

異種炭素四置換オレフィン型 アクリロニトリルの合成とその反応機構

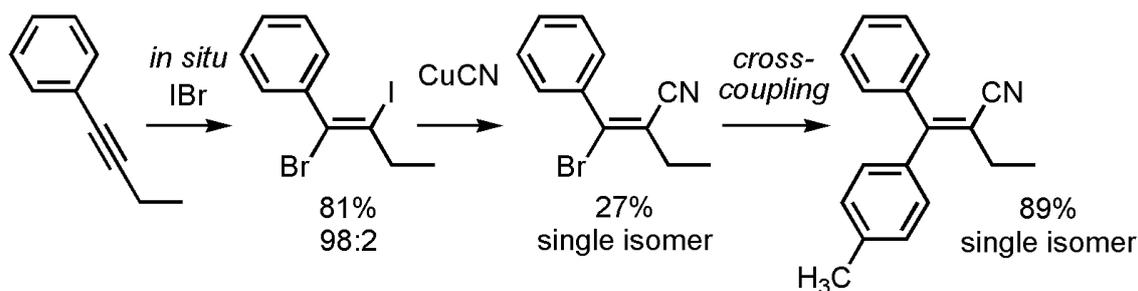
物質化学専攻 ○遠藤 直輝, 岩澤 哲郎

1. 緒言

異なる四種類の炭素置換基が結合したオレフィン類は医薬品化学、材料化学、合成化学といった各種分野において特徴ある性質をもつ化合物として知られる。しかしながら、その位置および立体選択的な合成は未だ一般化されておらず、難しい課題として知られている¹。カルボメタル化やオレフィンメタセシスのような昨今主流の方法論でさえ、単純脂肪族アルケンの四置換化はどうしても異性体混合物を与えてしまう。これに対し我々は、ビシナル位に異なるジハロゲン元素をもつオレフィンをテンプレートにした合成手法を提案している^{2,3}。今回我々はこのテンプレート手法により合成した(*E*)-1-ブロモ-2-ヨードアルケンを足場として、順次置換反応に処すことで異種炭素四置換オレフィンへの誘導を実際に可能であることを示す実験を進めた。

2. 実験と結果

市販のフェニルエチルアルキンから選択的に調製した(*E*)-1-ブロモ-2-ヨードアルケンに対してシアン化銅を作用させ、ヨウ素選択的なシアノ化反応を試みた。残念ながら目的とする化合物だけを生成させることはできなかったが、27%の低収率ながら純品の目的シアノ化体を単離することができた。これを最終的に異種炭素四置換アルケン型アクリロニトリルに誘導することができ、足場分子(*E*)-1-ブロモ-2-ヨードアルケンを起点とした四置換アルケン合成の端緒を拓いた⁴。また、反応機構に関する知見も見いだすことができた。



Scheme 1. Stereo-defined synthesis of differentially all-carbon tetrasubstituted acrylonitriles.

Reference.

1. a) B. Flynn, W. W. Ogilvie, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4698-4745; b) Iwasawa, T. *J. Synth. Org. Chem.* **2015**, *73*, 1212-1225.
2. Ide, M.; Yauchi, Y.; Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 3262-3267.
3. Ide, M.; Yauchi, Y.; Shioyai, R.; Iwasawa, T. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 8532-8538.
4. Endo, N.; Kanaura, M.; Iwasawa, T. *Tetrahedron Letters* **2016**, *57*, 483-486.