

## トリアルキルホスフィンとイソシアニドの光触媒反応によるホスホニオイミンの合成

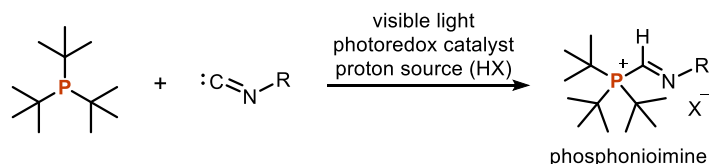
(北大理<sup>1</sup>・WPI-ICReDD<sup>2</sup>) ○櫻田 彩佳<sup>1</sup>・増田 侑亮<sup>1</sup>・澤村 正也<sup>1,2</sup>

Photocatalytic Reaction of Trialkylphosphines and Isocyanides for Synthesis of Phosphonioimines (<sup>1</sup>*Faculty of Science, Hokkaido Univ.*, <sup>2</sup>*WPI-ICReDD*) ○Ayaka Sakurada,<sup>1</sup> Yusuke Masuda,<sup>1</sup> Masaya Sawamura<sup>1,2</sup>

Isocyanides have both electrophilic and nucleophilic properties as carbenes and are known as versatile synthetic intermediates in multi-component reactions.<sup>1)</sup> Recently, transformations of isocyanides through photocatalytic radical reactions have widely been studied.<sup>2)</sup> On the other hand, we demonstrated previously that phosphine radical cations, generated through photocatalytic single-electron oxidation of tertiary phosphines, react with alkenes and alkynes to synthesize various organophosphorus compounds. In this study, we report that C-phosphonioimines are synthesized in the reaction of trialkylphosphines and isocyanides under visible light irradiation in the presence of a photoredox catalyst and a proton source. The reaction proceeds through addition of the phosphine radical cation generated by a single-electron oxidation of phosphine to isocyanide. The use of phosphonioimines as synthetic intermediates for keteneimines was also investigated.

**Keywords :** *Phosphines; Isocyanides; Photoredox catalyst; Phosphonioimines*

イソシアニドは、カルベンとしての求電子性と求核性を併せ持っており、多成分反応における汎用性の高い合成中間体として知られている<sup>1)</sup>。最近では光酸化還元触媒を用いたラジカル反応によるイソシアニドの分子変換手法が盛んに研究されている<sup>2)</sup>。一方で、我々はこれまでの研究において、第3級ホスフィンを光酸化還元触媒によって1電子酸化することでホスフィンラジカルカチオンを生成し、アルケンやアルキンと反応させることで様々な有機リン化合物へと変換する手法を開発してきた。本研究では、光酸化還元触媒とプロトン源の存在下で、トリアルキルホスフィンとイソシアニドの混合物に対して可視光を照射することで、C-ホスホニオイミンが合成できることを見出した。この反応はホスフィンの1電子酸化によって生じたホスフィンラジカルカチオンがイソシアニドに付加することで進行していると考えている。また、ホスホニオイミンのケテンイミン合成の中間体としての利用についても検討した。



1) G. Qiu, Q. Ding, J. Wu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 5257.

2) (a) C.-X. Li, D.-S. Tu, R. Yao, H. Yan, C.-S. Lu, *Org. Lett.* **2016**, 18, 4928. (b) C. Russo, F. Brunelli, G. C. Tron, M. Giustiniano, *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202203150.