

可視光照射を鍵としたジシアノベンゼンを用いるカルボニル化合物のシアノ化反応の開発

(阪大院工¹) 西本 能弘¹・○江口 由真¹・安田 誠¹

Cyanation of Carbonyl Compounds Using Dicyanobenzene by Visible Light Irradiation (¹*Graduate School of Engineering, Osaka University*) Yoshihiro Nishimoto,¹ ○Eguchi Yuma,¹ Makoto Yasuda,¹

Cyano group is a useful functional group in organic synthesis. It is used for many types of transformations toward carbonyl, imino, and amino groups. However, the introduction of a cyano group to organic compounds generally requires toxic reagents such as HCN or CN salts. Therefore, the development of safe protocol for introduction of cyano group is highly demanded. In this study, we have found dicyanobenzene as a new type of cyano source aided by a photocatalyst system. This system was applied to cyanohydrization to unsaturated carbon-oxygen or carbon-nitrogen bonds.

The reaction of the aliphatic aldehyde **1** with 1,4-dicyanobenzene **2** in the presence of a catalytic amount of Ir(ppy)₃ and 1.5 equiv of Hantzsch ester **3** under blue LED irradiation gave the cyanohydrin **4** in 95 % yield. In this reaction, intermediate **A** was generated in-situ from dicyanobenzene and Hantzsch ester by photocatalysis and acted as an actual cyano source. This system was also applied to aromatic aldehydes and imines to give the corresponding cyanation products.

Keywords : Cyanation; Photocatalyst; Visible light, Dicyanobenzene

シアノ基は有機合成上多様に変換可能な有用な官能基である。しかし、一般的なシアノ基の導入には高毒性のシアニ化水素やシアニ化物塩を用いるなどの問題点があり、毒性の低い原料を使用する手法の開発が望まれている。本研究では光照射下、ジシアノベンゼンがシアノ源として作用することを見出した。この手法により、アルデヒドおよびイミンのシアノヒドリン化が効率よく進行することが判明した。

青色 LED 照射下、触媒量の Ir(ppy)₃ と 1.5 等量の Hantzsch エステル **3** 存在下で脂肪族アルデヒド **1** とジシアノベンゼン **2** を反応させるとカルボニルのヒドロシアノ化が進行し、シアノヒドリン **4** が 95 % の収率で得られた。本反応では、光触媒の作用によりジシアノベンゼンと Hantzsch エステルから発生した中間体 **A** がシアノ化剤として作用すると考えている。また、芳香族アルデヒドとイミンも本系に適用可能であった。

