

含フッ素 NHC を用いた *N*-sulfonyl Aza-Breslow 中間体の捕捉と反応性

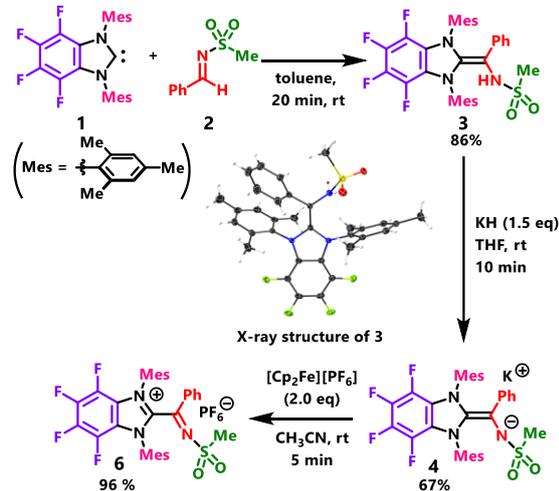
(阪公大院理) ○陽 卓欽, 道上 健一, 植田 光洋, 大橋 理人

Synthesis, Isolation, and Reactivities of *N*-Sulfonyl Aza-Breslow Intermediates Using Fluorinated NHC (*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○Zhuoqin Yang, Kenichi Michigami, Mitsuhiro Ueda, Masato Ohashi

Umpolung transformation of aldehyde catalyzed by *N*-heterocyclic carbene (NHC) are known to proceed *via* Breslow intermediates.¹ On the other hand, quite limited research have been focused on the generation and reactivity of aza-Breslow intermediate, the nitrogen analogues of Breslow intermediates.² Based on the above background, we achieved the isolation of an *N*-sulfonyl aza-Breslow intermediate **3** by adjusting the electronic state of the NHC **1** using fluorine, and its structure was unambiguously determined by X-ray diffraction study. Furthermore, we investigated the redox potential of the deprotonated form **4** by treatment **3** with potassium hydride, which exhibited two-step reversible redox events. Indeed, chemical oxidation using a ferricenium salt gave iminozalium **6** in high yield.

Keywords : *N*-heterocyclic carbenes; fluorinated NHC; *N*-sulfonylimine; aza-Breslow Intermediate; iminoazolium

含窒素ヘテロ環状カルベン (NHC) を触媒としたアルデヒドの極性転換型変換反応は、NHC がアルデヒドに付加して生じる Breslow 中間体を経由して進行することが知られている¹⁾。一方、Breslow 中間体の窒素類縁体である aza-Breslow 中間体の発生と反応性に関する報告は極めて限られており、窒素上にアシル基やスルホニル基を有する aza-Breslow 中間体は一般的に単離困難である²⁾。本研究では、我々が最近独自に開発した含窒素フッ素 NHC **1** を用いることで、*N*-スルホニルイミン **2** 由来の aza-Breslow 中間体 **3** を単離することに初めて成功し、単結晶 X 線構造解析によりその構造を決定した。また、**3** の塩基処理を経て得られた脱プロトン化体 **4** は電気化学的に可逆的な二段階の酸化還元を起こした。実際に一電子酸化剤を用いた **4** の二電子酸化により、イミノアゾリウム塩 **6** が生成することを明らかにした。



1) D. M. Flanigan, F. Romanov-Michailidis, N. A. White, T. Rovis, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9307. 2) a) D. A. DiRocco, T. Rovis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5904. b) D.-D. Chen, X.-L. Hou, L.-X. Dai. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5578.