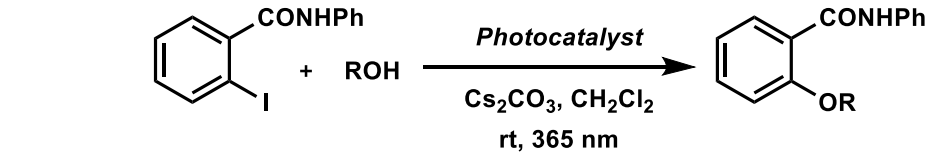
光触媒によるヨードベンズアミド誘導体に対するオルト位エーテル化反応の開発

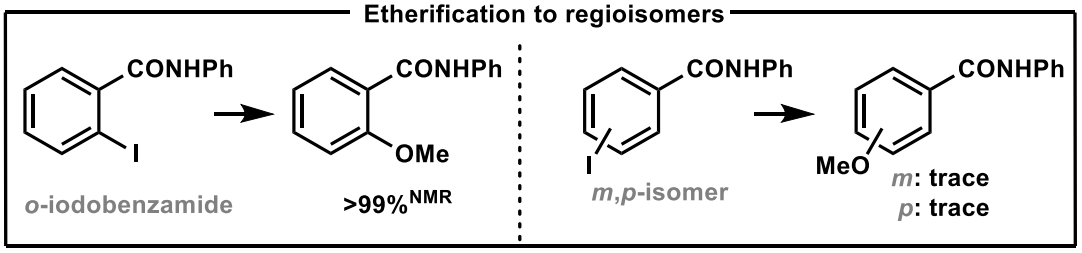
（山口大院創成 [1]）○中島 悠成 [1]・島田 泰成 [1]・西形 孝司 [1]
Photocatalytic Ortho-Etherification of Iodobenzamides ([1]*Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University*) ○Yusei Nakashima,[1] Taisei Shimada,[1] Takashi Nishikata,[1]

There are many reports of etherification to C(sp^2)-halogen bonds, including nucleophilic aromatic substitution and transition-metal catalyzed coupling reactions. But etherifications of 2-haloarenes with alcohol is rare due to steric problem. In this research, we found etherification of 2-iodobenzamide derivatives in the presence of photocatalyst and Cs_2CO_3 in CH_2Cl_2 under photo-irradiation. This etherification requires carboxamide group at the *ortho* position.
Keywords : Etherification; Photocatalyst; Metal Free; ortho-selectively; mild conditions

芳香族炭素-ハロゲン結合に対するエーテル化反応は，芳香族求核置換反応や遷移金属触媒を用いた種々のエーテル化反応が知られている[1]．しかし，ハロゲン化アリールに対するエーテル化では，オルト位に置換基があると反応性が低下する傾向がみられる．そこで，我々は光触媒存在下，光照射によりオルト位に置換基を持つハロゲン化アリールとアルコールとのエーテル化反応に取り組んだ．

その結果，オルト位にアミド基を有するヨードベンゼン誘導体に対して光触媒および炭酸セシウム存在下，塩化メチレン中，メタノールを反応させると対応するエーテル化体が定量的に得られた．一方，対応するメタやパラ位ヨード置換アレーンでは，本エーテル化反応は進行しないことが分かった．本発表では，位置異性体における反応性や機構について議論する．





[1] Recent advances in the transition metal catalyzed etherification reactions. Krishnan, K. K.; Ujwaldev, S. M.; Sindhu, K. S.; Anilkumar, G. *Tetrahedron*. **2016**, *72*, 7393-7407.

© The Chemical Society of Japan