

アミンとアルデヒドを用いるスルホニルアルケンの電気化学的 α -アミノアルキル化反応

(関西学院大生命環境¹・JST CREST²) ○中原 尚斗¹・関西 光太郎¹・米倉 恭平¹・白川 英二^{1,2}

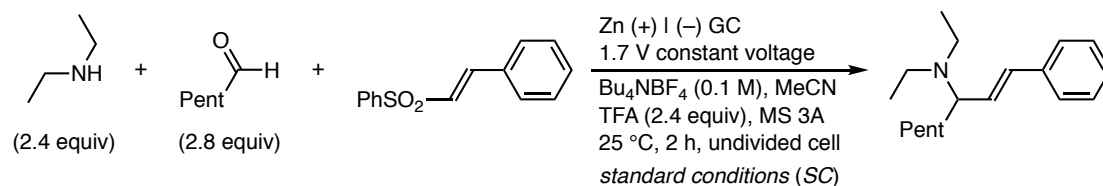
Electrochemical α -Aminoalkylation of Sulfonylalkenes with Amines and Aldehydes (¹*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*, ²*CREST, JST*)
○Naoto Nakahara,¹ Kotaro Sekinishi,¹ Kyohei Yonekura,¹ Eiji Shirakawa^{1,2}

Allylic amines were found to be obtained by electrification to a mixture of an amine, an aldehyde and a sulfonylalkene in the presence of an acid. The reaction is considered to proceed through an α -aminoalkyl radical intermediate generated by cathodic reduction of an iminium salt derived from an amine and an aldehyde.

Keywords: *Radical Mechanism; Carbon–Carbon Bond Formation; Cathodic Reduction; Three-Component Reaction*

イミニウム塩の陰極還元による α -アミノアルキルラジカルの発生を利用した例として、イミニウム塩を用いるシアノピリジンの電気化学的 α -アミノアルキル化が知られている¹⁾。今回我々は、イミニウム塩形成のためのアミンとアルデヒドにスルホニルアルケンを加え酸存在下で通電することで、 α -アミノアルキルラジカルを鍵中間体とする、スルホニルアルケンの α -アミノアルキル化に成功したので報告する。

陽極と陰極にそれぞれ亜鉛電極とグラッシーカーボン電極を備えた一室型セル中、Bu₄NBF₄ (0.1 M) を支持電解質に用いる 1.7 V の定電圧条件下、ジエチルアミン (2.4 当量) とヘキサナール (2.8 当量)、 β -(ベンゼンスルホニル) スチレンのアセトニトリル溶液にトリフルオロ酢酸 (TFA, 2.4 当量) と MS 3A を加え 25 °C で 2 時間通電したところ、シンナミルアミン誘導体が収率 85% で得られた (entry 1)。TFA や MS 3A なしでは収率が低下し、通電しなければ反応は進行しない (entries 2–4)。反応は、それぞれ陰極で生じた α -アミノアルキルラジカルとスルホニルアルケンのアニオンラジカルとのラジカル–ラジカルカップリングを経て進行していると考えられる。



entry	deviation from SC	yield (%) ^a
1	none	85 (80) ^b
2	no TFA	2
3	no MS 3A	45
4	no electrification	<1

^a Determined by GC. ^b Isolated yield.

1) D. Lehnher, Y. H. Lam, M. C. Nicastrì, J. Liu, J. A. Newman, E. L. Regalado, D. A. DiRocco, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 468.