

## 位置及び立体選択的な四置換オレフィン合成を目指した臭素、塩素、ケイ素ビニルテンプレートの開発

(龍大院理工) ○井手 将貴・岩澤 哲郎

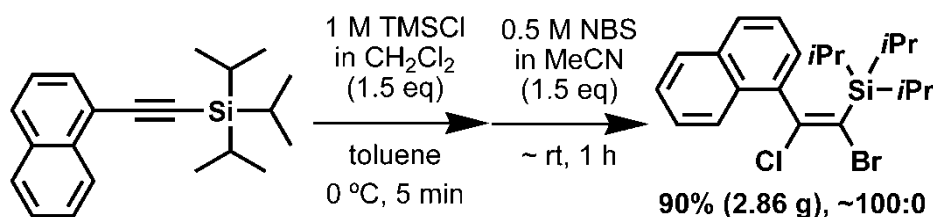
Regio- and Stereoselective Synthesis of Vicinal (*Z*)-Dihaloalkenyl Silanes from Silyl Ethynylarenes

(Ryukoku University) ○IDE, Masataka; IWASAWA, Tetsuo

Vinyl halides and vinyl silanes are clearly important building blocks in organic synthesis. Despite the intriguing utility of vicinal dihaloalkenyl silanes, their synthetic availability still remains a challenge, because of the inherent difficulty in regio- and stereoselective bromochlorination. Herein we present one-step synthesis of (*Z*)-dihaloalkenyl silanes from triisopropylsilyl ethynylarenes through BrCl addition. The BrCl was generated *in situ* from commercially available TMSCl and NBS. This simple protocol enables perfect regio- and stereoselective bromochlorination of the triple bond on a gram scale in *syn*-mode. Thus, the method provides varied (*Z*)-dihaloalkenyl silanes, which can be a general scaffold on diverse tetra-substituted olefin syntheses.

**Keywords :** Alkene Geometry; Stereoselectivity; Vinyl halides; Bromine monochloride; Halogenation

ビニルハロゲンやビニルシラン部位は有機合成化学において重要な構造である。特に、ジハロアルケニルシランは、複雑な分子を合成する上で潜在的な価値が高い。しかし、ジハロアルケニルシランの最も単純な合成法の1つであるシリルエチニルアレンのハロゲンガスによるジハロゲン化は異性体混合物を与えるため、効率が悪い。これに対して我々は、市販の TMSCl と NBS を混ぜると *in situ* で一塩化臭素が発生し、この *in situ* 試薬がエチニルシランに位置および立体選択的に効率良く付加することを見出した (Scheme 1)<sup>1,2</sup>。バルクの一塩化臭素の沸点は 5°C と大変低く、また吸湿性が高く扱いにくい試薬であるが、本法で用いた *in situ* 一塩化臭素は扱いやすい試薬である。



**Scheme 1.** Regio- and stereoselective bromochlorination of triisopropylsilyl ethynylarenes.

1. (a) Ide, M.; Yauchi, Y.; Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 3262-3267; (b) Ide, M.; Yauchi, Y.; Shioyai, R.; Iwasawa, T. *Tetrahedron* **2014**, 70, 8532-8538.
2. Ide, M.; Yauchi, Y.; Shioyai, R.; Chikugo, T.; Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 938-943.