

アルコールからアルケンへのエピメリ化フリーな一工程変換法

(中大理工) ○水上大地・中川颯人・吉村 惇・不動和樹・不破春彦

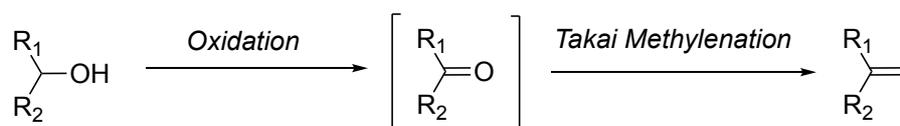
Epimerization-free Tandem Synthesis of Terminal Alkenes from Primary and Secondary Alcohols (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Chuo University*) ○ Daichi Mizukami, Hayato Nakagawa, Atsushi Yoshimura, Kazuki Fudo, Haruhiko Fuwa

Multistep processes to perform oxidation followed by olefination reactions are important transformations often employed in organic synthesis. We report on a new method for tandem oxidation/methylenation of primary and secondary alcohols for the synthesis of terminal and 1,1'-disubstituted olefins without isolation of intermediate carbonyl compounds. Our method should be useful for methylenation of unstable and/or highly epimerizable carbonyl intermediates in good to excellent yields.

Keywords : Oxidation; Methylenation; Tandem reaction; Takai reaction; Epimerization-free

アルコールからアルケンへの変換は有機合成化学においてよく用いられる重要な手法である。最近その一工程変換法が興味を持たれているが、例として Ley らは、第一級および第二級アルコールから TPAP/NMO 酸化と Wittig 反応を用いてカルボニル中間体を単離せずに末端および一置換アルケンへ変換できることを報告した¹。しかし本法は、塩基性に弱いカルボニル中間体を経由するケースで低収率となることがある²。

我々は今回、DMP 酸化あるいは Swern 酸化と非塩基性条件である高井反応³を組み合わせたタンデム合成法を開発した。本手法によって、第一級および第二級アルコールからカルボニル中間体を単離することなく、末端アルケンへ高収率で変換することに成功した。本手法は広い基質適用範囲を示すこと、試薬が安価であること、容易な実験手順であることなど、優れた利点を持つ。さらに DMP 酸化を用いた場合、 α -アミノ酸由来の光学活性なアミノアルコールを、対応するアルケンへ高い光学純度を保持したまま変換することも可能である。



1) R. N. MacCoss, E. P. Balskus, S. V. Ley, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 7779. 2) S. Kato, D. Mizukami, T. Sugai, M. Tsuda, H. Fuwa, *Chem. Sci.* **2021**, 2, 872. 3) K. Takai, Y. Hotta, K. Oshima, H. Nazaki, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2417.