

## CO<sub>2</sub> ガス挿入を伴う単純アルケン類の光触媒的 3 成分アシルカルボキシル化反応の開発

(阪大院工<sup>1</sup>・JST さきがけ<sup>2</sup>) ○渡部 太登<sup>1</sup>・嵯峨 裕<sup>1</sup>・近藤 美欧<sup>1,2</sup>・正岡 重行<sup>1</sup>  
 Development of Photocatalytic 3-Component Acylcarboxylation of Alkenes via CO<sub>2</sub> Insertion  
 (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Osaka University, <sup>2</sup>JST PRESTO) ○Taito Watanabe,<sup>1</sup>  
 Yutaka Saga,<sup>1</sup> Mio Kondo,<sup>1,2</sup> Shigeyuki Masaoka<sup>1</sup>

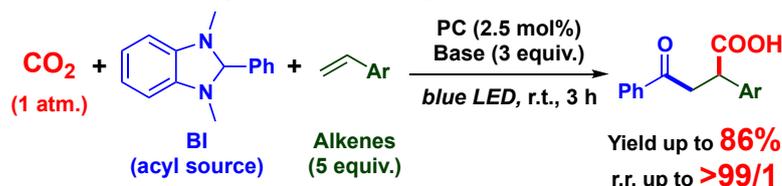
$\gamma$ -Keto acids are important structural motifs found in many natural products and pharmaceuticals. Among the established synthetic methods for  $\gamma$ -keto acids, the method using alkenes as starting materials is highly attractive in terms of environmentally-friendship and feasible derivatizations. Despite the fact, however, the previously reported methods using alkenes as starting materials require multistep synthetic process, and there have been no reports for one-step synthesis of  $\gamma$ -keto acids from alkenes.

Recently, we have developed an unprecedented methodology using benzimidazolines (BIs) as new acyl donors for photocatalytic hydroacylation of unactivated alkenes. We anticipated that the introduction of CO<sub>2</sub> into the resulting ketone structures would afford the  $\gamma$ -keto acids. After the extensive investigations, we achieved the first one-pot synthesis of  $\gamma$ -keto acids via 3-component acylcarboxylation of alkenes under 1 atm CO<sub>2</sub> atmosphere. The details will be given in the presentation.

**Keywords :**  $\gamma$ -Keto Acids, Photoredox Catalyst, CO<sub>2</sub>, Styrene, Visible Light

1,4-ジカルボニル骨格を有する  $\gamma$ -ケト酸は、多くの生理活性化合物、医薬品に見られる重要な骨格である。 $\gamma$ -ケト酸の合成手法はいくつか報告例<sup>1)</sup>があるが、その中でも環境調和性及び多様な誘導化が可能な観点から、豊富で安価なアルケン類を出発原料とした  $\gamma$ -ケト酸合成が非常に魅力的である。しかしながら、既存の合成手法では、多段階の合成経路が必要であり、アルケン類を出発原料とした  $\gamma$ -ケト酸の 1 段階合成を達成した例は存在しない。

最近我々は、従来犠牲還元剤としての使用に限定されていたベンゾイミダゾール (BI) 類が、アシル源として機能することを初めて見出し、不活性アルケン類の光化学的ヒドロアシル化反応を達成した<sup>2)</sup>。我々は、ここで構築したケトン骨格に系中で更に CO<sub>2</sub> ガスを挿入できれば、 $\gamma$ -ケト酸骨格をアルケン類から 1 段階で合成しようと考えた。種々検討の結果、2.5 mol% の光触媒、塩基、及び BI 存在下、1 気圧の CO<sub>2</sub> 雰囲気下において、アルケン類の 3 成分アシルカルボキシル化反応が進行し、 $\gamma$ -ケト酸骨格が 1 段階で得られた。また、これはアルケン類の 3 成分アシルカルボキシル化反応を達成した世界で初めての例である。当日は、反応検討及び基質一般性の詳細についても発表する。



1) Guo, F.; Clift, M. D.; Thomson, R. J. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 26, 4881-4896.

2) Saga, Y.; Nakayama, Y.; Kondo, M.; Masaoka, S. *manuscript in preparation*.