

トリアゾリウム環が置換したエステルの特異な反応性解明

(千葉工大工) ○佐久間 正彬・原口 亮介

Unveiling the Unique Reactivity of Carbonyl Groups Attached to Triazolium Rings (*Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology*) ○Masaaki Sakuma, Ryosuke Haraguchi

The reactivity of carbonyl group is well known to depend on the substituent on the carbonyl carbon. For example, aldehydes and ketones can react with sodium borohydride (NaBH_4), while esters are commonly reduced with lithium aluminum hydride (LiAlH_4). Reduction of esters with NaBH_4 has been reported in several cases, but most of these systems require high reaction temperature or metal salts as additives. Furthermore, it has been reported that the reaction proceeds under mild conditions when directing groups or electron-withdrawing groups are introduced at an appropriate position.

Our group recently developed triazolium-based halogen-bonding-donor catalysts. In the course of the study, we found that the methoxycarbonyl group bearing a triazolium ring reacted with various amines to give the corresponding amides without any catalysts at very low temperatures.

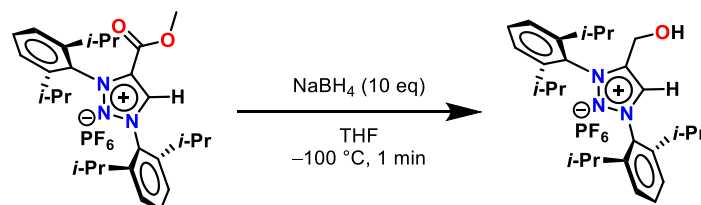
Herein, we found that the ester bearing a triazolium substituent at the carbonyl carbon smoothly underwent reduction with NaBH_4 in the absence of any additives at very low temperature. The reaction completed in a few minutes to afford the corresponding primary alcohols in high yields.

Keywords : Triazolium Rings; Esters; Reduction; Reactivity

カルボニル基の反応性がカルボニル炭素上の置換基によって大きく異なることは古くから知られている。例えば、アルデヒドやケトンでは水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) と反応できる一方、求電子性のより低いエステルは強力な還元剤であるリチウムアルミニウムヒドライド (LiAlH_4) によって還元するのが一般的である。 NaBH_4 を用いた還元反応は数例報告例があるものの、金属塩や高温条件を必要とする場合がほとんどである¹⁾。また、適切な位置に配向基または電子求引性置換基を導入することで、温和な条件下で反応が進行することが報告されている²⁾。

当研究室では、トリアゾリウム環を基盤とするハロゲン結合供与型触媒の開発を行っている。その研究過程で、トリアゾリウム環を有するメトキシカルボニル基が、無触媒、極低温下でアミンと反応し、対応するアミドを与えることを見いだしている。

今回、トリアゾリウム環を有するメトキシカルボニル基が極低温下 (-100°C)、短時間 (1 min) で NaBH_4 と反応し、対応する一級アルコールを高収率でを与えることを見いだした。



- 1) a) N. Boechat, J. C. S. da Costa, J. de Souza Mendonca, P. S. M. de Oliveira, M. V. N. De Souza, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6021. b) Y. Xu, Y. Wei, *Synth. Commun.* **2010**, *40*, 3423.
2) I. R. Corrêa, P. J. S. Moran, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14221.