

## 電流 OFF/ON 制御に基づくパラジウム触媒によるワンポットクロスカップリング・C-H 臭素化反応

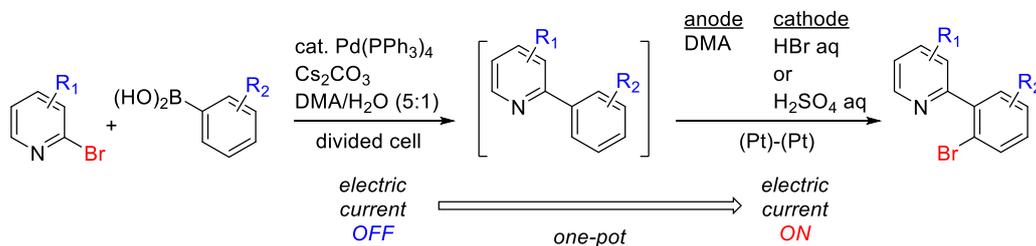
(慶大理工) ○廣田 大和・菊池 真緒・河内 卓彌・垣内 史敏

Palladium-Catalyzed One-Pot Cross-Coupling/C-H Bromination Based on OFF/ON Switching of Electric Current (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Yamato Hirota, Mao Kikuchi, Takuya Kochi, Fumitoshi Kakiuchi

Regioselective C-H functionalization of organic compounds by a combination with electro-oxidation and transition metal catalysis has attracted growing interest in synthetic organic chemistry, because it provides atomically efficient and environmentally benign methods. Our group has developed Pd-catalyzed electrochemical C-H halogenation and one-pot halogenation/cross-coupling by ON/OFF switching of electric current. Here we report synthesis of 2-(2-bromoaryl)pyridines from 2-bromopyridines by Pd-catalyzed one-pot cross-coupling/C-H bromination based on “OFF/ON” switching of electric current. It was also possible to use the bromine atom contained in the substrate as a bromine source for the C-H bromination to incorporate into the product.

**Keywords :** C-H Bond Cleavage; Halogenation; Anodic Oxidation; Palladium Catalyst; One-Pot Reaction

電解酸化と遷移金属触媒反応を組み合わせた、位置選択的な C-H 結合の官能基化反応は、原子効率が高い低環境負荷な手法であることから、合成化学上注目されている。当研究室では電解酸化を用いた Pd 触媒による C-H ハロゲン化反応<sup>1,2)</sup>、ならびに電流 ON/OFF 制御を用いたワンポットハロゲン化・クロスカップリング反応<sup>2)</sup>を開発している。今回我々は、電流“OFF/ON”制御に基づき Pd 触媒を用いたクロスカップリングに続いて電解 C-H 臭素化を行うことで、2-ブロモピリジン類からブロモアールピリジン類を合成した。原料の 2-ブロモピリジン類に含まれる臭素原子を臭素源として生成物に再び取り込むことも可能であった。



1) Kakiuchi, F.; Kochi, T.; Mutsutani, H.; Kobayashi, N.; Urano, S.; Sato, M.; Nishiyama, S.; Tanabe, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11310-11311.

2) Aiso, H.; Kochi, T.; Mutsutani, H.; Tanabe, T.; Nishiyama, S.; Kakiuchi, F. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7718-7724.