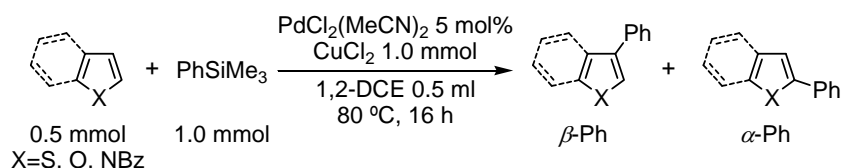


パラジウム(II)触媒によるアリールトリメチルシランを用いた
ヘテロアレン類の直接的 C-H 結合アリール化反応

○船木憲治・佐藤徹雄・大井秀一（東北大院工）

有機金属試薬の一つである有機ケイ素試薬は檜山カップリング反応に用いられ、環境に優しく毒性の低い試薬として注目されている。ケイ素試薬の使用には主にフッ素添加剤による活性化およびケイ素上の置換基にアルコキシ基やハロゲン等を有する試薬を用いることがほとんどで、トリアルキルシラン類はその反応性の低さから用いられることが無かった。しかし、我々は近年、触媒に塩化パラジウム(II)、酸化剤に塩化銅(II)を用いることでトランスメタル化に対して不活性であると言われているアリールトリメチルシランをカップリングパートナーとする芳香族化合物の直接的 C-H 結合アリール化反応を見出している。そこで今回、チオフェン、フラン、インドールといった種々ヘテロアレンのアリール化反応に関して検討したので報告する。

反応はヘテロアレン 0.5 mmol、フェニルトリメチルシラン 1.0 mmol を、PdCl₂(MeCN)₂ 5 mol%、CuCl₂ 1.0 mmol 存在下、1,2-DCE 中、80 °C、16 時間行った。



種々ヘテロアレンの検討結果を Table 1 に示す。ベンゾチオフェンとの反応ではβ位フェニル化というこれまでにほとんど報告例の無い位置選択性で進行することが確認された。チオフェンおよび種々置換チオフェンにおいても同様に高いβ位選択性でフェニル化が進行し、中程度から良い収率で生成物が得られた(entries 2-8)。しかし、2-メトキシチオフェンとの反応では生成物は得られず、基質も消失していた(entry 9)。チオフェン類以外のヘテロアレンとして 2,3-ベンゾフランを用いて行ったところ、まずα位フェニル化が進行し、続いてβ位でのフェニル化も僅かに進行した(entry 10)。インドールの場合、N上の置換基にH、Me、Boc基を持つものでは生成物は全く得られなかったが(entries 11-13)、ベンズイル基(Bz)を持つ場合にα位フェニル化が高収率で進行した(entry 14)。

Table 1. Direct C-H bond arylation of heteroarenes.

entry	product	yield, % (β:α-Ph)
1		87 ^a (93:7)
2		24 ^a (95:5)
		20 ^a
3		R = 2-Me : 64 (97:3)
4		3-Me : 58 (99:1)
5		2-Et : 66 (96:4)
6		2-Ph : 73 (79:21)
7		2-Cl : 48 (>99:1)
8		2-Br : 41 (>99:1)
9		2-OMe : 0
10		70
		10
11		R = H : 0
12		Me : 0
13		Boc : 0
14		Bz : 81

^a GC yield.