

## 安息香酸エステル類とベンジルアルコール類との脱炭酸クロスカップリング反応

(九大院理) ○浦越 諒・桑野 良一

Decarboxylative Cross-Coupling Reaction between Benzoates and Benzyl Alcohols  
(Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyushu University) ○Ryo Urakoshi,  
Kuвано Ryoichi

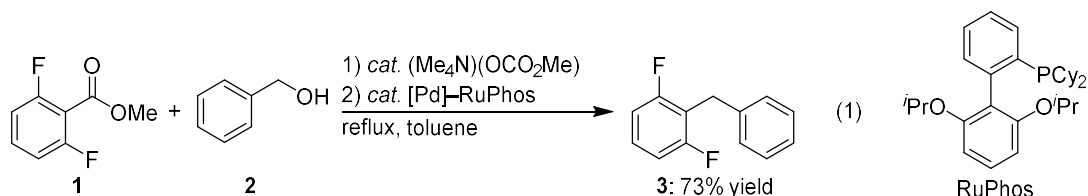
Reactions between carboxylic acids or esters and alcohols commonly yield the corresponding esters through esterification or ester exchange reaction. Meanwhile, we have reported the palladium-catalyzed decarboxylation of benzyl 2,6-difluorobenzoates to form diarylmethane products, previously. Herein, we have successfully developed the decarboxylative cross-coupling reaction between benzoates and benzyl alcohols to provide the diarylmethanes.

First, the reaction between benzoate **1** and benzyl alcohol **2** was attempted in the presence of the palladium catalyst and  $(\text{Me}_4\text{N})(\text{OCO}_2\text{Me})$ , which works as a catalyst for ester exchange reaction. However, no formation of the desired diarylmethane **3** was observed in the reaction mixture. The product **3** was successfully obtained in good yield by carrying out the ester exchange reaction between **1** and **2** prior to the palladium-catalyzed decarboxylation of the resulting benzyl benzoate intermediate.

**Keywords** : Palladium; Cross-Coupling Reaction; Benzoate; Benzyl Alcohol; Decarboxylation

通常、カルボン酸あるいはエステルとアルコールを反応させるとエステル化あるいはエステル交換がおり、新たなエステルが生成する。一方、当研究室では2,6位にフッ素原子をもつ安息香酸ベンジルをPd触媒存在下で加熱すると脱炭酸がおり、ジアリールメタンが生成することを見出している<sup>1</sup>。今回、安息香酸メチルとベンジルアルコールを $(\text{Me}_4\text{N})(\text{OCO}_2\text{Me})$ 触媒およびPd触媒存在下で反応させたところ、ジアリールメタンが生成することを見出したので報告する。

2,6-ジフルオロ安息香酸あるいはそのメチルエステル **1** とベンジルアルコール **2** との混合物をエステル化やエステル交換に有用な様々な触媒とパラジウム触媒の存在下で加熱したが、目的のジアリールメタン **3** の生成は確認されなかった。そこで、石原らによって開発された $(\text{Me}_4\text{N})(\text{OCO}_2\text{Me})$ 触媒<sup>2</sup>を用いて **1** と **2** との間でエステル交換させた後、その反応溶液を $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ とRuPhosから調製される触媒溶液に加えて還流したところ、目的とする **2** を単離収率73%で得ることに成功した(式1)。



1) Y. Makida, Y. Matsumoto, R. Kuwano, *Synlett* **2017**, 28, 2573–2576.

2) M. Hatano, Y. Tabata, Y. Yoshida, K. Toh, K. Yamashita, Y. Ogura, K. Ishihara, *Green Chem.* **2018**, 20, 1193–1198.