

一級アルコールのワンポット O₂ 酸化-HWE 反応による(*E*)- α,β -不飽和エステル合成

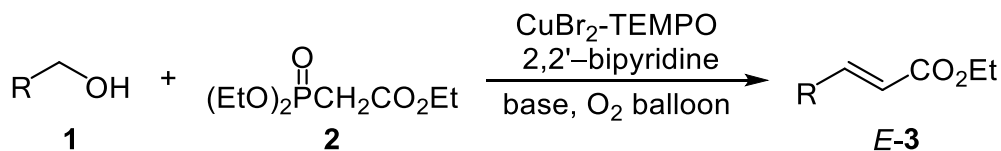
(岐阜大学) ○磯村 わかな・安藤 香織

One-pot O₂-oxidation and HWE reaction of primary alcohols for the synthesis of (*E*)- α,β -unsaturated esters (*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○Wakana Isomura, Kaori Ando

In the synthesis of α,β -unsaturated esters by oxidation and olefination of alcohols, yield can be low due to the instability and volatility of the aldehyde obtained by oxidation. By performing the two reactions in one pot, it is expected that the yield will be improved and experimental procedure will be simplified. Numerous one-pot syntheses using combinations of various oxidants and the Wittig reaction have been reported. In this study, we developed a one-pot reaction in combination with the HWE reaction using O₂ as an oxidant in consideration of the environment. By using CuBr₂-TEMPO-2,2'-bipyridine¹⁾ as oxidation catalysts, a primary alcohol **1**, **2**, and base were stirred in CH₃CN under an oxygen atmosphere. The reaction gave (*E*)- α,β -unsaturated esters from aromatic alcohols in high yields (85-99%) and high selectivity (95-99%). Aliphatic alcohols also gave (*E*)- α,β -unsaturated esters in moderate yields but with high *E*-selectivity of 97-98%.

Keywords : HWE reaction; (*E*)- α,β -unsaturated esters; one-pot O₂ oxidation-HWE reaction

アルコールの酸化とオレフィン化により α,β -不飽和エステルを合成する際、酸化で得られるアルデヒドの不安定性や揮発性のために低収率となることがある。そこで、2つの反応をワンポットで行うことで収率の改善と実験操作の簡素化が期待できる。これまで多くの酸化剤と Wittig 反応の組み合わせによるワンポット合成が報告されてきたが、本研究では環境を配慮し O₂ を酸化剤として HWE 反応との組み合わせによるワンポット反応を行った。O₂ 酸化の方法としては、Sheldon らの CuBr₂-TEMPO-2,2'-bipyridine 触媒¹⁾を用い CH₃CN 中 O₂ 下、第一級アルコール **1** と **2** の反応を塩基存在下行った。その結果、R が芳香環のアルコールからは 85-99%の高収率、95-99%の高選択性で(*E*)- α,β -不飽和エステルが得られた。脂肪族アルコールからも、中程度の収率ではあるが 97-98%の高い *E*-選択性で得られている。



1) Sheldon, R. A. et al., *Chem. Commun.* **2003**, 19, 2414