

アミンとアルデヒドを用いるスルホニルアレーンの電気化学的 α -アミノアルキル化反応

(関西学院大生命環境¹・JST CREST²) ○関西 光太郎¹・室岡 茉里¹・米倉 恭平¹・白川 英二^{1,2}

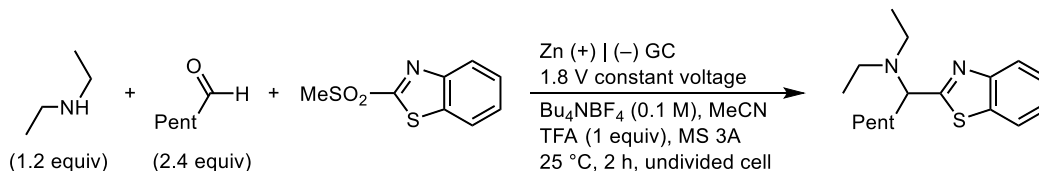
Electrochemical α -Aminoalkylation of Sulfonylarenes with Amines and Aldehydes (¹*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*, ²*CREST, JST*) ○Kotaro Sekinishi,¹ Mari Murooka,¹ Kyohei Yonekura,¹ Eiji Shirakawa^{1,2}

α -Arylalkylamines were found to be obtained by electrification to a mixture of an amine, an aldehyde and a sulfonylarene in the presence of an acid. The reaction is considered to proceed through homolytic aromatic substitution of a sulfonylarene by an α -aminoalkyl radical generated by cathodic reduction of an iminium cation intermediate.

Keywords: Radical Mechanism; Carbon–Carbon Bond Formation; Cathodic Reduction; Three-Component Reaction

我々は既に、アルキルアミンを用いるスルホニルアレーンの電気化学的 α -アミノアルキル化反応を報告している。ここでは、陽極でのアルキルアミンの 1 電子酸化とそれに続く脱プロトン化によって α -アミノアルキルラジカルが生じ、このラジカルがスルホニルアレーンに対する付加とスルホニルラジカルからの芳香族ラジカル置換 (HAS) 機構で反応が進行する。今回、アミンとアルデヒド、スルホニルアレーンの混合物に酸存在下で通電することで、陰極還元を鍵とする、スルホニルアレーンの α -アミノアルキル化に成功したので報告する。

陽極と陰極にそれぞれ亜鉛電極とグラッシーカーボン電極を備えた一室型電解槽中、 Bu_4NBF_4 (0.1 M) を支持電解質として用いる 1.8 V の定電圧条件下、ジエチルアミン (1.2 当量) とヘキサナール (2.4 当量)、2-(メタンスルホニル)ベンゾチアゾールのアセトニトリル溶液にトリフルオロ酢酸 (TFA, 1 当量) と MS 3A を加えて 25 °C で 2 時間通電したところ、 α -アリールアルキルアミンが収率 81% で得られた (entry 1)。TFA あるいは MS 3A なしでは収率が低下し、通電しなければ反応は全く進行しない (entries 2–4)。反応は、イミニウムカチオン中間体の陰極還元によって生じる α -アミノアルキルラジカルによる HAS 機構で進行していると考えられる。



entry	deviation from standard conditions	yield (%) ^a
1	none	81 (79) ^b
2	no TFA	10
3	no MS 3A	49
4	no electrification	<1

^a Determined by GC. ^b Isolated yield.