

4 配位ベンジルホウ素反応剤を用いたキノリンの光ベンジル化反応

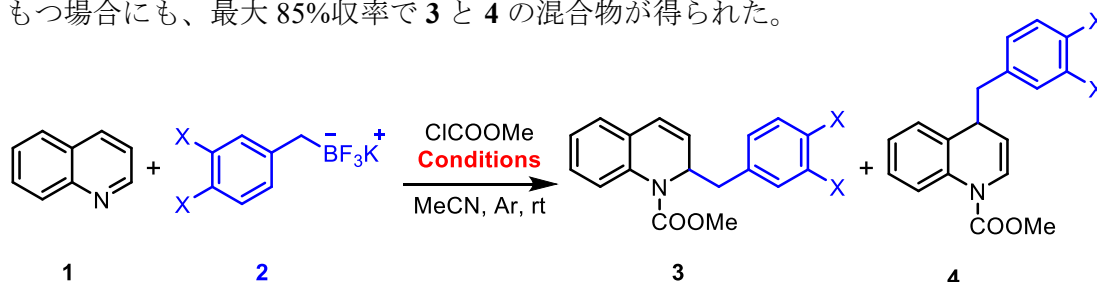
(島根大院自然) ○榎浦 巧・西垣内 寛

Photo-benzylation of Quinoline Using Tetra-coordinate Benzylboron Reagents (*Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University*) ○Takumi Makiura, Yutaka Nishigaichi

Tetra-coordinate organoboron reagents are stable in water and air and are easy to handle, and thus have been attracting attention as useful reagents for coupling reactions. In our laboratory, the photo-benzylation of isoquinolines using tetra-coordinate benzylboron reagents **2** has been investigated to find that the reaction proceeds in good yields. On the other hand, when quinoline, a heteroaromatic compound with a similar structure, was used, the benzylation proceeded under similar conditions with only 35% yield of **3**¹⁾. In this study, we attempted to improve the yield by probing the reaction conditions. When the amount of methyl chloroformate was increased, the yield was improved to 58%. Furthermore, when light of shorter wavelength was irradiated, the yield increased to 84% as a mixture of 1,2-adduct **3** (75%) and 1,4-adduct **4** (9%). When the benzyl group had an electron-donating group (X = OCH₂O), a mixture of **3** and **4** was also obtained in up to 85% yield.

Keywords : Photoreaction; Quinoline; Tetra-coordinate Boron Reagent; Benzylation

水や空気に安定で取り扱いの容易な有機典型元素化合物である 4 配位有機ホウ素反応剤は、カップリング反応などに利用できる有用な反応剤として注目されている。当研究室では、4 配位ベンジルホウ素反応剤 **2** を用いたイソキノリンの光ベンジル化を検討しており、良好な収率で反応が進行することを報告している¹⁾。一方、類似の構造をもつ複素環芳香族化合物であるキノリンを用いた場合には、同様の条件下においてベンジル化 (X=H) は進行するものの、**3** を収率 35% で与えるにとどまった¹⁾。本研究では反応条件を検討することで収率の向上を試みた。クロロギ酸メチルの使用量を増やしたところ収率が 58% まで向上した。さらにより短波長の光を照射したところ、収率が 84% まで向上した。このとき、1,2-付加体 **3** が収率 75%、1,4-付加体 **4** が収率 9% の混合物として得られた。また、ベンジル基が電子供与基 (X = OCH₂O) をもつ場合にも、最大 85% 収率で **3** と **4** の混合物が得られた。



Scheme 1. Reaction of Quinoline with Benzylboron Reagents

1) Y. Nishigaichi *et al. Chem. Lett.*, **2016**, 45, 1382.