

光レドックス反応によって生成するカルボキシラジカルの芳香環への分子内ラジカル付加を利用した 3,4-ベンゾクマリン誘導体の合成

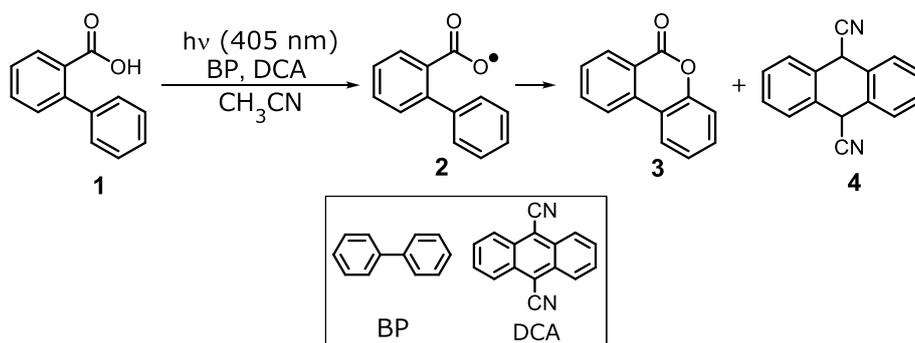
(福井大院工) ○嶋村祥・吉見泰治

Synthesis of 3,4-Benzocoumarin Derivatives via Intramolecular Radical Addition to Aromatic Ring through Formation of Carboxy Radical in Two-Molecule Photoredox System (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*) ○Sho Shimamura, Yasuharu Yoshimi

3,4-Benzocoumarin derivatives are useful and bioactive compounds. Previously, we reported generating aryl carboxy radicals from benzoic acids to form aryl radicals via photoinduced decarboxylation in two-molecule photoredox system. In this work, I will report synthesis of 3,4-benzocoumarin derivatives via intramolecular radical addition to aromatic ring through formation of carboxy radical in two-molecule photoredox system. Moreover, it is the first time for cyclization of carboxy radical under reductive conditions.

Keywords : *Aryl Carboxy Radical; Photoinduced Intramolecular Radical Addition*

当研究室では、ビフェニル (BP) と 9,10-ジシアノアントラセン (DCA) を光レドックス触媒として用いた、安息香酸からのカルボキシラジカルを経由した HAT 反応¹⁾および脱炭酸によるアリールラジカルの生成とアルケンへの付加反応を報告している。²⁾ 3,4-ベンゾクマリン骨格をもつ化合物は、様々な医薬品として利用されており、本研究では、反応の過程で生成するカルボキシラジカルの芳香環へのラジカル付加反応を利用して、3,4-ベンゾクマリンの合成を行った。アセトニトリル溶液中、*o*-フェニル安息香酸 **1**、BP と DCA を加え、アルゴン雰囲気下、青色 LED (405 nm) を照射したところ、**1** のカルボキシラジカル **2** が生成し、ベンゼン環に対する環化反応により、主生成物 **3** と DCA 由来の副生成物 **4** が得られた。また、本反応では還元的雰囲気下でこの環化反応が進行することを初めて見出した。



1) M. Hirose, et.al., *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202402285.

2) S. Kubosaki, et.al., *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 5362–5369.