ホスホニウムイリドを有機光レドックス触媒として用いる芳香族 化合物の C-H イミド化反応

(信州大工) ○小林 統哉・戸田 泰徳・菅 博幸

C-H imidation reactions of arenes using phosphonium ylides as organophotoredox catalysts (Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Shinshu University) OToya Kobayashi, Yasunori Toda, Hiroyuki Suga

Direct intermolecular C-H bond aminations are one of the most attractive reactions to prepare arylamine derivatives. However, only a few examples have been reported for the aminations employing photoredox catalysis. In recent years, our group successfully developed a novel phosphonium ylide as a visible-light organophotoredox catalyst that enables the C-H imidation of arenes using redox-active ester **2** as an imidation reagent. Since the reaction using ylide **1a** ($R^1 = Me$, $R^2 = H$) afforded the desired products **4** in only modest yields, we made further efforts to improve the yield of **4**. As a results, we found that ylide **1b** ($R^1 = R^2 = {}^tBu$) efficiently promoted the imidation, leading to high yields of **4**.

Keywords: Phosphonium ylide; Organocatalyst; Photoredox catalyst; Visible light; C-H functionalization

芳香族化合物の直接的な分子間 C-H アミノ化反応は、魅力的な分子変換反応の一つである。近年、光レドックス触媒系の研究が活発に行われているが、この系を利用した反応の報告例は限られている「。当研究室では最近、独自に開発したホスホニウムイリドが可視光応答型有機光レドックス触媒として機能することを報告した²。例えば、イリド 1a ($R^1=Me,R^2=H$) 存在下、レドックス活性エステル 2 をイミド化剤として用い、芳香族化合物 3 の C-H イミド化反応を行うと中程度の収率でイミド化体が得られることを明らかにしている。今回、イリド触媒を精査したところ、本反応のさらなる効率化に成功したので報告する。

反応はイミド化剤 2 および 10 当量の芳香族化合物 3 をアセトニトリル中、 $10 \mod 00$ のイリド触媒 1b($R^1=R^2='Bu$)存在下、青色 LED ランプにより可視光照射する条件で行った。その結果、目的の C-H イミド化体 4 が良好な収率で得られることを見出した。

- 1. (a) Sanford et al. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 5607. (b) Ooi et al. Chem. Sci. 2017, 8, 5622.
- 2. Toda et al. Chem. Commun. 2021, 57, 3591.