

系中発生型 HX を用いた位置および立体選択的な 1-(1-halovinyl)-1*H*-indoles の合成

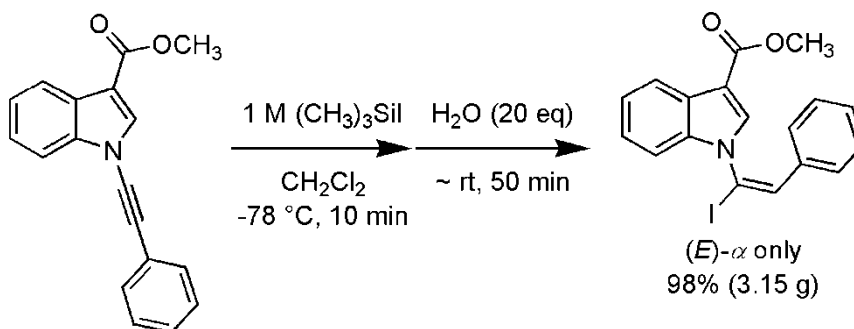
物質化学科 岩澤研究室 井手 将貴

1. 緒言

エナミド構造は有機合成化学において価値の高い官能基である¹。天然物の部分構造としてもよく見られるし、近年では立体選択的な炭素-炭素結合や炭素-窒素結合形成を行う新しいタイプの求核剤として利用する例も報告されている²。エナミドのビニル位にハロゲンをもつ「ハロエナミド」は、合成化学的な視点に立つと、エナミドそのものよりも一層反応性の高い化学構造となり、複雑な分子を作る際に大変役に立つ出発原料や反応中間体になり得ると期待される。しかしながら、ハロエナミドの効率的合成は未だ困難な課題として残されている。これは、位置および立体選択的なヒドロハロゲン化が難しいからである³。今回我々はこの問題に取り組んだ。

2. 実験と結果

ハロトリメチルシランを用いて反応系中で発生させた HX を 1-ethynyl-1*H*-indoles に付加させたところ、1-(1-halovinyl)-1*H*-indoles をほとんど完璧な立体選択性を持って合成できることを見出した。本法は汎用条件下でも効果的な立体制御能を示し、基質一般性も高く、グラムスケールで実施しても短時間のうちに反応が完結する。(Scheme 1)⁴。



Scheme 1. Regio- and stereoselective hydroiodation.

References.

1. For example, see: Sun, C.; Camp, J. E.; Weinreb, S. M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1779-1781 and references therein.
2. Matsubara, R.; Kobayashi, S. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 292.
3. (a) Mulder, J. A.; Kurtz, K. C. M.; Hsung, R. P.; Coverdale, H.; Frederick, M. O.; Shen, L.; Zifcick, C. A. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1547-1550. (b) Jouvin, K.; Coste, A.; Bayle, A.; Legrand, F.; Karthikeyan, G.; Tadiparthi, K.; Evano, G. *Organometallics* **2012**, *31*, 7933-7947.
4. Sato, A. H.; Ohashi, K.; Ito, K.; Iwasawa, T. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 2878-2881.