

塩基および合成プロセスの制御によるホスホリルイナミンの位置選択的[4+2]芳香環形成

(岡山理大工) 奥田 靖浩、益田 和法、赤木 伸行、折田 明浩

Base- and Process-Controlled Regiodivergent [4+2] Benzannulation of Phosphoryl Ynamine (Fac. of Eng., Okayama Univ. of Sci.) ○Yasuhiro Okuda, Kazunori Masuda, Nobuyuki Akagi, Akihiro Orita

Polycyclic aromatic amines (PAAs) are widely utilized in organic electronics due to their superior fluorescent and hole-transporting properties. Although palladium-catalyzed cross-coupling is widely used in syntheses of aromatic amines, this technology does not work well for PAAs due to extremely low solubility of the corresponding starting materials, aryl halides. In this work, we developed dephosphorylation process-controlled regiodivergent synthesis of PAAs via [4+2] benzannulation of 2-bromobiphenyls with phosphoryl ynamine.

When a mixture of phosphoryl ynamine **1** and 2-bromobiphenyl (**2**) were treated with palladium and copper catalysts in the presence of KOH, consecutive dephosphorylation and Sonogashira coupling proceeded, and subsequent TfOH-catalyzed Friedel-Crafts cyclization of the resulting biphenylethyne provided the desired PAA **3** (route 1). In contrast, Pd(II)-catalyzed direct annulation between **1** and **2** in a basic condition gave amino-regioisomer **4** via dephosphorylation (route 2).

Keywords : Ynamine; Aromatic Amine; π -Extension; Regioselective Synthesis; Optical Property

多環式アミンは優れた発光特性、正孔輸送性を発現することから有機エレクトロニクス産業で幅広く利用されている。芳香族アミンを合成するには、ハロゲン化アリールとアミンとのクロスカップリング反応が頻繁に用いられるが、 π 拡張したハロゲン化アリールの溶解性が著しく乏しいため、多環式アミンの合成は、一般に困難である。最近我々は、ホスホリル置換したイナミン **1** と 2-ハロゲン化ビフェニルとの [4+2] 環化反応を用いて、位置選択的な多環式アミン合成法を開発した。

ホスホリルイナミン **1** の脱ホスホリル化、2-ブロモビフェニル(**2**)との菌頭カップリング、続く Friedel-Crafts 型渡環反応を連続的行ったところ、いずれの反応も速やかに進行し、多環式アミン **3** が得られた (route 1)。一方、パラジウム触媒による **1** と **2** との直截環化、続く脱ホスホリル化からは、アミノ基の置換異性体 **4** が選択的に得られた (route 2)。

