

## ジアリールメチレンアミノ基を有する超原子価ヨウ素試剤とカルボン酸によるビニルアレーンの脱炭酸カルボアミノ化

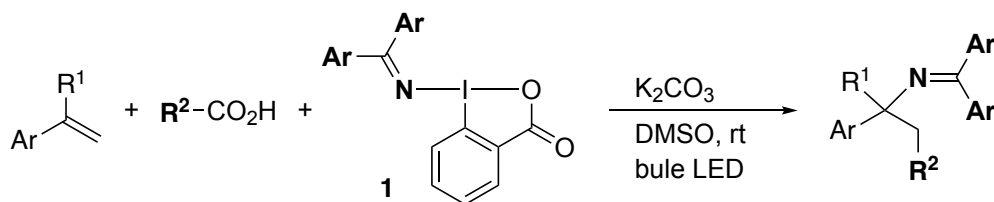
(阪大院工) ○奥松 大地・清川 謙介・南方 聖司

Decarboxylative Carboamination of Vinylarenes with Carboxylic Acids and Hypervalent Iodine Reagents Containing a (Diarylmethylene)amino Group (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Daichi Okumatsu, Kensuke Kiyokawa, Satoshi Minakata

An intermolecular carboamination of alkenes enables simultaneous construction of C–C and C–N bonds, and provides an attractive method for the synthesis of various amines. Although a radical carboamination using readily available carboxylic acids as a carbon radical precursor is a useful method, existing methods require the pre-preparation of redox-active esters or peroxides from carboxylic acids. We have recently reported the synthesis of hypervalent iodine reagents containing a (diarylmethylene)amino group **1**, and the radical amination of silyl ketene acetals through single-electron oxidation. Based on this finding, we envisioned that the reaction of carboxylates with **1** would lead to single-electron oxidation followed by decarboxylation to generate an alkyl radical species, which could participate in carboamination of alkenes. Indeed, decarboxylative carboamination of vinylarenes was found to proceed by using carboxylic acids and **1** in the presence of potassium carbonate under irradiation with blue LEDs.

**Keywords** : Carboamination; Carboxylic Acids; Decarboxylation; Hypervalent Iodine; Radical Reaction

アルケンの分子間カルボアミノ化は、C–C 結合と C–N 結合を一挙に形成できるため、多様なアミンを合成する上で優れた反応となる。入手容易なカルボン酸を炭素ラジカル前駆体として用いるラジカル的なカルボアミノ化は有用な手法であるが、これまでに報告されている反応では、カルボン酸をレッドクス活性エステルや過酸化物へと事前に変換する必要がある<sup>1)</sup>。最近、当研究室では、ジアリールメチレンアミノ基を有する超原子価ヨウ素試剤 **1** を開発し、その一電子酸化能を活用したシリルケテンアセタールのラジカル的なアミノ化を報告している<sup>2)</sup>。この知見をもとに、**1** に対してカルボキシラートを作用させることで、一電子酸化、脱炭酸を経てアルキルラジカルが生成し、アルケン共存下においてカルボアミノ化が進行するのではないかと考えた。実際に、可視光照射下、ビニルアレーンに対してカルボン酸と **1** を炭酸カリウム存在下で作用させることで、アルケンのカルボアミノ化が進行することが判った。



1) H. Jianga, A. Studer, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 1790.

2) K. Kiyokawa, D. Okumatsu, S. Minakata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 8907.