

# 27PA-am009S

ベンゾチアゾール誘導体を原料とした2-アリールチオアニリン誘導体への銅触媒の変換反応

○松尾 知寛<sup>1</sup>, 市川 智大<sup>1</sup>, 澤間 善成<sup>1</sup>, 佐治木 弘尚<sup>1</sup> (岐阜薬大)

【目的】2-アリールチオアニリンは、医薬品を始めとする機能性物質の重要な基本骨格であり、2-アミノチオフェノール類を出発原料とした C-S カップリングによる合成例が報告されている。しかしアミノチオフェノール類は毒性、腐食性、刺激性が強く、容易に空気酸化されるなど取り扱いに注意を要する。また、ベンゾチアゾールと芳香族ヨウ素化合物の銅触媒を使用した、チアゾール環の開裂に続く C-S カップリング反応により 2-アリールチオアニリンを合成する方法も報告されているが<sup>1)</sup>、ヨウ化アリールに適用が限定されていた。当研究室では、分子内にアミン残基を持つイオン交換樹脂を担体とした金属触媒の場合には、担体のアミノ基と金属の相互作用により特異的な触媒活性が発現することを見出している<sup>2)</sup>。今回、イミノジ酢酸やポリアミンをポリマーバックボーンに導入したキレート樹脂(CR, 三菱ケミカル)を担体とした不均一系銅触媒(Cu@CR)が、芳香族臭素化合物とベンゾチアゾールのカップリング反応を効率良く触媒することを見出した。

【方法・結果】5% Cu@CR11 を触媒として、リチウム *tert*-ブトキシド存在下、ベンゾチアゾールと 4'-プロモアセトフェノンを 50%イソプロパノール水溶液中、90 °C で攪拌したところ、目的とするクロスカップリング体が 65%の収率で得られた。本触媒の使用により芳香族ヨウ素化合物との反応も効率良く進行するが芳香族臭素化合物は芳香族ヨウ化物より安価であるため、実用的適用も期待がされる。

<sup>1)</sup> W. Han et al. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 6856.

<sup>2)</sup> *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 2269; *Tetrahedron* **2015**, 71, 6499.

