

Borrowing Hydrogen 方法論に基づくグリセロール誘導体をアルキル化剤とする C-C 結合形成反応

(同志社大生命) ○赤井 晴葵・中村 祐士・大江 洋平・太田 哲男

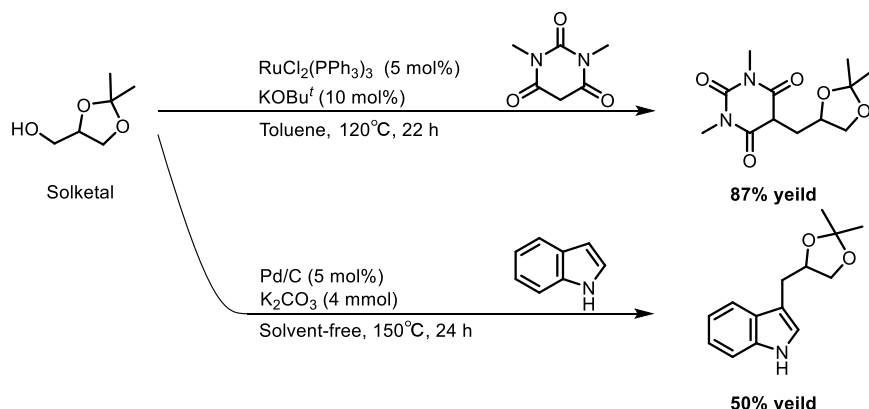
C-C Bond Forming Reaction Using Glycerol Derivatives as Alkylating Agents Based on Borrowing Hydrogen Methodology (*Department of Biomedical Information, Faculty of Life and Medical Sciences, Doshisha University*) ○Haruki Akai, Yushi Nakamura, Yohei Oe, Tetsuo Ohta

In this study, we report here a C-C bond formation reaction of the carbon nucleophiles with solketal, which is a protected form of glycerol, based on the "Borrowing Hydrogen" methodology. In the presence of $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ catalyst, the reaction of 1,3-dimethylbarbituric acid with solketal afforded the desired alkylated product in up to 87% yield. Pd/C-catalyzed C3-selective alkylation of indole with solketal gave the corresponding product in 50% yield.

Keywords : Borrowing Hydrogen, Alkylation, Glycerol, Ruthenium, C-C Bond Formation

現在、バイオ燃料を得る際に副生されるグリセロールを有効に利用する手法の開発が世界的に求められている。中でも、化学的アプローチからグリセロールおよびその誘導体を有用な物質へと変換する手法の開発は盛んに行われている。グリセロールおよびその誘導体のアルコールとしての性質に着目し、それらをアルキル化剤とする "Borrowing Hydrogen" 方法論に基づいた求核剤のアルキル化が報告されているものの、炭素求核剤を利用した C-C 結合形成反応の報告例は未だに少ない。

本研究では、"Borrowing Hydrogen" 方法論に基づいた、グリセロールのアセタール保護体の一つであるソルケタル等を用いた炭素求核剤のアルキル化による C-C 結合形成反応について検討した。様々な検討の結果、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 触媒存在下、1,3-ジメチルバルビツール酸とソルケタルとの反応では目的とするアルキル化体が 87% の収率で得られ、Pd/C 触媒存在下、インドールとの反応では C3 位が選択的にアルキル化された生成物が収率 50% で得られることを見出した。本会では、基質適用範囲等を始めとしたその詳細について報告する。



- 1) A. S. Stålsmeden, J. L. B. Vázquez, K. V. Weerdenburg, R. Rae, P. Norrby, N. Kann, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, 4, 5730-5736.