

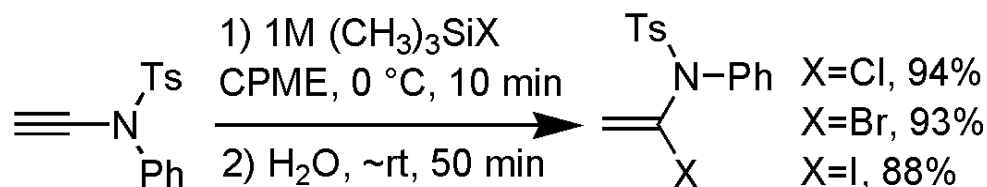
位置及び立体選択的なヒドロハロゲン化 反応を用いた 1-ハロエテンアミドの簡便 合成法開発

(龍大院理工) 大橋和弘・○井手将貴・岩澤哲郎

Synthesis of 1-haloethenamides from ynamide through halotorimethylsilane-mediated hydrohalogenation (Ryukoku Univ.) OHASHI, Kazuhiro; ○IDE Masataka; IWASAWA, Tetsuo
Abstract : Vinyl halides are clearly important structure in organic synthesis. The weakly bonded halogens are highly reactive and incredibly useful toward construction of complex molecules. From the synthetic point of view, haloenamides in *exo*-methylene fashion can be especially useful for synthesizing nitrogen-containing complex molecules. Despite the intriguing utility of 1-haloethenamides, their synthetic availability still remains a challenge, because of the inherent difficulty in efficient hydrohalogenation of ynamides. Herein we report a facile synthesis of 1-haloethenamides from ynamides using *in situ* generated HX. The HX was generated from 1 M TMSX and water, and smoothly added to terminal alkynes of ynamides.

Keywords : 1-Haloethenamide; Hydrohalogenation; Ynamide; Vinyl halides; *Exo*-methylene

ビニルハロゲン化物は様々な官能基に変換できることから重要な構造である¹。特に、エキソメチレン構造を持つ 1-ハロエテンアミド体は価値が高い。しかしながら、イナミドのヒドロハロゲン化による 1-ハロエテンアミドの効率合成は未だ困難な課題である。これはイナミドの三重結合に対する位置および立体選択的なヒドロハロゲン化が難しいためである²。これに対して、今回我々は系中発生型ハロゲン化水素を用いて³、ビニル位に窒素とハロゲンが結合したエテンの効率合成に成功した (**Scheme 1**)⁴。



Scheme 1. Regio- and stereoselective hydrohalogenation of ynamides

References

1. Ruan, J.; Xiao, J. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 614-626; (b) Ma, D.; Cai, Q. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1450-1460; (c) Littke, A. F.; Dai, C.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020-4028.
2. (a) Arth, G. E.; Poos, G. I.; Lukes, R. M.; Robinson, F. M.; Johns, W. F.; Feurer, M.; Sarett, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1715-1722; (b) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.
3. 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; (c) Sato, A. H.; Ohashi, K.; Ito, K.; Iwasawa, T. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 2878-2882.
4. Ohashi, K.; Ide, M.; Mihara, S.; Iwasawa, T. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *55*, 632-635.