

アミンおよびアルデヒドを用いる陰極還元によるハロゲン化アルキルの α -アミノアルキル化反応

(関西学院大生命環境¹・JST CREST²) ○片岡 真優¹・米倉 恭平¹・白川 英二^{1,2}
 α -Aminoalkylation of Alkyl Halides with Amines and Aldehydes by Cathodic Reduction
 (¹School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University, ²CREST, JST) ○Mayu Kataoka,¹ Kyohei Yonekura,¹ Eiji Shirakawa^{1,2}

We have already found the electroreductive α -aminoalkylation of sulfonylarenes with amines and aldehydes in the presence of an acid. Here we report that the α -aminoalkylation of alkyl halides proceeds through the alkyl radicals derived from the alkyl halides.

Keyword: Radical Mechanism; Carbon–Carbon Bond Formation; Cathodic Reduction; Three-Component Reaction

我々は既に、アミンとアルデヒドを用いる陰極還元によるスルホニルアレーンの α -アミノアルキル化を見つけている。ここではまず、アミンとアルデヒドの酸性条件下の脱水縮合によって生じたイミニウム塩が陰極で還元されることで α -アミノアルキルラジカルが生じる。これが還元メディエーターとなり、スルホニルアレーンが電子還元を受けることで生じたラジカルが、 α -アミノアルキルラジカルとカップリングし、続くスルフィン酸の脱離によって α -アリアルアルキルアミンが得られる。今回、スルホニルアレーンの代わりにハロゲン化アルキルを用いることで、ハロゲン化アルキルの α -アミノアルキル化が進行することを見つけたので報告する。

両極にグラッシーカーボン (GC) 電極を備えた非分離型セル中、ジシクロヘキシルアミン (2.4 当量) とパラホルムアルデヒド (2.8 当量/ホルムアルデヒド)、3-ヨード-1-フェニルブタン (I-R) の Bu₄NBr (0.1 M) を含む MeCN/EtOH 混合溶液に、トリフェニルホスフィン (3 当量) とトリフルオロ酢酸 (TFA, 2 当量), MS 3A を加えて 25 °C で 32 時間 1 mA を通電したところ、アミノメチル化体が収率 53% で得られた。I-R の還元体 (H-R) や還元的ホモカップリング体 (R-R) が副生したことから、I-R 由来のアルキルラジカル (R[•]) を経由して反応が進行していると考えられる。なお、通電しなければ、アミノメチル化体は全く生じない。

