

## 有機触媒によるオルト位特異的 S<sub>N</sub>Ar によるハロゲン化アリールのアミノ化反応

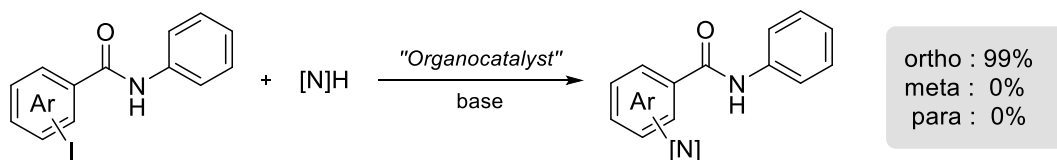
(山口大工<sup>1</sup>・山口大院創成<sup>2</sup>) ○新田 恭之<sup>1</sup>・中島 悠成<sup>2</sup>・西形 孝司<sup>2</sup>

Organocatalytic ortho-specific S<sub>N</sub>Ar for amination of aryl halides (<sup>1</sup>*Faculty of Engineering, Yamaguchi University*, <sup>2</sup>*Graduate School of Engineering, Yamaguchi University*) ○Yasuyuki Nitta,<sup>1</sup> Yusei Nakashima,<sup>2</sup> Takashi Nishikata<sup>2</sup>

Cu- and Pd-catalyzed reactions are widely used for the synthesis of aromatic amine, but there are concerns about the toxicity of transition metals and the high temperatures<sup>1)</sup>. In contrast, S<sub>N</sub>Ar reaction can be performed under mild and metal-free conditions, so have long been used. However, strong electron-withdrawing groups are required at ortho- and para-positions of the reaction site, and there are still issues in the range of substrate application. Furthermore, it is difficult to control the chemoselectivity of aryl halides having multiple C(sp<sup>2</sup>)-X bonds. In this study, we found that amination of ortho-iodobenzamide yields the corresponding amination products under organocatalyst, whereas meta- and para-iodobenzamides gave no products. Also, when we carry out this amination of ortho-, and para-substituted di-iodo arenes under our organocatalyst system, this amination proceeds only at the sterically hindered ortho position, thus control of chemoselectivity by metal-free was achieved.

**Keywords :** *Ortho-specific; Chemoselectivity; Metal-free; Nucleophilic aromatic substitution; Amination*

芳香族アミンの合成は、Cu 触媒や Pd 触媒を用いた反応が広く利用されているが<sup>1)</sup>、遷移金属の毒性およびしばしば高温を必要とする点が懸念される。それに対し、芳香族求核置換反応(S<sub>N</sub>Ar)は温和な条件下かつメタルフリーで行うことができ、古くから用いられている。しかし、反応点のオルト位やパラ位で強力な電子吸引基が必要であり、基質適用範囲に課題が残されている。さらに、複数の C(sp<sup>2</sup>)-X 結合を有するアリールハライドに対しての化学選択性の制御も困難である。今回我々は、有機触媒存在下でオルトヨードベンズアミドをアミノ化すると、対応するアミノ化生成物が得られるのに対し、メタおよびパラヨードベンズアミドでは生成物が得られないことを見出した。また、オルト、パラ置換されたジハロゲン化アリールでは、立体障害のあるオルト位でのみ反応が進行することが確認され、メタルフリーでの化学選択性の制御を達成した。



1) (a)Surry, D. S, Buchwald, S. L, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6338. (b)Hartwig, J. F, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1534. (c)Monnier, F, Taillefer, M, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6954.