

第一級アルコールのワンポット O₂ 酸化-HWE 反応による(Z)- α,β -不飽和エステルの合成

(岐阜大工) ○安藤香織、鷹羽千花、児玉将大

One-pot O₂-oxidation and the Horner-Wadsworth-Emmons reaction of primary alcohols for the synthesis of (Z)- α,β -unsaturated esters (*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○Kaori Ando, Chika Takaba, Masahiro Kodama

α,β -Unsaturated esters are usually synthesized by olefination of aldehydes. It is efficient if aldehyde synthesis by oxidation of alcohols and olefination can be performed in one pot. Although one-pot oxidation-olefination reactions that combine many oxidizing agents and the Wittig reaction have been developed, all of them are (E)- α,β -unsaturated esters synthesis. In this study, we developed a one-pot synthesis of (Z)- α,β -unsaturated esters **3** in combination with TEMPO-‘Cu’-(2,2’-bipyridine) catalyzed O₂ oxidation of primary alcohols **1** and Z-selective HWE reaction using **2**. It was found that when the reaction was carried out at room temperature, **3** was obtained in 79-100% yield with a selectivity of Z:E = 88:12 to 96:4. The selectivity was improved to Z:E = 91:9 to 99:1 by a stepwise method of adding a THF solution of **2** and base at -78 °C after oxidation at room temperature. We succeeded in obtaining (Z)- α,β -unsaturated esters **3** in high yields with high selectivity even from alcohols that are sensitive to acidic conditions.

Keywords : one-pot reaction; (Z)- α,β -unsaturated esters; Horner-Wadsworth-Emmons reaction; stereoselective synthesis

α,β -不飽和エステルは通常アルデヒドのオレフィン化で合成されるが、アルコールの酸化によるアルデヒドの合成とオレフィン化をワンポットで行うことができれば効率的である。これまで多くの酸化剤と Wittig 反応を組み合わせたワンポット酸化-オレフィン化反応が開発されているが、全て(E)- α,β -不飽和エステルの合成である。本研究では環境に配慮し O₂ を酸化剤として用い、Z-選択的 HWE 試薬 **2** との組み合わせによる(Z)- α,β -不飽和エステルのワンポット合成の開発を行った。O₂ 酸化の方法としては TEMPO-CuBr₂-2,2-bipyridine 触媒を用い CH₃CN 中 O₂ 下、種々の第一級アルコール **1** と Z-選択的 HWE 試薬 **2**、塩基を加えて攪拌して行った。室温で反応を行うと(Z)- α,β -不飽和エステル **3** が 79-100%収率、Z:E=88:12~96:4 の選択性で得られることが分かった。Z-選択的 HWE 反応は低温で選択性が向上するため、室温で酸化を行った後、-78 度に冷却後 **2** の THF 溶液と塩基を加える stepwise 法を用いた所、選択性は Z:E=91:9~99:1 に改善できた。酸性条件に弱いアルコールからも高収率、高選択的に(Z)- α,β -不飽和エステルを得ることに成功した。

