

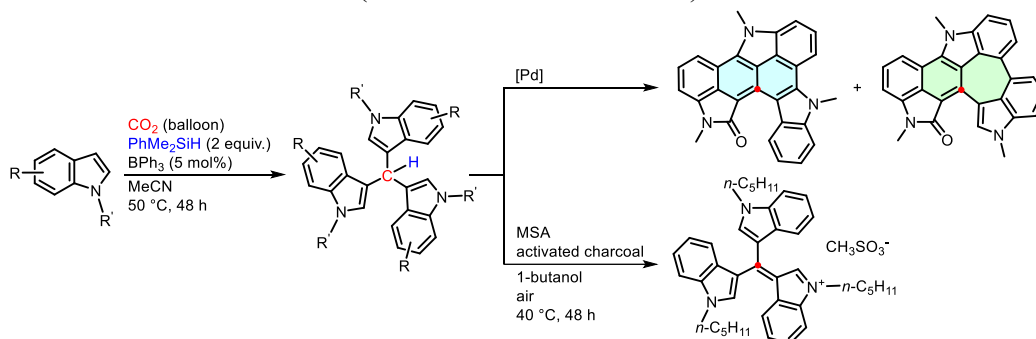
インドール、CO₂、ジメチルフェニルシランを用いたトリス(インドリル)メタンの合成と π 拡張化合物への変換

(岡大院自然) Sha Li・○西原 蒼・保井伶斗・前田千尋・高石和人・依馬 正
 Synthesis of Tris(indolyl)methanes from Indole, CO₂, and Dimethylphenylsilane and Transformation into π -Expanded Compounds (*Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University*) Sha Li, ○So Saibara, Reito Yasui, Chihiro Maeda, Kazuto Takaishi, Tadashi Ema

The synthesis of value-added compounds with CO₂ is important from the viewpoint of carbon recycle.¹⁾ Tris(indolyl)methane derivatives exhibit various biological activities, but no synthetic method using CO₂ as the carbon source has been reported. We will report that 1-methylindoles reacted with CO₂ and PhMe₂SiH in the presence of BPh₃ to afford tris(indolyl)methanes and that two novel π -expanded compounds were obtained by the palladium-catalyzed reactions of tris(4-bromo-1-methylindol-3-yl)methane. The palladium-catalyzed reaction proceeded via Wacker-type oxidation, dehydrogenation, direct C–H arylation, and debromination (left). Another palladium-catalyzed reaction proceeded via homocoupling instead of debromination (right). Tris(1-pentylindol-3-yl)methylum salt, a potential antitumor agent, was synthesized by oxidation with MSA.

Keywords : carbon dioxide; hydrosilylation; indole

CO₂ を C₁ 炭素源として高付加価値化合物を合成する手法の開発は、カーボンリサイクルの観点で重要である。¹⁾ トリス(インドリル)メタン誘導体は生物活性を示すことが知られているが、CO₂ を C₁ 炭素源とする合成例はない。我々は、BPh₃ 触媒存在下 PhMe₂SiH による CO₂ のヒドロシリル化を経由し、1-メチルインドールがトリス(1-メチル-3-インドリル)メタンへ変換することを見出した。さらに、トリス(4-ブロモ-1-メチル-3-インドリル)メタンを用いてパラジウム触媒反応を行うと、二種類の新規 π 拡張化合物が得られた。一つは Wacker 型酸化、脱水素化、直接的 C–H アリール化反応と脱臭素化を伴って進行し (左)、もう一方は脱臭素化の代わりにホモカップリングを伴って進行した (右) と考えられる。これらの化合物は蛍光を示した。一方、トリス(1-ペンチル-3-インドリル)メタンをメタンスルホン酸 (MSA) で酸化することで抗がん剤候補であるトリス(1-ペンチル-3-インドリル)メチリウム塩を得た。



1) Li, S.; Nakahara, S.; Adachi, T.; Murata, T.; Takaishi, K.; Ema, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 14935.