

## イリジウム触媒による糖類を用いたメチルケトンの $\alpha$ -アルキル化反応

(阪市大院理<sup>1</sup>・株式会社ダイセル<sup>2</sup>) ○柘植 康希<sup>1</sup>・久保田 駿一<sup>1</sup>・坂本 佳那<sup>1</sup>・西村 貴洋<sup>1</sup>・北山 健司<sup>2</sup>

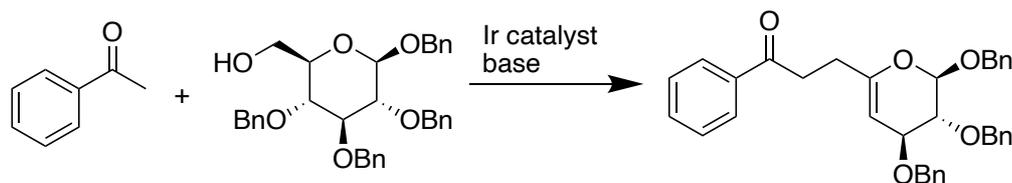
Iridium-Catalyzed  $\alpha$ -Alkylation of Methyl Ketones with Sugar Derivatives

(<sup>1</sup>Graduate School of Science, Osaka City University, <sup>2</sup>Research Center, Cellulose Marketing Acetyl BU Material SBU, Daicel Corporation) ○Kouki Tsuge,<sup>1</sup> Shunichi Kubota,<sup>1</sup> Kana Sakamoto,<sup>1</sup> Takahiro Nishimura,<sup>1</sup> Kenji Kitayama<sup>2</sup>

Transition-metal-catalyzed borrowing-hydrogen (BH) reaction, which involves transfer hydrogenation and some different bond formations, is one of the most useful reactions providing efficient ways for the synthesis of complicated molecules in a single step. The BH reaction using alcohols as alkylating reagents enables  $\alpha$ -alkylation of ketones via Aldol condensation. Here we report iridium-catalyzed  $\alpha$ -alkylation of methyl ketones with sugar derivatives. Treatment of acetophenone with a glucose derivative, whose *sec*-hydroxy groups were *O*-benzylated, in the presence of an iridium catalyst and a base gave the unsaturated sugar derivative.

**Keywords :** Iridium; Hydrogen Borrowing; Sugar; Ketone

遷移金属触媒を用いた Borrowing Hydrogen (BH) 反応は、移動水素化と1つ以上の中間反応を組み合わせによって複雑な分子を一挙に合成する強力な反応手法である<sup>1)</sup>。アルコールをアルキル化剤とする BH 反応は、アルドール縮合による炭素-炭素形成を伴うケトンの $\alpha$ 位アルキル化に用いられている<sup>2)</sup>。本研究では、糖質に含まれる第一級アルコールを利用したメチルケトンのアルキル化反応を検討した。いくつかの触媒を用いて第二級ヒドロキシ基をベンジル基で保護したグルコース誘導体とアセトフェノンの反応を検討したところ、イリジウム触媒と塩基存在下、アルキル化とベンジロキシ基の脱離を伴った反応が進行し、不飽和糖が得られることがわかった。



1) For a recent review, see: A. Corma, J. Navas, M. J. Sabater, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 1410.

2) For selected examples, see: (a) C. S. Cho, B. T. Kim, T.-J. Kim, S. C. Shim, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 9020. (b) K. Taguchi, H. Nakagawa, T. Hirabayashi, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 72.