Ru 錯体触媒によるアリールアゾール類とアリールピリジン類のオルト位選択的 C-H/C-H クロスカップリング反応

(東北大院工 1 ・東北大環保セ 2) 〇園田雄大 1 ・笹本洋己 1 ・佐藤均 1 ・田中信也 1,2 ・大井秀一 1,2

Ruthenium-Catalyzed *ortho*-Selective C–H/C–H Cross-Coupling Reactions between Arylazoles and Arylpyridines (¹*Graduate School of Engineering, Tohoku University,* ²*Environment Conservation Research Institute, Tohoku University*) O Yuta Sonoda, ¹ Hiromi Sasamoto, ¹ Hitoshi Sato, ¹ Shinya Tanaka, ^{1,2} Shuichi Oi^{1,2}

The biaryl skeleton is one of the most common structures found in pharmaceuticals and functional materials. Especially, the transition-metal-catalyzed C–H functionalization reaction using directing groups is most efficient because it does not require leaving groups. We have reported ruthenium-catalyzed homo-coupling reaction of aryloxazolines and arylazoles. In this study, we developed Ru-catalyzed cross coupling reaction of aromatic compounds having two directing groups with different bulkiness such as azole and pyridine.

2-(2'-Methylphenyl)oxazoline was reacted with 3-methyl-2-phenylpyridine in the presence of triphenylphosphine, potassium carbonate and methallyl acetate in mesitylene at 160 °C using $[RuCl_2(cod)]_2$ as a catalyst to give the corresponding cross-coupling product in 80%.

Keywords: Arylazole; Arylpyridine; Ruthenium; Cross-Coupling

ビアリール骨格は、医薬品や機能性材料においてよく見られる構造であるため、その合成手法が長年研究されている. なかでも、遷移金属錯体触媒を用いた芳香族 C-H 結合の活性化を伴うカップリング反応は、脱離基の導入が不要である点から効率的である. 当研究室では、これまでにルテニウムを触媒としたアリールオキサゾリンやアリールアゾール類のホモカップリングを報告している 1). 本研究ではこの手法を展開し、かさ高さの異なるアゾール類とピリジン類を配向基とする、芳香族化合物のカップリング反応の開発に取り組んだ.

[RuCl₂(cod)]₂を触媒とし、トリフェニルホスフィン、炭酸カリウムおよびメタリルアセテート存在下、2-(2'-メチルフェニル)オキサゾリンと 3-メチル-2-フェニルピリジンをメシチレン中で反応させると、対応するクロスカップリング体が 80%で得られた。また、本反応はオキサゾールやチアゾール、ピラゾールなど、幅広いアゾール類に適用でき、それぞれ良好な収率でクロスカップリング体が得られた。

1) Oi, S.; Sato, H.; Sugawara, S.; Inoue, Y. Org. Lett. 2008, 10, 1823–1826.