

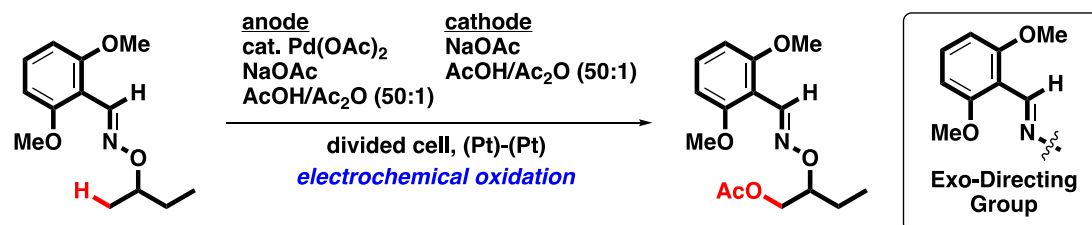
電解酸化を利用したパラジウム触媒によるエキソ型配向基をもつアルコール誘導体の脂肪族炭素-水素結合切断を経るアシロキシ化反応

(慶大理工) ○佐々木 歩・河内 卓彌・垣内 史敏

Palladium-Catalyzed Aliphatic C–H Acyloxylation of Alcohol Derivatives Bearing Exo-Directing Groups via Electrochemical Oxidation (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Ayumu Sasaki, Takuya Kochi, Fumitoshi Kakiuchi

Regioselective C–H functionalization of organic compounds possessing directing groups by a combination with electro-oxidation and transition metal catalysis has attracted growing interest because it enables oxidative conversion of unreactive C–H bonds without using stoichiometric amounts of oxidants. However, these reactions have mostly been applied to the functionalization of aromatic C–H bonds, and there have been only a limited number of examples of their application to aliphatic C–H bonds. Here we present β -selective acyloxylation of alcohol derivatives bearing exo-directing groups via electrochemical oxidation and cleavage of aliphatic C–H bond by Pd catalysts. The anodic oxidation of a benzaldoxime derivative, which was used as a substrate in the Pd-catalyzed β -acyloxylation using $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ by Dong and coworkers,¹⁾ in the presence of NaOAc and a catalytic amount of $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ using a divided cell provided the corresponding 1,2-diol derivative. **Keywords :** C–H Bond Cleavage; Acyloxylation; Anodic Oxidation; Palladium Catalyst; Alcohol Derivatives Bearing Exo-Directing Groups

電解酸化と遷移金属触媒反応を組み合わせた、配向基による位置選択的な炭素-水素結合の官能基化反応は、不活性な炭素-水素結合の酸化的な変換を化学量論量の酸化剤を用いずに達成できるために注目を集めている。しかし、これらの多くは芳香族炭素-水素結合の変換反応であり、脂肪族炭素-水素結合に適用した例は未だ限られている。今回我々は、電解酸化とパラジウム触媒による脂肪族炭素-水素結合の切断を組み合わせることで、エキソ型配向基をもつアルコール誘導体の β 位選択的なアシロキシ化反応が進行することを見出した。パラジウム触媒による $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ を酸化剤とする β -アセトキシ化¹⁾で利用されたベンズアルデヒドオキシム誘導体を基質とし、陽陰極分離型電解槽を用いて、酢酸/無水酢酸混合溶媒中、 NaOAc と触媒量の $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 存在下で陽極酸化反応を行ったところ、目的の 1,2-ジオール誘導体を得られた。



1) Ren, Z.; Mo, F.; Dong, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16991–16994.