

ラジカル連鎖機構によるハロゲン化アリールを用いるエーテルの光誘起直接 α -アリール化反応

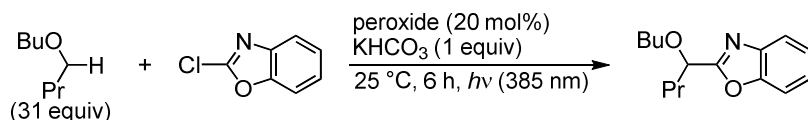
(関西学院大生命環境¹・JST CREST²) ○江島 渉¹・米倉 恭平¹・白川 英二^{1,2}
 Photo-Induced Direct α -Arylation of Ethers with Aryl Halides through a Radical Chain Mechanism (¹*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*,
²*CREST, JST*) ○Wataru Ejima,¹ Kyohei Yonekura,¹ Eiji Shirakawa^{1,2}

Here the direct α -arylation of ethers with aryl halides was found to be induced by photoirradiation in the presence of a small amount of dicumyl peroxide to proceed at a low temperature such as a room temperature through a radical chain mechanism including homolytic aromatic substitution.

Keywords: *Radical Mechanism; Carbon–Carbon Bond Formation; Homolytic Aromatic Substitution; Photoirradiation; Radical Chain*

我々は既に、少量の *t*-BuOO*t*-Bu 存在下ハロゲン化アリールによるアルコールの直接 α -アリール化が 120 °C で進行することを報告している¹⁾。反応は、*t*-BuOO*t*-Bu のホモリシスによって生成した *t*-BuO $\cdot$ によるアルコールからの α -水素引き抜きによって開始され、生じた α -ヒドロキシアルキルラジカルがハロゲン化アリールへの付加とハロゲン原子の脱離を経て、ハロゲン原子のアルコールからの水素引き抜きによって α -ヒドロキシアルキルラジカルが再生されるというラジカル連鎖機構で進行する。今回、高温が必要であったペルオキシドのホモリシスを光によって誘起することで、少量のジクミルペルオキシド存在下ハロゲン化アリールによるエーテルの直接 α -アリール化が室温程度で進行することを見つけたので報告する。

過酸化物 (20 mol%) と炭酸水素カリウム (1 当量) を用いる遮光条件下、ジブチルエーテル (31 当量) と 2-クロロベンゾオキサゾールを 25 °C で 6 時間反応させても α -アリール化体は全く得られないが (entries 1–2), 385 nm の光照射下では反応が進行し、照射光をより多く吸収するジクミルペルオキシドを用いた際に α -アリール化体が収率 76% で得られた (entries 3–4)。反応は、過酸化物非存在下、光を照射するだけでもわずかに進行するが、遮光下では進行しない (entries 5–6)。反応時間を 24 時間に延ばせば、 α -アリール化体の収率は 92% にまで向上する (entry 7)。



entry	peroxide	<i>h</i> ν	conv. (%) ^a	yield (%) ^a	entry	peroxide	<i>h</i> ν	conv. (%) ^a	yield (%) ^a
1	<i>t</i> -BuOO <i>t</i> -Bu	×	9	<1	5	none	○	5	5
2	dicumyl peroxide	×	6	<1	6	none	×	2	<1
3	<i>t</i> -BuOO <i>t</i> -Bu	○	58	53	7 ^b	dicumyl peroxide	○	98	92 (86) ^c
4	dicumyl peroxide	○	85	76					

^a Determined by GC. ^b For 24 h. ^c Isolated yield.

- 1) K. Aoki, K. Yonekura, Y. Ikeda, R. Ueno, E. Shirakawa, *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 2200.