

誘導基を用いた芳香族化合物のオルト位選択的な求電子ホスフィノ化の開発

(東北大院工¹, 東北大環境セ²) ○宮内元睦¹・田中信也^{1,2}・大井秀一^{1,2}

Development of *ortho*-selective electrophilic phosphination of arenes by directing group

(¹Graduate School of Engineering, Tohoku University, ²Environment Conservation Research Institute) ○Motochika Miyauchi¹, Shinya Tanaka,^{1,2} Shuichi Oi^{1,2}

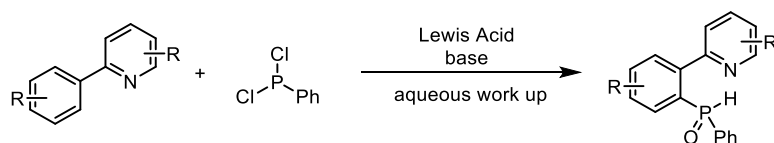
Aryl phosphines are generally synthesized by the transition-metal-catalyzed reactions, and the electrophilic reactions are limited except for some intramolecular reactions. We have succeeded in electrophilic borylation¹⁾ and phosphination²⁾ of alkenes by the combined use of appropriate Lewis acids and bases. On the other hand, in recent years, *ortho*-selective borylation of aromatic compounds using a coordinating functional group as the directing group have been reported³⁾. In this study, we developed electrophilic phosphination of arenes using pyridine as a directing group in the presence of Lewis acid and base.

The reaction of 3-methyl-2-phenylpyridine as a substrate with dichlorophenylphosphine in the presence of Lewis acid and a base gave the corresponding phosphine oxide in 98% yields.

Keywords : Electrophilic Substitution Reaction, Friedel-Crafts Reaction, Phosphination, Directing Group, Lewis acid

アリールホスフィンの合成は、遷移金属触媒的なC-P結合形成反応が有力である。一方、求電子ホスフィノ化については、いくつかの分子内反応を除いて報告が少ない。我々はアルケンにおいて、適切なLewis酸と塩基を組み合わせることによる求電子的なボリル化¹⁾やホスフィノ化²⁾に成功した。一方、近年、配位性官能基を誘導基とする芳香族化合物のオルト位選択的なボリル化が次々と報告されている³⁾。我々は、誘導基を用いる芳香族求電子置換反応をホスフィノ化に展開し、Lewis酸と塩基を用いてピリジン誘導基とする芳香族化合物の求電子的ホスフィノ化を開発した。

3-メチル-2-フェニルピリジンを基質とし、ジクロロフェニルホスフィンとLewis酸および塩基の存在下で反応させたところ対応するホスフィノ化体が98%で得られた。また、フェニル基上のパラ位もしくはメタ位に置換基をもつ基質では対応するホスフィノ化体は得られなかった。



1) Tanaka, S.; Saito, Y.; Yamamoto, T.; Hattori, T. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 1828–1831.

2) 田中大生, 田中信也, 平田大輝, 服部徹太郎, 大井秀一, 日本化学会第102 春季年会, K307-4pm-07.

3) Selected examples: (a) Ishida, N.; Moriya, T.; Goya, T.; Murakami, M. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8709.

(b) Iqbal, S. A.; Cid, J.; Procter, R. J.; Uzelac, M.; Yuan, K.; Ingleson, M. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 15381.