

ハロゲン化アリールとピバル酸の C-H 活性化効果を用いた Pd 触媒によるカルバゾール環化反応

(岡山理大理) ○岡本 大輝・若松 寛・山田 晴夫

Pd-Catalyzed Cyclization of Carbazole Using the C-H Activation Effect of Pivalic Acid and Aryl Halides (Department of Chemistry, Okayama University of Science) ○Daiki Okamoto, Kan Wakamatsu, Haruo Yamada

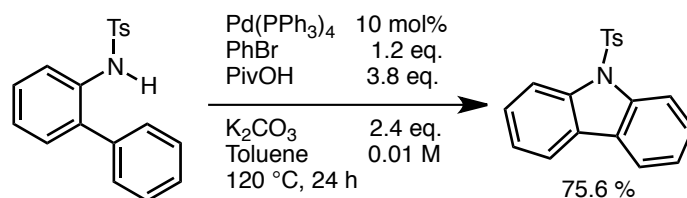
Carbazole is one of structural motifs for pharmaceuticals and organic EL materials. Synthesis of carbazole from 2-aminobiphenyl derivatives using Pd(II) catalyst has been reported. In that reaction, oxidants such as oxygen and Cu complexes are added to the system.

In this work, we changed the oxidant to aryl halides and investigated the effect of aryl halides on synthesis of corresponding carbazole from *N*-tosyl-2-aminobiphenyl under argon atmosphere. This reaction did not proceed by only addition of aryl halides, but with pivalic acid as an additive, carbazole was obtained in high yield. Pivalic acid is known to exchange a bromide coordinated to Pd(II) in the intermediate complex and to promote C-H activation. We found pivalic acid was also effective in this reaction. Additionally, we report the effect of bromobenzene derivatives and the one-pot carbazole synthesis by C-H activation with pivalic acid.

Keywords; *Palladium Catalyst; Carbazole; Onepot Synthesis; C-H Activation*

カルバゾールは医薬品や有機 EL 材料の構造モチーフの一つである。2 価 Pd 触媒を用いた 2-アミノビフェニル誘導体からの合成が報告されている¹⁾。この反応では酸素や Cu 錯体などの酸化剤を系中に添加し、触媒量で反応を進行させている。

今回、我々は酸化剤をハロゲン化アリールに変更し、ハロゲン化アリールの酸化剤としての効果を調べるため、アルゴン条件下で *N*-トシル-2-アミノビフェニルからのカルバゾールの合成を検討した。ハロゲン化アリールのみを添加しても反応がほとんど進行しなかったが、ピバル酸を添加することで収率良くカルバゾールが得られた。ピバル酸は、2 価 Pd 中間体に配位したブロミド配位子と交換反応を起こして C-H 活性化を促進することが知られている²⁾。この反応に対してもピバル酸は有効だった。さらに置換基を導入したブロモベンゼン誘導体の効果や、ピバル酸の C-H 活性化効果を利用したワンポットカルバゾール合成の結果を報告する。



1) W. C. P. Tsang, R. H. Munday, G. Brasche, N. Zheng, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 7603.

2) M. Lafrance, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16496.