

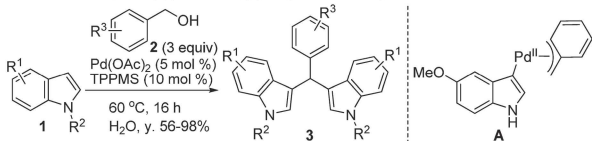
# 30K-am19

水中での Pd 触媒を用いた炭素 - 水素結合活性化：インドールとベンジルアルコールからの bis(indolyl)methanes の合成

○氷川 英正<sup>1</sup>, 横山 祐作<sup>1</sup>(<sup>1</sup>東邦大薬)

【目的】一般的にベンジルアルコールは反応性が低く、Pd(0)への酸化的付加は起こりにくい。しかし、我々はベンジルアルコールの水酸基を水和により活性化することで、 $\eta^3$ -ベンジルパラジウム錯体を経由した様々な求核剤へのベンジル化反応を達成した。さらに、本錯体がベンジル位の炭素-水素結合を連続して活性化するという興味深い現象を見出している (*Org. Lett.*, 2011, *J. Org. Chem.*, 2012)。今回、インドールに対する  $\eta^3$ -ベンジルパラジウム錯体の新たな反応性を見出す。

【方法・結果】5-メトキシインドール (**1a**)、酢酸パラジウム (5 mol %)、水溶性ホスフィンリガンド TPPMS (10 mol %)、ベンジルアルコール (**2a**) (3 当量) 及び水を 60 °C、16 時間加熱したところ、bis(indolyl)methane (**3a**) を収率 81% で与えた。また、同様な条件で、重水中、60 °C、30 分後、原料である 5-メトキシインドール **1a** の 3 位が 99% 以上 D 化されることから、本反応は  $\eta^3$ -ベンジルパラジウム錯体による炭素-水素結合活性化が進行し、中間体 **A** を経由していると推察した。有機溶媒中では進行せず水が必須であることから、水の特性を利用した  $\eta^3$ -ベンジルパラジウム錯体による新規な反応である。



Hikawa H.; Yokoyama Y. *RSC Adv.* **2012**, *in press*.