

イミダゾ[1,5-a]ピリジンカルベン触媒を用いるアルデヒドの酸化 的エステル化

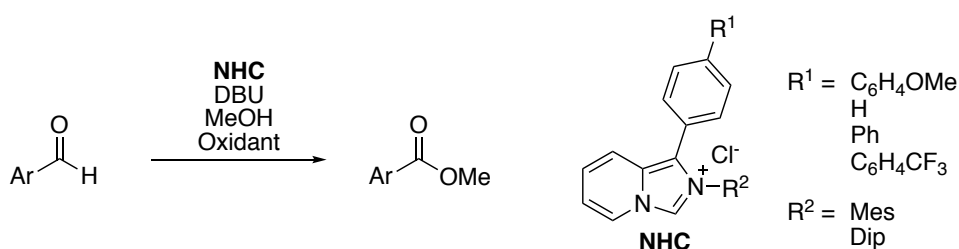
(岐阜大工) ○遠藤功基・芝原文利・村井利昭

Oxidative Esterification of Aldehyde Catalyzed by Imidazo[1,5-a]pyridine Carbene (*Graduate School of Engineering, Gifu University*) ○Koki Endo, Shibahara Fumitoshi, Toshiaki Murai

Recently, we found that imidazo[1,5-a]pyridine-derived carbenes (IPCs) have high π -accepting character, which is usually canceled with the stabilization strategy of NHC, as well as high σ -donating character. Organocatalysis, which undergoes via Breslow intermediate, is one of the important usages of NHC. The reaction mainly uses triazole as electron deficient NHC. Herein we prepared a series of 1-substituted IPCs to control the electric properties of carbene carbon and application of them to oxidative esterification of aldehydes. IPC derivatives bearing electron-withdrawing groups showed high efficiency for this reaction, and the reaction of electron deficient aldehydes proceeded faster than that of electron rich ones.

Keywords : Organocatalyst; NHC; Oxidative Esterification

最近われわれは、イミダゾ[1,5-a]ピリジンカルベン(IPC)が、通常の N-ヘテロ環カルベン(NHC)では安定化戦略のために失われてしまう π -アクセプター性を持つことを明らかにした¹⁾。NHC の利用法の 1 つに Breslow 中間体を経る有機触媒反応が挙げられるが、この反応ではトリアゾールなどの電子不足型の NHC が利用されている。本研究では 1 位に導入した置換基によってアクセプター性を制御した IPC を合成し、アクセプター性を活かした反応として NHC とアルデヒドの反応によって生成する Breslow 中間体を経る、酸化的なアルデヒドのエステル化に適用した。この反応では、電子求引性置換基を導入した IPC を用いた触媒がより高い活性を示した。またより高い電子求引性置換基をもつアルデヒドほど収率が向上する結果が得られた。



1) Koto, Y.; Shibahara, F.; Murai, T. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 1810..