

四置換アルケン合成を指向した イナミドの位置及び立体選択的ヨードブロモ化

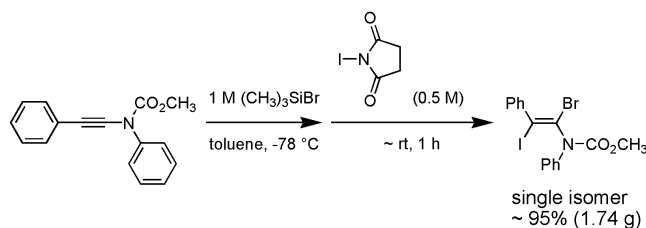
岩澤研究室 T100358 矢内悠太

1. 緒言

エナミドは有機合成化学において価値の高い単位構造である。なかでも、異なる二つのハロゲンをビシナル位に持つジハロエナミドは、含窒素型の複雑な分子を合成する上で大変機能的である。このビシナル型ジハロエナミドの最も簡便な合成法は、イナミドの直接的なヨードブロモ化である。しかしながら、このヨードブロモ化は異性体混合物が生じる問題を引き起こすため、難しい課題として知られる。¹

2. 実験と結果

これに対して、今回我々は「市販の臭化ヨウ素」及び「*in situ* 臭化ヨウ素」の二つの手法を用いて取り組み、ビシナル型ジハロエナミドの位置および立体選択的合成に成功した (Scheme 1)²。さまざまな官能基や骨格を持つ幅広いイナミド原料に対して、TMSBr と NIS を作用させると 90% を超える収率で単一異性体のエナミドが得られる。市販の IBr を用いた場合は、反応は進行するものの、我々が開発した *in situ* 法よりは収率や選択性が低くなる傾向が認められた。興味深いことに、Scheme 1 における TMSBr を TMSI に、NIS を NBS に変更してヨードブロモ化を行うと、収率は 60% 程度にまで落ちてしまう。このことから、ヨードニウムカチオンを経由した反応経路が示唆される。



Scheme 1. Regio- and stereoselective iodobromination of ynamides

References

- (a) Dehli, J. R.; Legros, J.; Bolm, C. *Chem. Commun.* **2005**, 973; (b) Whitesell, J. K.; Whitesell, M. A. *Synthesis* **1983**, 517; (c) Hickmott, P. W. *Tetrahedron* **1975**, 38, 1982; (d) Hickmott, P. W. *Tetrahedron* **1982**, 38, 3363; (e) Lenz, G. R. *Synthesis* **1978**, 489. (f) Flynn, A. B.; Oglivie, W. W. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4698-4745.
- Ide, M.; Yauchi, Y.; Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 3262-3267.