

S-(フルオロフェニル)フェノチアジニウムイオンの芳香族求核置換反応の選択性

(学習院大理) ○富樫 虹帆・諸藤 達也・狩野 直和

Selectivity of Nucleophilic Aromatic Substitution Reactions of S-

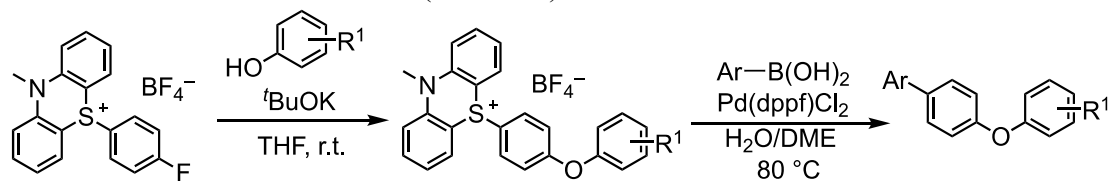
(Fluorophenyl)phenothiazinium Ions (*Fac. Sci., Gakushuin Univ.*) ○NijihoTogashi, Tatsuya Morofuji, Naokazu Kano

Nucleophilic aromatic substitution (S_NAr reactions) can proceed in aromatic rings with electron-withdrawing groups. We previously reported the synthesis of diaryl ethers using S-arylphenothiazinium ions and phenols in the presence of a base. This reaction proceeds through the S_NAr reaction mechanism in which N-methylphenothiazine works as a leaving group. We report here the selectivity of the S_NAr reaction of S-(fluorophenyl)phenothiazinium ions, which have two potential reaction sites, with phenols. The substitution proceeded selectively on the fluorine-bound carbon. This result is in contrast to the reaction of S-phenylphenothiazinium ions, where the S_NAr reaction proceeds on the sulfur-bound carbon. The products were used to synthesize biphenyl(phenyl)ethers by the successive Suzuki coupling reaction.

Keywords: S-arylphenothiazinium; nucleophilic aromatic substitution reaction; Suzuki coupling reaction; biphenyl; diaryl ether

電子求引基を持つ芳香環では、芳香族求核置換反応(S_NAr 反応)が進行し得ることが知られている。一方、当研究室では S-アリールフェノチアジニウムイオンとフェノール類を用いたジアリールエーテルの合成を報告したり。この反応は N-メチルフェノチアジンが脱離する S_NAr 反応であることが判明している。このような背景を踏まえると、同一のベンゼン環上にフェノチアジニウム部位とフッ素原子を持つ化合物は、硫黄と結合した炭素とフッ素と結合した炭素の 2 箇所が S_NAr 反応の反応点となり得る。そこで、その選択性に興味をもたれる。本研究ではフェノキシドを求核剤として、その反応の選択性について検討した。

硫黄上にフルオロフェニル基を有するフェノチアジニウムイオンを塩基存在下でフェノールと反応させたところ、フッ素と結合する炭素上で S_NAr 反応が進行し、ジアリールエーテル部位をもつフェノチアジニウムイオンが生成した。この結果は硫黄上にフェニル基を有するフェノチアジニウムイオンを反応させたとき、硫黄と結合する炭素上で S_NAr 反応が進行する結果と対照的である。得られた生成物を用いて引き続き鈴木カップリング反応を行うことで、*p*-ビフェニル(フェニル)エーテルを合成できた。同様にして *o*-ビフェニル(フェニル)エーテルも合成した。



1) Yoshida, T.; Honda, Y.; Morofuji, T.; Kano, N. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 7573.