

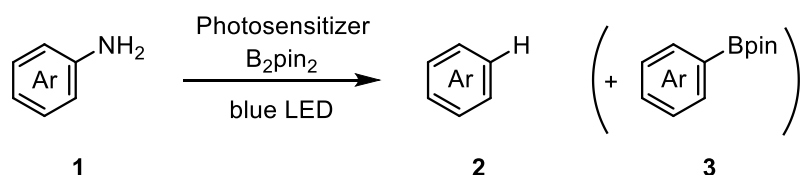
## 光誘起電子移動を利用した芳香族第一級アミンの脱アミノ化反応の開発

(九大先導研<sup>1</sup>・九大院総理工<sup>2</sup>) ○土岐拓未<sup>2</sup>・塩塚朗<sup>2</sup>・関根康平<sup>1,2</sup>・國信洋一郎<sup>1,2</sup>  
 Photoinduced hydrodeamination of primary aromatic amines (<sup>1</sup>*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*, <sup>2</sup>*Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University*) ○Takumi Toki,<sup>2</sup> Akira Shiozuka,<sup>2</sup> Kohei Sekine,<sup>1,2</sup> Yoichiro Kuninobu<sup>1,2</sup>

Amino groups on aromatic rings play an important role in electrophilic aromatic substitution and regioselective functionalization. Aromatic amines will become more useful as synthetic intermediates if hydrodeamination of them readily occurs after the functionalization. However, the conventional hydrodeamination of primary aromatic amines requires the preparation of reactive species, such as diazonium and pyridinium salts, due to the high bond dissociation energies of the aromatic C–N bond. We have recently developed photoinduced deaminative borylation of tertiary and secondary aromatic amines.<sup>1</sup> We found that hydrodeaminated products **2** were obtained when the same reaction conditions were applied to primary aromatic amines **1**. In this study, we revealed that visible light-induced hydrodeamination of primary aromatic amines proceeded in the presence of bis(pinacolato)diboron in ether.

**Keywords** : Aromatic Amine; Deamination; C–N Bond Cleavage; Photoinduced Electron Transfer; Radical Cation

芳香族アミンのアミノ基は、芳香族求電子置換反応における反応性の向上や芳香環の位置選択的な官能基化において重要な役割を果たす。官能基導入後、容易に脱アミノ化を行うことができれば、芳香族アミンは合成中間体としてさらに有用となりうる。しかし、芳香族炭素–窒素結合の大きな結合解離エネルギーのため、従来の芳香族アミンの脱アミノ化反応では、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩やアミドなどの活性な中間体を經由する必要があった。最近我々は、光誘起電子移動を利用した芳香族第三級および第二級アミンの炭素–窒素結合切断を伴うボリル化反応を開発した<sup>1)</sup>。その過程で、芳香族第一級アミン **1** を同様の反応条件に付すと、脱アミノ化生成物 **2** が得られることが分かった。今回、エーテル系溶媒中、可視光照射下で芳香族第一級アミン **1** に対してビス（ピナコラート）ジボロン ( $B_2pin_2$ ) を作用させたところ、対応する脱アミノ化生成物 **2** が得られることを見出したので報告する。



1) Shiozuka, A.; Sekine, K.; Kuninobu, Y. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4774.