

アリールホスフィン、アルケン、および水の脱芳香族三成分カップリング反応

(京大院工) ○増田 侑亮・津田 裕陸・村上 正浩

Dearomatizing Three-Component Coupling of Arylphosphines, Alkenes, and Water

(Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Yusuke Masuda, Hiromu Tsuda, Masahiro Murakami

Herein reported is a dearomatizing three-component coupling reaction of arylphosphines, alkenes, and water to form phosphine oxides possessing a cyclohexadiene moiety. A solution of triphenylphosphine (**1**) and 2-ethyl-1-butene (**2**) in water/acetonitrile was irradiated with visible light in the presence of iridium photoredox catalyst for 20 h. 1,4-Cyclohexadiene-phosphine oxide **3** was produced in 70% yield based on **1**. In this transformation, the alkene **2** was inserted into a C(phenyl)–P bond of triphenylphosphine (**1**), the phenyl ring was dearomatized into the cyclohexadiene ring, and the phosphorus atom was oxidized. Mechanistic experiments confirmed that water split into an oxygen atom and two hydrogen atoms, being separately incorporated in the produced molecule. Various functional groups were tolerated under the reaction conditions. Furthermore, the phosphine oxide moiety of the product was successfully converted to an alkenyl group by a Wittig-type olefination reaction.

Keywords : Photoredox catalyst; Dearomatization; Phosphine; Alkene; Water

本研究では、光酸化還元触媒の作用によりトリアリールホスフィン、アルケン、および水の三成分カップリングが進行し、1,4-シクロヘキサジエンを有するホスフィンオキシドが得られることを見出した。

トリフェニルホスフィン (**1**) と 2-エチル-1-ブテン (**2**) の水・アセトニトリル溶液に対して、イリジウム光酸化還元触媒の存在下で可視光を照射すると、シクロヘキサジエン **3** が 70% の収率で得られた。この反応では、トリフェニルホスフィンの炭素–リン結合間にアルケンが挿入すると同時に、ホスフィンが酸化され、転位したフェニル基が還元されている。機構研究の結果、水は一つの酸素原子と二つの水素原子に分割されて生成物に取り込まれていることが分かった。本反応は高い官能基許容性を示し、様々な置換基を有する生成物を合成することができた。さらに生成物のホスフィンオキシド部位は、Wittig 反応によってアルケンへと変換可能であった。

