

硫黄配向基を用いたロジウム触媒によるナフタレン類の位置選択的 direct アミド化反応

(阪大院工¹・阪大 OTRI²)

○奥 陸人¹・Chandrababunaidu Kona²・西井 祐二¹・三浦 雅博²

Rhodium-Catalyzed Site-Selective Direct Amidation of Naphthalenes Using Sulfur Directing Group (¹*Graduate School of Engineering, Osaka University*, ²*ICS-OTRI, Osaka University*)

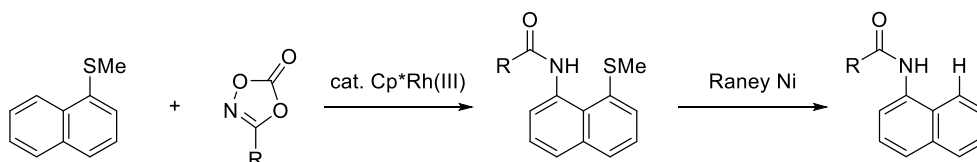
○Rikuto Oku¹, Chandrababunaidu Kona², Yuji Nishii¹, Masahiro Miura²

Naphthalene has been a pivotal building block for the elaboration of complex polycyclic architectures. The substitution pattern of naphthalene is a key element for the development of functional molecules involving medicines, optoelectronic materials, etc. Accordingly, the site-selective functionalization of naphthalene platform has attracted much research interest. Our group developed *peri*-selective direct functionalization of naphthalene derivatives using sulfur directing groups. Based on this concept, we herein report a rhodium-catalyzed *peri*-selective direct amidation of naphthalenes using dioxazolones. The sulfur directing group could be reductively removed upon treatment with Raney Ni.

Keywords: Rhodium Catalysts, C-H Activation

ナフタレンは最も単純な多環式芳香族分子であり、さまざまな機能性分子の構成要素として重要な化合物である。また、多置換ナフタレンは医薬分子にも数多く存在し、それらの誘導体を合成する上では、ナフタレンの位置選択的な化学修飾が重要となる。1 位置換ナフタレンに対して官能基を導入する手法としては、4 位、5 位に対する求電子置換反応や、1 位置換基を配向基として用いた 2 位の炭素-水素結合活性化反応が一般的であるが、8 位に対して位置選択的に官能基を導入するには、他の位置との競合を避けるような設計が必要となる。

当研究室では、硫黄配向基を利用することでナフタレンのペリ位選択的炭素-水素結合活性化が可能であることを見出している¹⁾。本研究では **Cp**Rh*** 触媒を用いて 1 位に硫黄配向基を有するナフタレンに対してジオキサゾロン類を作用させることにより、ペリ位選択的なアミド化反応を達成した。また、反応後 **Raney Ni** で処理することにより、硫黄配向基を還元的に除去することが可能であった²⁾。



1) (a) M. Shigeno, Y. Nishii, T. Satoh, M. Miura, *Asian J. Org. Chem.* **2018**, 7, 1334.

(b) S. Moon, Y. Nishii, M. Miura, *Org. Lett.* **2019**, 21, 233.

2) C. N. Kona, R. Oku, Y. Nishii, M. Miura, *Synthesis* **2021**, 53, 3126.