

α -ケトアシルホスホニウム種の可視光励起を利用したアニリンのオルト位選択的酸素官能基化

(金沢大院医薬保¹・JST さきがけ²) ○大谷 亮人¹・太田 健治¹・長尾 一哲¹・大宮 寛久^{1,2}

Ortho-Selective Oxygen Functionalization of Aniline Using Visible Light Excitation of α -Ketoacylphosphonium (¹*Grad. Sch. Med. Sci., Kanazawa Univ.*・²*JST PRESTO*) ○Ryoto Oya¹, Kenji Ota¹, Kazunori Nagao¹, Hirohisa Ohmiya^{1,2}

We found that *ortho*-selective oxidative functionalization of anilines proceeded through introduction of α -ketoacylphosphonium auxiliary into the anilines followed by visible light irradiation. This reaction enables to provide various phosphonium salts containing 1,4-benzoxazinone skeletons, that were efficiently derivatized to 2-aminophenol through further functionalization.

Keywords : *Acylyphosphonium; Visible Light Excitation; Oxygen Functionalization*

2-アミノフェノール誘導体は、医農薬・天然物のビルディングブロックとして重要な化合物群である。その合成法のうち、安価で入手容易なアニリンのオルト位選択的酸素官能基化は、最も直接的な手法であり、構造的に多様な2-アミノフェノールをつくり出す。しかし、これまで報告されているアニリンのオルト位選択的酸素官能基化は、高価な遷移金属錯体触媒の利用が必須であった。

我々は、アニリンから誘導した α -ケトアシルホスホニウム種の可視光励起を活用したアニリンのオルト位選択的酸素官能基化を見出した。アニリンが、塩化オキサリルおよびトリアルキルホスフィンと反応することによって α -ケトアシルホスホニウム種に変換される。 α -ケトアシルホスホニウム種は、可視光照射によって励起し、ビラジカルに導かれる。その後、酸素ラジカルの芳香環への分子内付加と続くプロトン移動によって、ホスホニウム塩部位をもつ1,4-ベンゾキサジノンが得られる。1,4-ベンゾキサジノンは、対応する2-アミノフェノールに変換可能であることから、アニリンのオルト位選択的酸素官能基化が実現された。

