

高反応性ジアリールヨードニウム塩を用いるヘテロ原子求核剤のメタルフリーアリール化

(立命館大薬¹・立命館大総研²) ○菊畠孝太郎¹・宮本直樹¹・森田亜希¹・山田航平¹・Elghareeb E. Elboray¹・北泰行²・土肥寿文^{1,2}

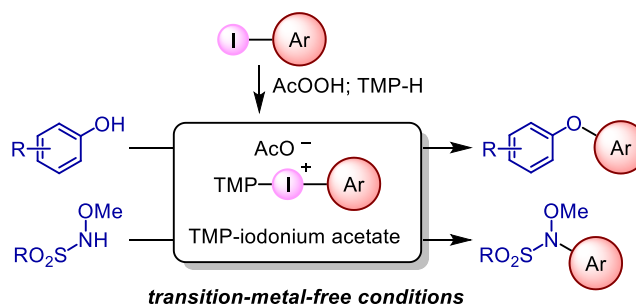
Metal-Free Arylation of Heteroatom Nucleophiles Using Highly Reactive Diaryliodonium Salt (¹College of Pharmaceutical Sciences, Ritsumeikan University, ²Research Organization of Science and Technology, Ritsumeikan University) ○Kotaro Kikushima,¹ Naoki Miyamoto,¹ Aki Morita,¹ Kohei Yamada,¹ Elghareeb E. Elboray,¹ Yasuyuki Kita,² Toshifumi Dohi^{1,2}

TMP-iodonium salts ($\text{Ar}(\text{TMP})\text{I}^+\text{X}^-$, TMP = trimethoxyphenyl) are attractive arylation agent inducing the unified selective arylation, wherein TMP group serves as a dummy ligand and the bond formation thus occurs with the other aryl group. Our group has reported the metal-free *O*-arylation of carboxylic acids affording the corresponding aryl esters.¹⁾ Herein, we describe the reaction of TMP-iodonium(III) salt with various heteroatom nucleophiles to afford the corresponding aryl compounds, such as diaryl ethers and aniline derivatives.

Keywords : Hypervalent Iodine; Aryl Derivatives; Metal-Free; Phenol; Aniline

ジアリールヨードニウム塩は種々の求核剤に対するメタルフリーアリール化を可能とするため、有用なアリール化剤である。一方のアリール基をトリメトキシフェニル (TMP) 基とした TMP ヨードニウム塩 ($\text{Ar}(\text{TMP})\text{I}^+\text{X}^-$) は、TMP 基がダミーリガンドとして作用し、もう一方のアリール基が選択的に結合を形成する。当研究室ではこれまでに、種々のカルボン酸のメタルフリー*O*-アリール化反応について報告している¹⁾。本発表では、高反応性ジアリールヨードニウム塩を用いるフェノールおよびアミドのアリール化反応について報告する。

ヨードアレーンと過酢酸およびトリメトキシベンゼンから容易に合成可能な TMP-ヨードニウムアセタート ($\text{Ar}(\text{TMP})\text{I}^+\text{AcO}^-$)²⁾を用い、フェノールの *O*-アリール化を行ったところ、対応するジアリールエーテルが高収率で得られた。TMP 基とアセタートリガンドが協働的に作用し、従来法を凌ぐ高い反応性をもたらしていると考えている。またスルホンアミドをはじめとする種々のアミン誘導体にも有効であり、対応する *N*-アリール化生成物が得られた。



1) T. Dohi, D. Koseki, K. Sumida, K. Okada, S. Mizuno, A. Kato, K. Morimoto, Y. Kita, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 3503.

2) H. China, D. Koseki, K. Samura, K. Kikushima, Y. In, T. Dohi, *Data Brief* **2019**, 25, 104063.