

α -ビニル位を窒素とハロゲンで置換されたエテン、共役ジエンおよび 共役エニンの簡便合成法開発

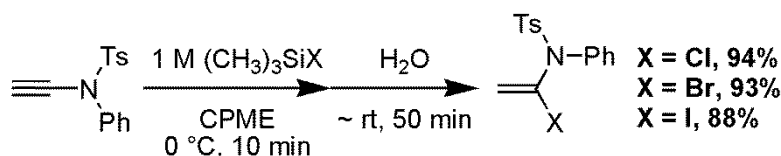
物質化学科 岩澤研究室 大橋 和弘

1. 緒言

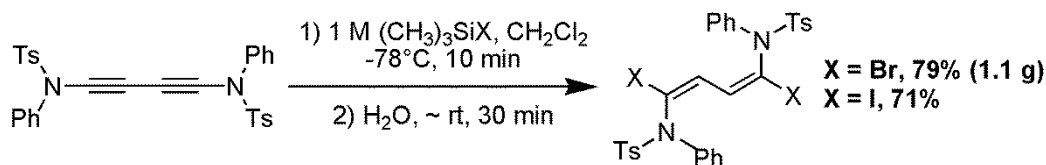
エナミドは有機合成化学において基本的な官能基である¹。天然物の部分構造としても見られ、近年では立体選択的な炭素-炭素結合や炭素-窒素結合形成を行う新しいタイプの求核剤として利用する例も報告されている²。特に、エナミドのビニル位にハロゲンを有する「ハロエナミド」は、複雑な分子を作る際に大変役に立つ出発原料や反応中間体になり得ると期待される。しかしながら、ハロエナミドの効率合成は未だ困難な課題として残されている³。

2. 実験と結果

今回我々はこの問題に取り組み、 α -ハロエナミド構造をエキソメチレン (**Scheme 1**)、共役-ジエン (**Scheme 2**) に持つ化合物の効率合成に成功した⁴。この合成は、ハロトリメチルシランの塩化メチレン溶液 (1 M) と水から系中で発生させたハロゲン化水素 (*in situ* HX) を用いて達成された⁵。



Scheme 1. Synthesis of 1-haloethenamides.



Scheme 2. Synthesis of (1*E*, 3*E*)-1,4-dihalobuta-1,3-diene-1,4-diamide derivatives.

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. Ohashi, K.; Mihara, S.; Sato, A. H.; Ide, M.; Iwasawa, T. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 632-635.
5. (a) Sato, A. H.; Mihara, S.; Iwasawa, T. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 3585-3589. (b) Sato, A. H.; Ohashi, K.; Iwasawa, T. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 1309-1311.