直接電解を利用したスチレン類のオキシアミノ化反応の開発

(千葉大理¹) ○漆畑 舞人¹、橋本 卓也¹

Development of oxyamination of styrenes using direct electrolysis (¹School of Science, Chiba University) OMaito Urushibata¹, Takuya Hashimoto¹

1,2-Amino alcohol is an important structural motif for small molecule pharmaceuticals. As an efficient synthesis method for this building block, we have recently achieved the organoiodine-catalyzed oxyamination of alkenes using a uniquely designed N-(fluorosulfonyl)carbamate and a stoichiometric amount of an external oxidant.¹⁾ We report herein the electrochemical oxyamination of styrenes with t-butyl N-(fluorosulfonyl)carbamate which requires neither an organoiodine catalyst nor an oxidant.

The reaction of β -methylstyrene with FO₂SNHCO₂tBu was carried out in DCE/HFIP (20/1) using FO₂SN(Bu₄N)CO₂tBu as an electrolyte, a graphite anode and a stainless steel cathode under constant potential. The corresponding oxyaminated product was obtained in 66% yield with the opposite sense of regioselectivity produced from our previous organoiodine catalysis. *Keywords: Oxyamination; Electrolysis; Electrochemistry*

1,2-アミノアルコールは低分子医薬品の重要な構造の一種である。私たちの研究室では最近その効率的な合成法として、独自に設計されたN- (フルオロスルホニル)カルバミン酸エステルと当量の外部酸化剤を用いた、有機ヨウ素触媒によるアルケンのオキシアミノ化反応を達成している 1)。本研究では、有機ヨウ素触媒も酸化剤も必要のない、直接電解によるスチレン類とtert-ブチルN- (フルオロスルホニル)カルバミン酸エステルのオキシアミノ化を達成したので報告する。

実際に β -メチルスチレンの直接電解を、陽極にグラファイト、陰極に鉄を用い、tert-ブチル N- (フルオロスルホニル) カルバミン酸エステルと、電解質としてそのテトラブチルアンモニウム塩を加えてジクロロエタン/ヘキサフルオロイソプロパノール (20/1) 中、定電圧 8V、通電量 2F/mol で行った。その結果、有機ヨウ素触媒を用いた反応とは異なる位置選択性で反応が進行した目的物が 66%収率で得られた。

$$+ FO_{2}S \underset{\text{H}}{\text{N}} CO_{2}t\text{Bu}$$

$$+ FO_{2}S \underset{\text{H}}{\text{N}} CO_{2}t\text{Bu}$$

$$+ CO_{2}t\text{Bu} \underset{\text{(20 mol\%)}}{ (20 \text{ mol\%)}}$$

$$+ C(+)/\text{Fe}(-), 8 \text{ V}, 2 \text{ F/mol}$$

$$+ C(+)/\text{Fe}(-), 8 \text$$

1) C. Wata, T. Hashimoto, J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 1745-1751.