

## 可視光を用いた $\alpha$ -クロロカルボニル化合物とアリールボロン酸の 鈴木・宮浦クロスカップリング反応

(京大院工<sup>1</sup>・岡山大院自然<sup>2</sup>) ○奥 直樹<sup>1</sup>・三浦 智也<sup>2</sup>・村上 正浩<sup>1</sup>

Photo-Assisted Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction of  $\alpha$ -Chlorocarbonyl Compounds with Arylboronic Acids (<sup>1</sup>*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, <sup>2</sup>*Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University*) ○Naoki Oku,<sup>1</sup> Tomoya Miura,<sup>2</sup> Masahiro Murakami<sup>1</sup>

$\alpha$ -Arylacetic acid derivatives are important synthetic intermediates and are often observed in the core structures of naturally occurring alkaloids and non-steroidal anti-inflammatory drugs. One of the most straightforward approaches to synthesizing them is given by a transition metal-catalyzed cross-coupling reaction of  $\alpha$ -halocarbonyl compounds with aryl metal reagents.  $\alpha$ -Chlorocarbonyl compounds, which are inexpensive and readily available, are used in only a few cases, probably due to their low reactivity. We report here the cross-coupling reaction of  $\alpha$ -chlorocarbonyl compounds with arylboronic acids catalyzed by photo-excited palladium catalyst.

A mixture of ethyl chloroacetate and *p*-tolylboronic acid (1.5 equiv) was stirred at room temperature for 21 hours in the presence of  $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$  (5.0 mol %), DPEphos (10 mol %), and  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (2.0 equiv) under blue LEDs irradiation. The desired cross-coupling product was obtained in 87% isolated yield. The palladium catalyst was indispensable for the reaction, and the reaction scarcely occurred in the absence of light.

**Keywords :** *Palladium; Cross-Coupling; Visible Light-Driven Catalyst;  $\alpha$ -Arylacetic Acid Derivatives*

$\alpha$ -アリール酢酸誘導体は医薬品骨格にしばしば見られる重要な化合物である。遷移金属触媒を用いた  $\alpha$ -ハロカルボニル化合物とアリール金属化合物とのクロスカップリング反応は、これらを合成する極めて効率的な手法である。これまで  $\alpha$ -ハロカルボニル化合物として臭化物およびヨウ化物はよく用いられているが、塩化物は安価で入手容易であるにも関わらず、反応性が低いためあまり用いられてこなかった。我々は光励起されたパラジウム触媒を用いると室温で  $\alpha$ -クロロカルボニル化合物とアリールボロン酸とのクロスカップリング反応が進行することを見出したので報告する。

パラジウム触媒および塩基の存在下で、クロロ酢酸エチルと *p*-トリルボロン酸を青色 LED を照射し、室温で 21 時間攪拌すると、目的の  $\alpha$ -アリール酢酸誘導体が単離収率 87% で得られた。本反応はパラジウム触媒なしでは全く進行しないほか、光照射なしでは反応効率が著しく低下する。

