

・ NHC 触媒による脂肪族アルデヒドと芳香族アシラルの交差ベンゾイン反応

(上智大理工) ○Cai Zhaoyu・小野寺 航・鈴木 由美子

NHC-catalyzed cross-benzoin condensation of aliphatic aldehydes and aromatic acylals

(*Fac. Sci. Technol, Sophia Univ.*) ○Zhaoyu Cai, Kou Onodera, Yumiko Suzuki

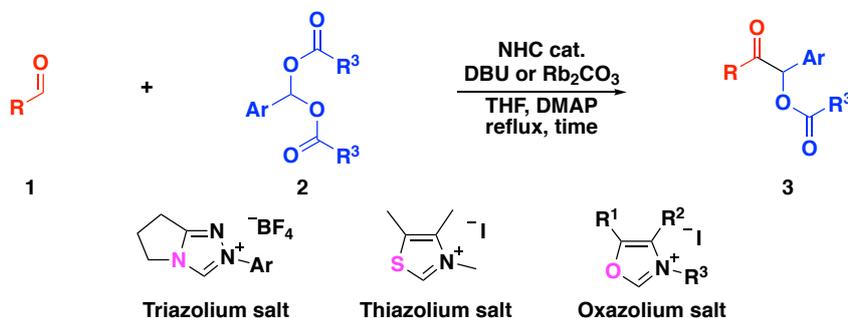
We have previously developed a cross-benzoin condensation between aliphatic aldehydes **1** and aromatic acylals **2** to afford α -acetyloxy ketones **3**. However, branched aliphatic aldehydes were not applicable to the reaction. The substituents/fused ring on the adjacent nitrogen atoms of the carbene center were thought to hinder the formation or the reaction of the Breslow intermediates. To verify our hypothesis, less bulky thiazole- and oxazole-based carbenes were utilized in this work.

The use of acylals bearing different acyl groups instead of acetyl groups was also examined to find out the optimal substrate structure for the reaction.

Keywords: *N*-heterocyclic carbene, Aldehyde, Acylal, Cross-benzoin

我々の研究室では、アシラル **2** をアルデヒド等価体として用いた、 α -アセチルオキシケトン **3** を生成する交差ベンゾイン縮合反応を開発した¹⁾。しかし、縮合トリアゾリウム塩由来の NHC を用いる既報の方法では、もう一方の基質として α 位や β 位に分岐を持つ脂肪族アルデヒドは適用できない。これは、カルベン中心に隣接した 2 つの窒素原子上の置換基（縮合環）が Breslow 中間体の形成を妨げるためと推測した。隣接置換基数が少なく、嵩高さが抑えられたチアゾール由来のカルベンを用いると、目的の生成物が得られた。さらに、より反応性が高いとされる²⁾、オキサゾリウム塩も触媒前駆体として用いた。

一方、様々なアシル基を持つアシラルを本反応に利用し、反応性の違いを確認し、基質適用範囲の拡大を試みた。



1) K. Onodera, R. Takashima, Y. Suzuki, *Org. Lett.* **2021**, 23, 11, 4197-4202,

2) V. K. R. Garapati, M. Gravel, *Org. Lett.* **2018**, 20, 6372-6375.