

α -ケトエステルをアルキル化剤としたチオ安息香酸触媒を用いるベンジルアルコール・アミン類の C-H アルキル化反応

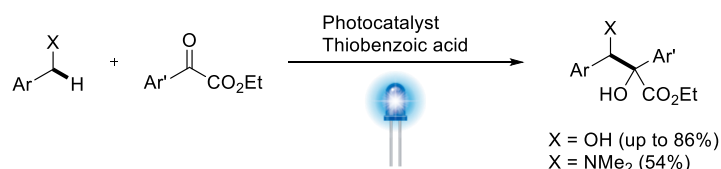
(静岡県大院薬¹) ○佐藤 開智¹・小林 史尚¹・藤田 将司¹・江上 寛通¹・濱島 義隆¹

Development of C-H alkylation of benzyl alcohols and benzylamine with α -ketoesters using thiobenzoic acid. (¹*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, University of Shizuoka*) ○ Kaichi Sato,¹ Fumihisa Kobayashi,¹ Masashi Fujita,¹ Hiromichi Egami,¹ Yoshitaka Hamashima¹

Direct C-H functionalization under visible light irradiation has been actively studied from the viewpoint of environmental friendliness. We have previously achieved benzylic C-H arylation of benzylamines and benzyl alcohols, and it was found that thiobenzoic acid can act as an effective hydrogen atom transfer catalyst.^{1,2)} Although the reaction proceeds in a highly regio- and chemoselective manner, only cyano-arene derivatives were available as an electron accepting coupling partner. In this study, we anticipated that the use of α -ketoester, which can generate a persistent ketyl radical, enables the benzylic C-H alkylation. As a result of the optimization using benzyl alcohol, the C-H alkylation proceeded smoothly to afford the desired coupling products with up to 86% yield. In this presentation, we will discuss its details.

Keywords : Photoredox catalyst; Hydrogen atom transfer catalyst; C-H alkylation; Thiobenzoic acid

近年、環境調和の観点から可視光照射下における直接的な C-H 変換反応の開発が活発に行われている。当研究室でもベンジルアミン類やベンジルアルコール類のベンジル位選択的な C-H アリール化を達成しており、チオ安息香酸が位置選択性を発現させる優れた水素原子移動触媒であることを見出している^{1,2)}。本反応系は位置選択性と官能基許容性に優れ、複雑分子のアリール化反応も可能である一方、適用可能な電子アクセプターがシアノアリール類に限定されていた。今回我々は系中にて比較的安定なケチルラジカルを生成する α -ケトエステルを用いることにより、ベンジル位 C-H 結合のアルキル化が実現できるものと着想した。ベンジルアルコールを基質に用いた種々の条件検討の結果、最大 86%で目的の C-H アルキル化が進行することを確認した。また、本アルキル化はアミン類にも適応できることも確認した。その詳細を本発表にて議論する。



- 1) T. Ide, J. P. Barham, M. Fujita, Y. Kawato, H. Egami, Y. Hamashima, *Chem. Sci.*, **2018**, 9, 8453.
- 2) F. Kobayashi, M. Fujita, T. Ide, Y. Ito, K. Yamashita, H. Egami, Y. Hamashima, *ACS Catal.*, **2021**, 11, 82.