

スルホニルアレーンを用いるアルキルアミンの電気化学的 α -アリール化反応

(関西学院大理工¹・JST CREST²) ○室岡 茉里¹・青木 航平¹・米倉 恭平^{1,2}・白川 英二^{1,2}

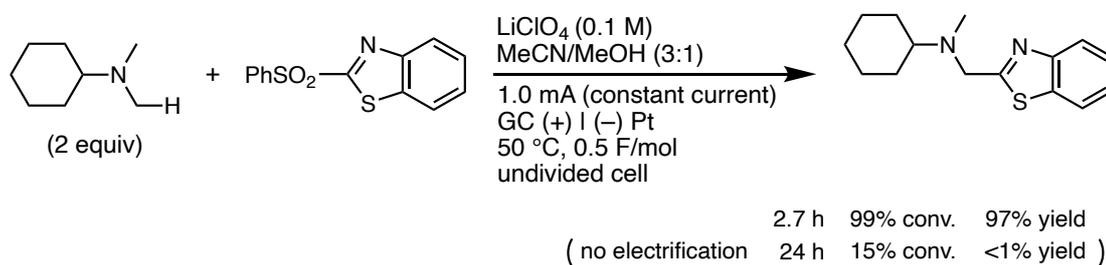
Electrochemical α -Arylation of Alkylamines with Sulfonylarenes (¹*School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*, ²*CREST, JST*) ○Mari Murooka,¹ Kohei Aoki,¹ Kyohei Yonekura,^{1,2} Eiji Shirakawa^{1,2}

Under undivided electrolytic conditions, alkylamines were found to be arylated at the α -position with sulfonylarenes through homolytic aromatic substitution by α -aminoalkyl radicals generated by anodic oxidation of alkylamines followed by deprotonation.

Keywords: Radical Mechanism; Carbon–Carbon Bond Formation; Alkylamines; Anodic Oxidation

我々は既に、少量の $t\text{-BuON}=\text{NO}t\text{-Bu}$ 存在下スルホニルアレーンを用いるアルキルアミンの直接 α -アリール化反応が進行することを報告している¹⁾。ここでは、 $t\text{-BuON}=\text{NO}t\text{-Bu}$ のホモリシスによって生じた $t\text{-BuO}^\bullet$ がアルキルアミンの α 水素を引き抜くことによって α -アミノアルキルラジカルが生じ、このラジカルのスルホニルアレーンに対する付加とスルホニルラジカルの脱離からなる芳香族ラジカル置換 (Homolytic Aromatic Substitution) 機構で反応が進行する。今回、陽極でのアルキルアミンの 1 電子酸化とそれに続く脱プロトン化によって生じる α -アミノアルキルラジカルを利用することで、ラジカル開始剤を必要としない、アルキルアミンの電気化学的 α -アリール化に成功したので報告する。

陽極と陰極にそれぞれグラッシーカーボン電極と白金電極を備えた一室型電解槽中、過塩素酸リチウム (0.1 M) を電解質として用いる 1 mA の定電流条件下、MeCN/MeOH (3:1) 混合溶媒中で 2-(ベンゼンスルホニル)ベンゾチアゾールと N,N -ジメチルシクロヘキシルアミン (2 当量) に 50 °C で 0.5 F/mol の電気量を通電したところ、アミンの α -アリール化体が収率 97% で得られた。なお、通電しなければ α -アリール化は全く進行しない。



1) Y. Ikeda, R. Ueno, Y. Akai, E. Shirakawa, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 10471.