

超原子価ヨウ素触媒を用いる酸化的芳香環 C-N カップリング反応：電解反応への応用

(立命館大) ○佐々 裕隆・森 功耀・影山 奈未・菊嶋 孝太郎・土肥 寿文
 Hypervalent Iodine Catalyzed Oxidative Aromatic C-N Coupling: Application to Electrocatalysis (*Ritsumeikan University*) ○Hiroataka Sasa, Koyo Mori, Nami Kageyama, Kotaro Kikushima, Toshifumi Dohi

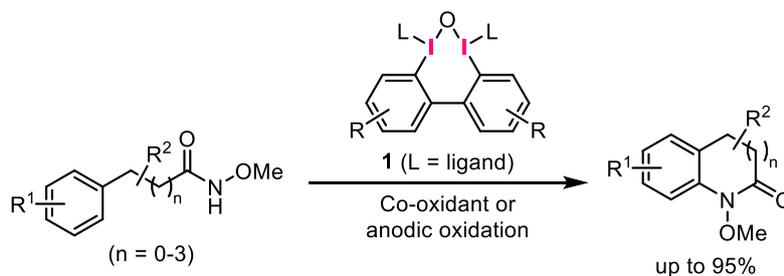
Hypervalent iodine reagents are low toxic and highly safe oxidants showing unique chemical reactivities. Our group previously reported the catalytic utilization of hypervalent iodine(III) reagents for oxidative dearomatization reactions.^{1,2)} A similar I(III)-catalyzed intramolecular aromatic C-N coupling reaction was reported while it had low turnover number and limited substrate scope.³⁾ We herein present a hypervalent iodine-catalyzed efficient C-N coupling reaction having broad substrate scope.

Utilizing our μ -oxo-bridged hypervalent iodine catalyst in the presence of an appropriate co-oxidant such as *m*-chloroperoxybenzoic acid, aromatic compounds having amide side chains effectively underwent an oxidative aromatic C-N coupling to provide various kinds of lactams. When an anodic oxidation was applied to the iodine catalysis, the catalytic C-N coupling reaction mediated by an anodically-generated hypervalent iodine species efficiently took place to furnish the desired lactams.

Keywords : Hypervalent iodine catalysis; C-N coupling; electrocatalyst

超原子価ヨウ素反応剤は重金属酸化剤と類似の反応性を示し、毒性が低く、取り扱いやすい反応剤である。当研究室では、アミド側鎖を有するアニソール類に対して超原子価ヨウ素反応剤を触媒的に用いることで脱芳香族化を伴う酸化が進行し、スピロラクタムが効率的に得られることを報告している。^{1,2)} 類似の反応として、アミド側鎖を有する芳香族化合物の分子内 C-N カップリング反応が報告されているが、触媒回転数と基質範囲に改善の余地を残していた。³⁾ そこで今回、より効率的で広範な基質に適応できる C-N カップリング反応の開発を目指して検討を行った。

メタクロロ過安息香酸などの適切な酸化剤の存在下、アミド側鎖を有する芳香族化合物に対して当研究室で見出した酸素架橋型の超原子価ヨウ素触媒 **1** を用いたところ、酸化的芳香環 C-N カップリング反応が進行し、種々のラクタム類が効果的に得られた。本反応を電解触媒反応へと応用したところ、適切な電解酸化条件下でヨウ素活性種が発生し、C-N カップリング反応を触媒することが明らかになった。



1) T. Dohi, Y. Kita *et al.* *Chem. Commun.* **2007**, 1244. 2) T. Dohi, Y. Kita *et al.* *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7697. 3) H. Togo *et al.* *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 5354.