

ルイス酸を利用した可視光駆動型 Mallory 反応による縮環ベンゾホスホール誘導体の合成

(阪大院工) ○神吉 一輝・Shibo Xu・安井 孝介・平野 康次

Synthesis of Highly Condensed Benzophosphole Derivatives by Lewis-acid-assisted, Visible-light-promoted Mallory Reaction (*Graduate School of Engineering, Osaka University*)

○Ikki Kamiyoshi, Shibo Xu, Kosuke Yasui, Koji Hirano

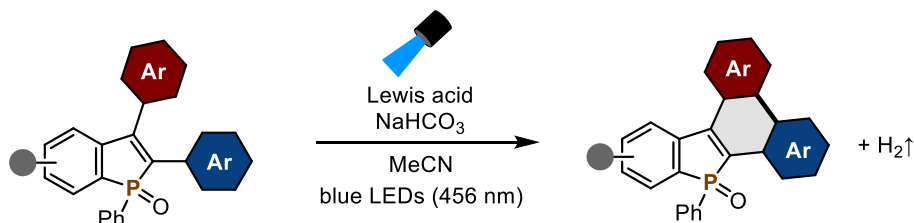
A benzophosphole is one of heterocycles with unique optical and electronic properties and has received much attention as a key skeleton for various organic functional materials such as photoelectric conversion materials. In particular, highly condensed phospholes with extended π -conjugated systems constitute an attractive class of compounds. One of representative synthetic methods for their preparation is Mallory reaction of aryl-substituted phospholes by UV light irradiation.

On the other hand, we recently found that the Mallory reaction of some specific 2,3-diarylbzophosphole oxide derivatives proceeded even under visible light irradiation to give the corresponding condensed benzophosphole derivatives. In the present study, we developed the visible-light (456 nm blue LEDs)-promoted Mallory reaction of more general 2,3-diarylbzophospholes with the assistance of an appropriate Lewis acid to form the corresponding dehydrogenative cyclized products, highly condensed benzophosphole derivatives, in good yields.

Keywords : Benzophospholes, Dehydrogenative cyclization, Mallory reaction, Visible light

ホスホールは特異な光学および電子的特性を持つ複素環の一つであり、光電変換材料を始め様々な有機機能性材料の鍵骨格として注目されている。¹ 特に、パイ共役系が拡張された縮環ホスホール類は、魅力的な分子群である。その合成法の一つとして、アリアル置換ホスホールに対し紫外光を照射する Mallory 反応が挙げられる。²

一方最近我々は、いくつかの 2, 3-ジアリアルベンゾホスホールオキシド誘導体の Mallory 反応が、紫外光ではなく可視光照射によっても進行し、対応する縮環ベンゾホスホール誘導体を与えることを報告している。³ 本研究ではこの反応の一般化を目的とし、検討をおこなった。その結果、2, 3-ジアリアルベンゾホスホールオキシドに対し、適切なルイス酸を添加すると、可視光（青色、456 nm）であっても Mallory 反応が進行し、対応する脱水素環化生成物である縮環ベンゾホスホール誘導体が良好な収率で得られることを見出した。



1) Matano, Y.; Imahori, H. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 1258.

2) Bouit, P.-A.; Escande, A.; Szűcs, R.; Szieberth, D.; Lescop, C.; Nyulász, L.; Hissler, M.; Réau, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 6524.

3) Nishimura, K.; Xu, S.; Nishii, Y.; Hirano, K. *Org. Lett.* **2023**, 25, 1503.