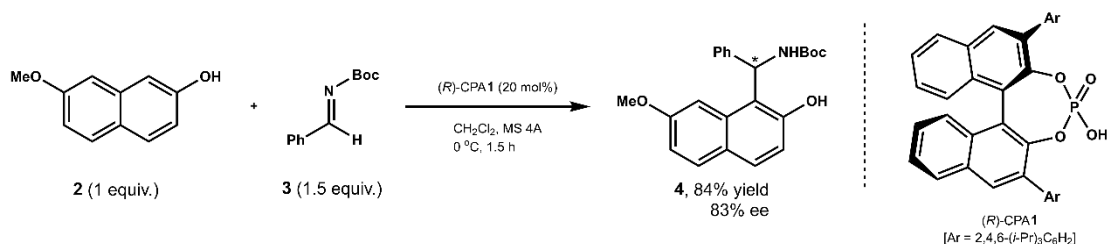
Asymmetric Aza-Friedel-Crafts Reaction of 2-Naphthols and Imines Using Chiral Phosphoric Acid Catalysts (*Chiba University*)○Tomoki Marui¹, Akira Yanagisawa²

The benzylamine motif is a useful substructure found not only in natural products but also in pharmaceuticals. Since aromatic C-H bonds can be converted to chiral benzylamines, the enantioselective aza-Friedel-Crafts reaction has attracted notice. An efficient skeleton-forming reaction of 2-naphthols with *N*-Boc imines is, however, still undeveloped today¹⁾. We have previously developed enantioselective chiral amine synthesis reactions using chiral silver catalysts or chiral tin catalysts^{2,3)}. Here, we attempted an asymmetric aza-Friedel-Crafts reaction between 2-naphthols and imines using chiral phosphoric acid catalysts, and report the results. As a result of various studies, a chiral binaphthol phosphoric acid having bulky substituents at the 3,3'-positions showed excellent catalytic activity and yielded the target chiral amines with good enantioselectivity.

Keywords : Asymmetric Aza-Friedel-Crafts Reaction; Chiral Phosphoric Acid; 2-Naphthol; Imine; Betti Base

ベンジルアミンは、天然物のみならず医薬品にもしばしばみられる有用な化合物群である。不斉アザ-フリーデル-クラフツ反応は、芳香族の C-H 結合をキラルなベンジルアミンへと変換する反応として注目されてきた。しかしながら、2-ナフトール類と *N*-Boc イミン類の効率的な骨格形成反応は未だ達成されていない¹⁾。当研究室ではこれまでに、不斉銀触媒や不斉スズ触媒を用いたエナンチオ選択的キラルアミン合成反応を開発している^{2,3)}。そこで今回、キラルリン酸触媒を用いた 2-ナフトール類とイミン類との不斉アザ-フリーデル-クラフツ反応を試みたので、その結果を報告する。

種々検討の結果、3,3'-位にかさ高い置換基を有するキラルビナフチルリン酸 **1** がすぐれた触媒活性を示し、目的とするキラルアミン **4** を良好なエナンチオ選択性で与えた。



1) Niu, L.-F.; Xin, Y.-C.; Wang, R.-L.; Jiang, F.; Xu, P.-F.; Hui, X.-P. *Synlett* **2010**, 5, 765.

2) Yanagisawa, A.; Kasahara, S.; Takeishi, A.; Marui, T. *Synlett* **2022**, 33, 2019.

3) Yanagisawa, A.; Takagi, K.; Horiguchi, M.; Dezaki, K.; Marui, T.; Saito, E.; Ebihara, T.; Russell, G. M.; Watanabe, T.; Midorikawa, K. *Asian J. Org. Chem.* **2023**, 12, e202300213.