

ルテニウム触媒を用いたアリルアルコール類のレドックス異性化反応

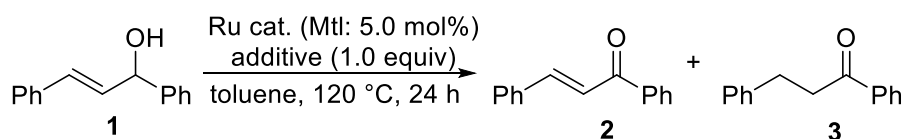
(武蔵野大薬¹・武蔵野大薬学研究所²) ○末木 俊輔^{1,2}・萩原 映美¹・北村 優大¹・穴田 仁洋^{1,2}

Ruthenium-Catalyzed Redox Isomerization of Allylic Alcohols (¹*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Musashino University*, ²*Research Institute of Pharmaceutical Sciences, Musashino University*) ○Shunsuke Sueki,^{1,2} Emi Hagihara,¹ Yudai Kitamura,¹ Masahiro Anada^{1,2}

Recently we have developed ruthenium-catalyzed dehydrogenation of alcohols using carbodiimide as a hydrogen acceptor. In the course of the study, we also found that the redox isomerization of allylic alcohols also takes place to give saturated ketone **3** with α,β -unsaturated ketone **2**, which is provided by the ruthenium-catalyzed dehydrogenation of alcohols, under the reaction conditions. After optimization of the reaction conditions, ruthenium hydride complex catalyzes the redox isomerization of allylic alcohols without addition of any hydrogen acceptors. The reaction of allylic alcohols **1** gives corresponding saturated ketones **3** in moderate to good yields with good chemoselectivity, and also exhibits wide substrate scope.

Keywords : Ruthenium; Oxidation; Redox Isomerization; Allylic Alcohol

当研究室では最近、二価のルテニウム触媒存在下、第2級アルコールに対しカルボジイミドを作用させると脱水素型酸化反応が進行し、対応するケトンが収率良く得られることを見出している¹⁾。ごく最近、本反応にアリルアルコール **1** を適用すると α,β -不飽和ケトン **2** とともにレドックス異性化反応による飽和ケトン **3** も得られることが分かった。そこで反応条件を種々検討したところ、ルテニウムヒドリド錯体を触媒とすることで、レドックス異性化反応が収率良く進行することを見出し、またカルボジイミドのような水素受容体を必要としないことも分かった。本発表では本反応の詳細な反応条件検討とその基質一般性について紹介する。



Ru cat. (mol%)	additive (equiv)	Yield [%] ^a	
		2	3
[RuCl ₂ (<i>p</i> -cymene)] ₂ (2.5)	DIC (1.0)	34	57
RuH ₂ (CO)(PPh ₃) ₃ (2.5)	none	3	93

^a NMR yield.

1) Sueki, S.; Matsuyama, M.; Watanabe, A.; Kanemaki, A.; Katakawa, K.; Anada, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 4878.