

## 新規ジヒドロピリジン系有機還元試薬の酸化還元特性と反応性

(阪大院理) ○衛藤元・平尾泰一・寺岡満・久保孝史

Redox Properties and Reactivity of Dihydropyridine-Based Organic Reducing Agents  
(Graduate School of Science, Osaka University) ○Hajime Eto, Yasukazu Hirao, Mitsuru Teraoka, Takashi Kubo

The Hantzsch ester is a metal-free and mild hydride reducing agent. However, the substituted ester group is unstable against acids, making it difficult to apply it to the reduction of carbonyls in the presence of strong acids. In order to overcome the difficulty, we developed a new dihydropyridine derivative **A** having a hydride moiety stabilized by bulky substituents. Dihydropyridine **A** was found to be applicable to reductions of imines and aldehydes with activation by strong Brønsted/Lewis acids. In particular, in combination with  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  as a strong Lewis acid, **A** reduced aromatic and aliphatic aldehydes efficiently. In addition, the produced cation **B** was recyclable after re-reduction. Moreover, ITC and CV measurements revealed that **A** had a high hydride donating ability. We will discuss the details of the properties of **A**, focusing on the reaction conditions and the range of substrate applications.

**Keywords** : heterocyclic compounds; Hantzsch Ester; Hydride reduction; organic reducing agent

Hantzsch Ester は、メタルフリーかつ温和なヒドリド源として有用である。しかし酸性条件下における安定性の欠如が問題となり、活性化に強い酸が必要となるカルボニル基への適用は難しい。本研究ではこの欠点を解消するべく、嵩高い置換基によってヒドリド部位を安定化した新たなジヒドロピリジン誘導体 **A** を設計・合成した。条件検討の結果、**A** は強いブレンステッド/ルイス酸との共存下でイミン、アルデヒド、および一部ケトンの還元が可能であることがわかった。特に一般的なルイス酸のひとつである  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  と組み合わせることで、芳香族アルデヒドおよび飽和アルデヒドを効率よく還元できた。また、生成するカチオン **B** は再還元することによって再利用が可能であった。加えて、ITC 測定と CV 測定により、**A** が高いヒドリド供与能を有することを明らかにした。本発表では、化合物 **A** の物性と反応条件の検討、基質適用範囲についてその詳細を報告する。

