アルデヒドとニトリルの還元的クロスカップリング反応

（金沢大院医薬保）○三井 惇央・長尾 一哲・大宮 寛久

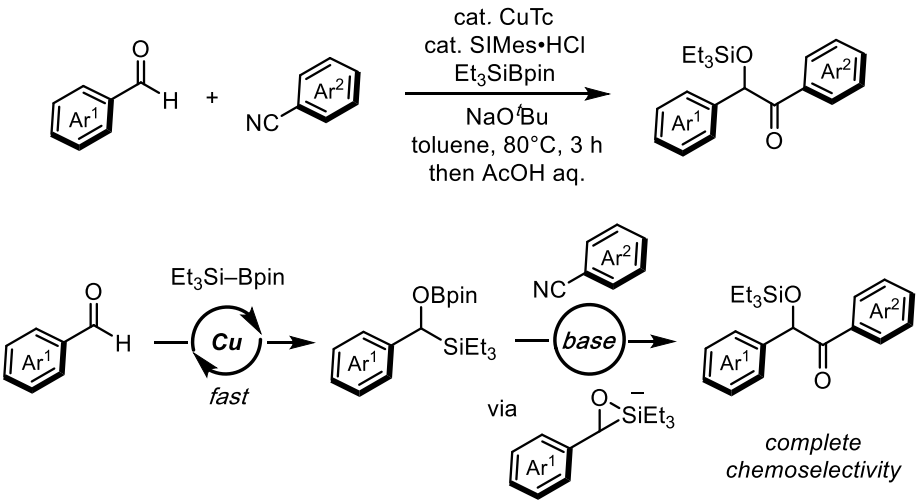
Catalytic Reductive Cross-Coupling between Aromatic Aldehydes and Arylnitriles (*Graduate School of Medical Sciences, Kanazawa University*) ○Atsuhisa Mitsui, Kazunori Nagao, Hirohisa Ohmiya

We report herein a reductive cross-coupling between aromatic aldehydes and arylnitriles using a copper catalyst and a silylboronate as reductant. This protocol opened unprecedented approach to chemoselective synthesis of α-hydroxy ketones by electrophile–electrophile cross-coupling.

Keywords: Copper, Cross-coupling, α-Hydroxy Ketone

α-ヒドロキシケトンは、医薬・農薬などに含まれる重要な骨格であり、1,2-アミノアルコールや多置換アゾールの合成中間体としても有用である。α-ヒドロキシケトンの直接的な合成法として、*N*-ヘテロ環カルベン触媒を利用したアルデヒドのベンゾイン縮合が挙げられる。しかし、異なる 2 種類のアルデヒド基質を用いた反応では、4 種類の異性体が生成する可能性があることから、化学選択性を制御する必要がある。これまでは、アルデヒドの当量制御や複雑な基質設計により、化学選択性の問題を解決してきた。

今回我々は、銅錯体触媒とシリルボランを用いた、アルデヒドとニトリルの還元的クロスカップリング反応により、α-ヒドロキシケトンの選択的合成に成功した [1]。本反応では、銅触媒によるアルデヒドへのシリルボランの付加が速やかに進行し、*O*-ボリル-α-シリルアルコールが中間体として得られることが、機構実験から示唆された。*O*-ボリル-α-シリルアルコール中間体は、化学量論量の塩基による脱ホウ素化を受け、三員環シリカートに変換される。三員環シリカートはニトリルに求核付加し、得られた付加体の加水分解により生成物が得られる。



1) Mitsui, A.; Nagao, K.; Ohmiya, H. *manuscript in preparation*.

© The Chemical Society of Japan