触媒量の電気によって進行する 1,2-不飽和アルデヒドの多官能基 化

(岡山大院自然¹) ○上野 七穂¹・藤井 麻由¹・佐藤 英祐¹・菅 誠治¹

Multifunctionalization of 1,2-Unsaturated Aldehyde Promoted by Catalytic Cathodic Reduction (¹Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University) ONanaho Ueno¹, Mayu Fujii¹, Eisuke Sato¹, Seiji Suga¹

We have previously developed the electrochemical cyanosilylation of aldehydes promoted by catalytic cathodic reduction. During the examination of the substrate scope, we could not confirm the reproducibility of cyanosilylation when 1,2-unsaturated aldehyde was used as a starting material. The isomerization of cyanohydrin trimethylsilyl ether, which gave silyl enol ether, seems to reduce reproducibility. Taking advantage of it, we hypothesize that the silyl enol ether could be captured by electrophiles and nucleophiles to afford functionalized carboxylic acid derivatives. Herein, we will report that the sequential electrochemical cyanosilylation and isomerization proceeds by catalytic cathodic reduction, and the following reaction of electrophiles and nucleophiles with the silyl enol ether in one-pot. The transformation was also applied to the electrochemical flow system.

Keywords: electrochemical synthesis, 1,2-unsaturated aldehyde, trimethylsilyl cyanide, silyl enol ether, isomerization

我々は、ベンズアルデヒドと TMSCN の混合物に対し陰極還元を行うと、シアノシリル化反応が進行することを報告した¹。本反応における基質適用範囲の調査の中で1,2-不飽和アルデヒドを出発物質に用いると、シアノシリル化反応の収率が低下するとともに、再現性が担保できなかった。この原因として、二重結合の異性化によるシリルエノールエーテルの生成が考えられた²。

我々は、1,2-不飽和アルデヒドの陰極還元により生成したシリルエノールエーテルに求電子剤や求核剤を作用させることで、連続的な官能基変換が可能であると考えた。 実際にシンナムアルデヒドと TMSCN の混合物に対して触媒量の電気量で陰極還元を行った後、求電子剤と求核剤を連続的に作用させたところ対応するカルボン酸誘導体が得られた。本年会では、この連続的な官能基変換の詳細に加えて、フロー合成についても紹介する。

- 1) Sato, E.; Fujii, M.; Tanaka, H.; Mitsudo, K.; Kondo, M.; Takizawa, S.; Sasai, H.; Washio, T.; Ishikawa, K.; Suga, S. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 16035–16044.
- 2) Kawabata, H.; Hayashi, M. Tetrahedron Lett. 2002, 43, 5645–5647.