ロジウム触媒を用いる N-アシルカルバゾール類の直接的 C-H アルケニル化反応

(阪市大院理¹・神戸大院農²)○田中 陸人¹・落合 紫帆¹・酒井 明日実¹・臼杵 克之助¹・姜 法雄²・品田 哲郎¹・佐藤 哲也¹

Rhodium(III)-Catalyzed Direct C-H Alkenylation of N-Acyl Carbazoles (¹Graduate School of Science, Osaka City University, ²Graduate School of Aguricultural Science, Kobe University) ORikuto Tanaka¹, Shiho Ochiai¹, Asumi Sakai¹, Yoshinosuke Usuki¹, Bubwoong Kang², Tetsuro Shinada¹, Tetsuya Satoh¹

Carbazoles have attracted much attention in a wide range of fields including pharmaceutical and organic materials sciences because of their unique biological and optical properties. In particular, carbazole skeletons possessing carbon chains at C1 and/or C8 position can be seen in various bioactive carbazole alkaloids. Therefore, their synthesis methods have been developed. Based on such background, several examples for catalytic C1 and/or C8 alkenylation of carbazoles with a directing group on their nitrogen atom have been reported. However, a strongly coordinating directing a group such as 2-pyridylsulfonyl is usually required. We have found that a more easily attach-/detach-able acyl directing group brings about regioselective alkenylation on a carbazole ring under rhodium(III) catalysis. Depending on conditions, mono- and dialkenylated carbazoles can be prepared selectively.

Keywords: Direct Alkenylation; Rhodium; Carbazole; C-H Activation; Directing Group

カルバゾール類は、ユニークな生物学的および光学的特性を有することから、製薬や有機材料を含む幅広い分野において注目を集めている。特に、C1 位や C8 位に炭素鎖を有するカルバゾール骨格は、様々な生物活性を示すカルバゾールアルカロイド中に見られることから、その簡便な合成法の開発が活発な研究対象となっている。そのような背景のもと最近、N 上に配向基を有するカルバゾールの 1 位および 8 位の触媒的直接アルケニル化がいくつか報告されているが、通常 2-ピリジルスルホニル基等の強力な配向基を導入する必要があった 1)。

我々は、ロジウム触媒存在下、導入や除去が容易である N-アシル基を配向基として利用することで、カルバゾールの直接アルケニル化が、1 位および 8 位で選択的に起こることを見出した。また、触媒及び反応条件を適切に設定することで、モノアルケニル化体およびジアルケニル化体を作り分けることに成功したので併せて発表する。

1) B. Urones, R. Gómez Arrayás, J. C. Carretero, Org. Lett. 2013, 15, 1120-1123.