

## ヨウ化水素を用いた $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物の 選択的還元反応の反応機構

(千葉大院工<sup>1</sup>・合同資源<sup>2</sup>) ○丸本 颯人<sup>1</sup>・赤染 元浩<sup>1</sup>・海宝 龍夫<sup>2</sup>・松本 祥治<sup>1</sup>  
Reaction Mechanism of Chemoselective Reduction of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds  
by Using Hydrogen Iodide (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Chiba University; <sup>2</sup>Godo shigen  
Co., Ltd.) ○Hayato Marumoto,<sup>1</sup> Motohiro Akazome,<sup>1</sup> Tatsuo Kaiho,<sup>2</sup> Shoji Matsumoto<sup>1</sup>

We have reported the chemoselective reduction of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds with hydrogen iodide (HI). Michael-type addition of HI followed by reduction of C-I bond would be plausible reaction mechanism. We focused on the reaction mechanism on the reduction of C-I bond via either anionic or radical path. The reduction did not proceed in the case of **2a** which could not activate C-I bond by enol form. Focused on the substituent effect, the electron-withdrawing group such as CF<sub>3</sub> gave higher yield. It suggests the mechanism included in anionic species. However, the reduction of **2** was accelerated by CH<sub>3</sub> substituent which shows positive Hammett constant against radical path. From those results, we revealed that the reaction mechanisms (anionic and radical) would be included in the reduction of benzylic or allylic C-I bond.

**Keywords :**  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds; Hydrogen Iodide; Reduction; Anionic Path; Radical Path

我々は HI を用いた  $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物の選択的還元反応を報告している<sup>1)</sup>。本反応では HI のマイケル型付加と C-I 結合の還元により進行している。今回は反応機構に対する知見を得る検討を行った(**Figure 1**)。

エノール化できない **2a** の反応では還元反応が進行しなかった(**Scheme 1**)。これより、還元反応には C-I 結合がアリル位となり共鳴安定化が必要であることが分かった。また、カルボン誘導体の置換基効果を検討したところ、電子求引性基で高い反応性を示し、ベンジルアニオン生成による促進が示唆された(**Scheme 2**)。しかしながら、電子供与性基について、ヨウ素化体 **2** の反応を検討したところ、ベンジラジカル生成による促進を示唆する結果が得られた(**Scheme 3**)。

以上より、本反応では C-I 結合がベンジルまたはアリル位となる構造にて、アニオンまたはラジカルを経由した還元過程で進行することを明らかにした<sup>2)</sup>。

1) 丸本, 赤染, 大谷, 海宝, 松本, 第 22 回ヨウ素学会シンポジウム, P35 (2019).

2) Matsumoto, S.; Marumoto, H.; Akazome, M.; Otani, Y.; Kaiho, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in press (DOI:10.1246/bcsj.2020-0341).

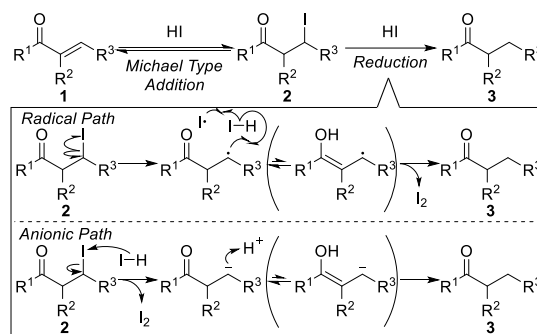


Figure 1. Proposed reaction mechanisms of reduction with HI.

