

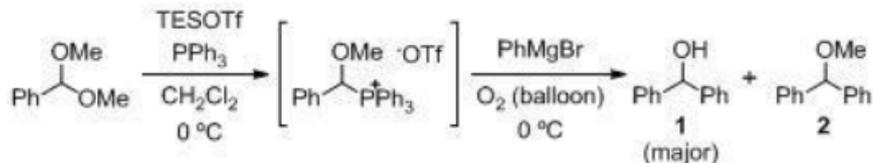
# 30F-am02

*O,P*-アセタール型ホスホニウム塩と Grignard 反応剤の奇妙な反応

○後藤 章広<sup>1</sup>, 大竹 和樹<sup>1</sup>, 久保 大空<sup>1</sup>, 澤間 善成<sup>1</sup>, 前川 智弘<sup>1</sup>, 藤岡 弘道<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>阪大院薬)

【目的】 *O,P*-アセタールは従来 Wittig 反応などに用いられてきたが、我々は最近、アセタール類に  $P(o\text{-tol})_3$  を作用させて生成する *O,P*-アセタール型ホスホニウム塩が、種々の求核種 ( $H_2O$ 、 $CN^-$ 、Grignard 反応剤など) と求核置換反応を起こすことを見出した。<sup>1)</sup> 一方、本置換反応の検討過程において  $PPh_3$  由来のホスホニウム塩に対し Grignard 反応剤を作用させたところ、置換反応が進行しさらにアセタール由来の  $OMe$  が  $OH$  になったアルコール体が得られる、といった奇妙な反応が進行することがわかった。今回、この奇妙な反応について検討を行った。

【方法・結果】 ベンズアルデヒドジメチルアセタールと  $PPh_3$  から生じるホスホニウム塩に対し、窒素雰囲気下、室温で  $PhMgBr$  を反応させたところ、主生成物は置換反応が進行した **2** ではなくアルコール体 **1** であった。また、本反応を  $0^\circ C$  で行うことで **1** のみが見られたものの、結果にばらつきが見られた。さらに反応を精査すると、反応系中に含まれる微量の酸素分子が影響していることが示唆された。そこで本反応を酸素雰囲気下で行ったところ、高収率で **1** が得られた。本反応は脂肪族のアセタールでも同様に進行する。現在、反応機構の解明に向けたさらなる検討を行っている。



1) *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3976.