

銀触媒による 1,1-(ビスヒドロキシメチル)基のケトンへの酸化的変換反応

(東医大化¹・東理大理²) ○石川 慎吾¹・平野 翔平²・秋津 貴城²・普神 敬悟¹
Oxidative Transformation of 1,1-(Bishydroxymethyl) Groups to Ketones Catalyzed by Silver Salts

(¹Department of Chemistry, Tokyo Medical University, ²Faculty of Science, Tokyo University of Science) ○Shingo Ishikawa,¹ Shohei Hirano,² Takashiro Akitsu,² Keigo Fugami¹

The malonic ester synthesis has been used for the development of various carbon skeleton-building reactions because of the facile substitutions into the activated methylene moiety. Furthermore, the ester as the activating group can be converted into α -substituted ester by hydrolysis and decarboxylation, allowing further transformation. It has also been reported that the ester of the activating group can be converted from diester to ketone. However, it has not been a standard method because it requires a stoichiometric amount of lead or electronic instruments for the reaction. In this study, we report on the development of a method for converting malonate esters to ketones with less heavy metal waste and without the use of special equipment.

Treatment of diol **2** derived from malonate ester **1** with silver nitrate (5 mol%), TPMA (5 mol%), and Na₂S₂O₈ (4-7 equiv) in a 1:1 mixture of CHCl₃/H₂O at room temperature provided desired ketone **3** in good yield.

Keywords : Silver; Catalyst; Oxidative Transformation; malonate; alcohol

マロン酸エステル合成法は、活性なメチレン部位にアルキル基などの置換基導入が容易にできることから、これまでにさまざまな炭素骨格構築反応の開発に利用されている。置換基導入に利用した活性化基のエステルは、加水分解反応と脱炭酸によって α -置換エステルに誘導でき、さらなる骨格変換が可能となる。活性化基のエステルはこの他に、ジエステルからケトンへ変換できることも報告されている。しかしながら、化学両論量の鉛のような重金属、あるいは電気化学的手法が必要となるために一般的な合成法には至っていない。そこで本研究では、重金属廃棄物の少なく、かつ特別な装置などを利用しない、マロン酸エステルからケトンへ変換する方法を開発したので報告する。

マロン酸エステルの活性メチレンをアルキル化したエステル **1** を還元して得られるジオール **2** に対して、触媒として硝酸銀(5 mol%)、配位子として TPMA(5 mol%)、酸化剤として Na₂S₂O₈(4-7 equiv)を CHCl₃/H₂O の 1:1 混合溶媒中室温下で反応させると、目的とするケトン **3** を良好な収率で得ることができた。

