

Lewis 酸とピリジン類を用いたアルケンの求電子的ホスフィノ化

(東北大院工¹・東北大環境セ²) ○田中大生¹・田中信也^{1,2}・平田大輝・服部徹太郎¹・大井 秀一¹

Lewis acid-mediated electrophilic phosphination of alkenes in the presence of pyridine (¹*Graduate School of Engineering, Tohoku University*, ²*Environment Conservation Center, Tohoku University*) ○Daiki Tanaka,¹ Daiki Hirata, Shinya Tanaka,^{1,2} Tetsutaro Hattori¹, Shuichi Oi¹

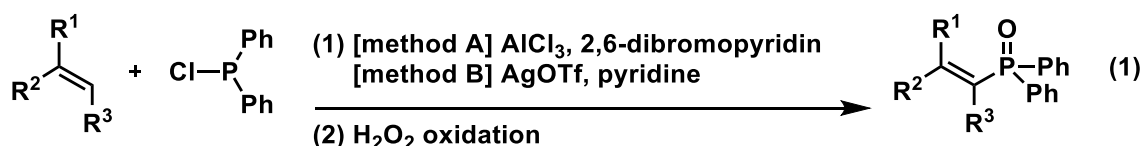
Vinylphosphines have attracted much attention as electron-rich phosphorus ligands. Recently, electrophilic phosphination/cyclization of alkynes with phosphine oxide and Tf₂O were reported.¹ However, the synthesis of vinylphosphines from alkenes has not been achieved. On the other hand, we have reported Friedel-Crafts type acylation of alkenes using a combination of AlCl₃ and 2,6-dibromopyridine.² In this study, we developed a method for the synthesis of vinylphosphines by Friedel-Crafts type phosphination of alkenes using Lewis acid and pyridine bases (Eq. 1).

1,1-Diphenylethylene was reacted with chlorodiphenylphosphine in the presence of AlCl₃ and 2,6-dibromopyridine in dichloromethane at room temperature and then oxidized by H₂O₂ to give the corresponding vinylphosphine oxide in 91%. Moreover, the combined use of AgOTf and pyridine were applied to a wide range of alkenes other than 1,1-diphenylethylene. For example, 1-phenyl-1-cyclohexene was phosphinated in 91% yield after oxidation.

Keywords : Alkene; Lewis acid; Electrophilic substitution reaction; Phosphination

ビニルホスフィンオキドは電子豊富なリン配位子としての期待が高まっている。最近、ホスフィンオキドと Tf₂O によるアルキンの求電子的ホスフィノ化/環化が報告された¹⁾。しかし、アルケンを用いたビニルホスフィンの求電子的な合成法は達成されていない。当研究室ではこれまでに AlCl₃ と 2,6-ジブロモピリジンの組み合わせを用いたアルケンの Friedel-Crafts 型アシル化を報告している²⁾。この手法を展開し、本研究では Lewis 酸とピリジン塩基を両立したアルケンの Friedel-Crafts 型ホスフィノ化を開発した(式 1)。

AlCl₃ および 2,6-ジブロモピリジン存在下、1,1-ジフェニルエチレンとクロロジフェニルホスフィンをジクロロメタン中室温で反応させ、過酸化水素水で酸化すると、対応するビニルホスフィンオキドが 91% で得られた。また、AgOTf とピリジンを組み合わせると、1,1-ジフェニルエチレン以外の幅広い基質を用いることができ、例えば、1-フェニル-1-シクロヘキセンを収率 91% でホスフィノ化し、酸化体として得た。



1) Unoh, Y.; Hirano, K. Miura, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6106–6109.

2) Tanaka, S.; Kunisawa, T.; Yoshii, Y.; Hattori, T.; *Org. Lett.* **2019**, *21*, 8509–8513.