

Arsa-Appel 反応の開発とヒ素の酸化還元特性を利用した後続反応の調査

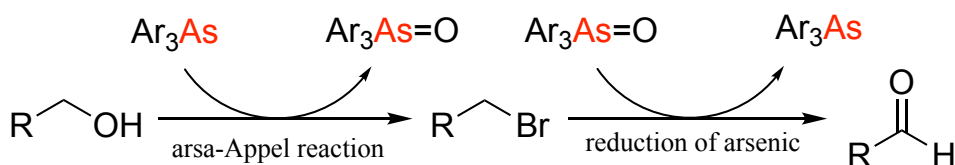
(京工繊大院工芸) ○大河内千紘・稲葉凌斗・井本裕顕・中建介

Development of arsa-Appel reaction and investigation of subsequent reactions using the redox properties of arsenic (*Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology*) ○Chihiro Okochi, Ryoto Inaba, Hiroaki Imoto, Kensuke Naka

The Appel reaction using phosphorus compounds and halogen sources for the halogenation of alcohols is widely known. In this study, we focused on the difference in elements and developed the “arsa-Appel reaction”. We have found this reaction required higher temperature and longer reaction time, because arsenic is less nucleophilic than phosphorus. Moreover, we also discovered a subsequent reaction which is the oxidation of halides to aldehydes through the reduction of an arsenic oxide since arsenic has a weaker oxygen affinity than phosphorus. By optimizing the conditions using arsenic compounds with electron-withdrawing substituents, we succeeded in constructing a domino reaction system in which the arsa-Appel reaction and the subsequent oxidation reaction proceed sequentially with a catalytic amount of arsenic compounds.

Keywords : Group 15; Arsenic; Alcohol; Oxidation; Domino reaction

従来、リンを用いてアルコールをハロゲン化する Appel 反応¹⁾が広く知られている。しかしリンの代わりに同じ 15 族元素であるヒ素を用いた例は無い。本研究では元素の違いに着目し、ヒ素を用いて arsa-Appel 反応の開発を行った。リンと比べてヒ素は求核性が弱いため、より高温と長い反応時間が必要であり、THF 中でベンジルアルコールに対して 1.1 当量のトリフェニルアルシンと四臭化炭素を加え、130 °C で 24 時間反応させた。また、ヒ素はリンより酸素親和力が弱いため、本反応で副生したヒ素酸化体が酸化剤として働き、ハロゲン化物を酸化してアルデヒドを生成するという後続反応も観測できた。電子吸引性の置換基を有するトリス(*p*-トリフルオロメチルフェニル)アルシンを用いて条件を最適化することで、触媒量のヒ素を用いながら arsa-Appel 反応と後続の酸化反応が連続的に起きるドミノ反応の構築に成功した(Scheme 1)。



Scheme 1. Catalytic oxidation reaction with arsines

1) Tertiary Phosphane/Tetrachloromethane, a Versatile Reagent for Chlorination, Dehydration, and P-N Linkage, Appel. R, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 801-811.