

ケテンシリルアセタールの酸化的活性化によるアルケンを用いたエステルの α -アルキル化反応の開発

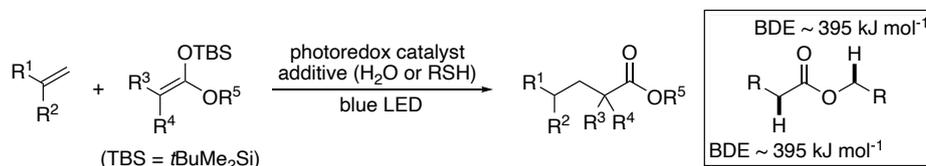
(東大院理) ○小笠原 由紘・平田 翼・山下 恭弘・小林 修

Development of α -Alkylation Reactions of Esters with Alkenes via Photo-induced Activation of Their Ketene Silyl Acetals (School of Science, The Univ. of Tokyo)
○Yoshihiro OGASAWARA, Tsubasa HIRATA, Yasuhiro YAMASHITA, Shū KOBAYASHI

Recently, our group reported α -alkylation reactions of ketones via formation of α -carbonyl radicals, which are generated by photo-induced activation of the corresponding silyl enol ethers.¹ Herein, we describe α -alkylation reactions of esters with alkenes based on the photo-induced activation. Under visible light irradiation, the reactions proceeded smoothly in the presence of a photoredox catalyst and a tiny amount of water or a thiol. Although esters possess inherent weaker C–H bonds at α -position of their alkoxy moiety, this approach is a novel methodology for selective formation of α -carbonyl radicals of esters.² The key to success of the reactions is precise control of additives to suppress competing decomposition of ketene silyl acetals.

Keywords: Photoredox Catalyst; Alkylation; Ketene Silyl Acetals; Alkenes; Visible Light

ごく最近演者らは、シリルエノールエーテルの一電子酸化により生じた α -カルボニルラジカルにアルケンを作用させることで、対応するケトンの α -アルキル化反応が円滑に進行することを報告している¹。これに基づき、光酸化還元触媒存在下で可視光を照射することにより、エステル由来のエノラート等価体であるケテンシリルアセタールが同様の酸化的活性化を経て、対応するアルキル化されたエステルが良好な収率で得られることを見出した。本触媒系における光酸化還元触媒によるラジカルを中間体とするアプローチは、エステルの同一分子内により弱い C–H 結合が内在するのにもかかわらず、位置選択的に α -カルボニルラジカルを発生させることができる新規手法である²。競合するケテンシリルアセタールの分解を抑制するために添加剤の量を精密に制御することで、大幅な収率の向上が見られた。本発表では、検討結果の詳細についても報告する。



1) Kobayashi, S. *et al. Org. Lett.* **2021**, *23*, 5693-5697.

2) (a) Luo, Y.-R. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*; CRC Press: Boca Raton. (b) C.-F. Yao *et al. Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3685-3687.