

可視光照射によるスルホン脱離を鍵とする重金属フリーな Giese 型反応

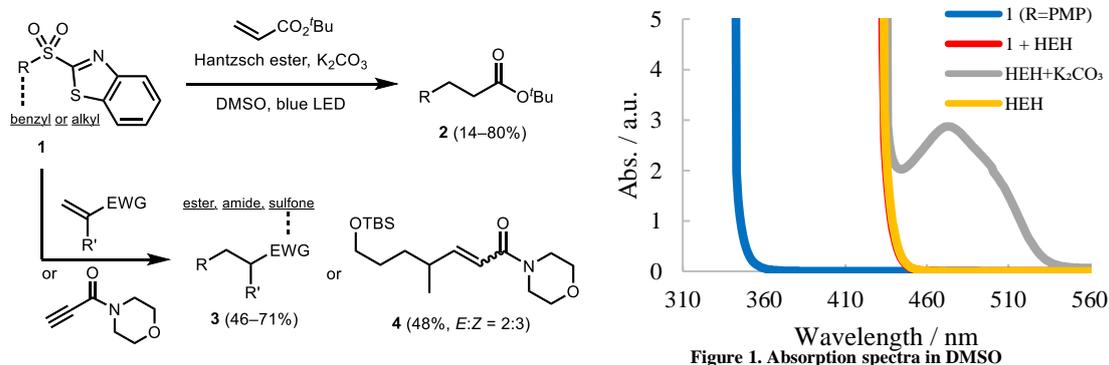
(静岡大工)仙石 哲也・小川 大智・○岩間 春香・霜鳥 拓磨・依田 秀実

A heavy-metal-free desulfonylative Giese-type reaction of benzothiazole sulfones under visible-light conditions (*Faculty of Engineering, Shizuoka University*) Tetsuya Sengoku, Daichi Ogawa, ○Haruka Iwama, Takuma Shimotori, Hidemi Yoda

A heavy-metal-free desulfonylative Giese-type reaction under blue light irradiation has been developed. Reactions of benzylic or alkyl benzothiazole sulfones with acrylates successfully underwent in the presence of Hantzsch ester and K_2CO_3 to afford desulfonylative 1,4-addition products. Mechanistic investigations support the novel process of carbon radical generation from benzothiazole sulfones which is initiated by the photoexcited base-Hantzsch ester complex.

Keywords : Giese-type reaction, Blue LEDs, Heavy-Metal-free, Hantzsch ester

本研究では、ベンゾチアゾールスルホンの脱離を伴う重金属フリーな Giese 型反応の開発を行った。Hantzsch エステルと炭酸カリウム共存下、ベンゾチアゾールスルホン誘導体 **1** とアクリル酸 *tert*-ブチルの混合溶液に青色 LED を照射したところ、スルホニル基の脱離を伴った付加体 **2** が得られた。本付加反応は、他の電子求引性基に共役したアルケンおよびアルキン誘導体に対しても進行し、**3** や **4** を中程度の収率にて与えた。さらに、本反応は暗所下や TEMPO を添加した場合においては進行せず、各種反応剤の混合溶液の吸収スペクトルにおいては、Hantzsch エステル (HEH) と炭酸カリウムの混合溶液のみが 460 nm 付近に吸収帯を与えた (Figure 1)。これらのことから、本反応における炭素ラジカル発生は、塩基とジヒドロピリジン誘導体からなる複合体の可視光吸収によるものであることが示唆された¹⁾。



1) Sengoku, T.; Ogawa, D.; Iwama, H.; Inuzuka, T.; Yoda, H. *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 9858-9861.