

(E)-1-ヨード-2-ブロモアルケンのヨウ素選択的シアノ化反応による四置換アルケン合成とその反応過程の考察

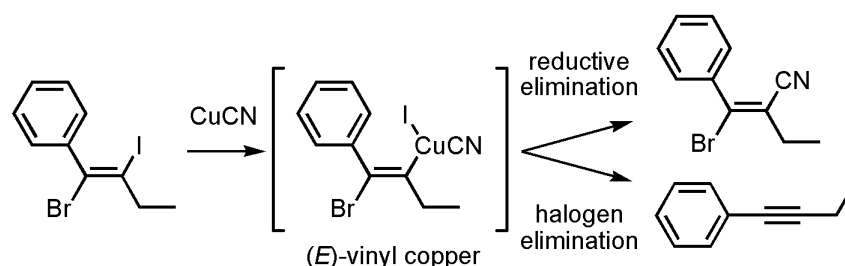
(龍大院理工) ○遠藤直輝・岩澤哲郎

Elucidation of Reaction Process through β -Halogen Elimination in Vinylic Rosenmund–von Braun Reaction of (E)-(1-bromo-2-iodo-but-1-en-1-yl)benzene
(Ryukoku University) ○ENDO, Naoki; IWASAWA, Tetsuo

The previously unknown reaction process involved with metal-mediated β -halogen elimination is described, including a description of a vinylic Rosenmund–von Braun reaction of (E)-(1-bromo-2-iodobut-1-en-1-yl)benzene. We investigated the product structures on the basis of crystallographic analyses and revealed that copper cyanide would form bifurcated paths to deliver the isomeric mixtures.

Keywords : Alkene geometry; Reaction mechanism; Stereoselectivity; Tetrasubstituted olefins; β -Halogen elimination

当研究室では非対称内部アルキンに対してビシナル位に異なる二つのハロゲン元素を選択的に付加させる素反応を開発してきた^{1,2}。現在、ここで得られるビシナルジハロアルケンをベースにした異種炭素四置換アルケン合成の一般化を目指している。しかしながら、この化合物を遷移金属触媒反応に付すと、二つのハロゲン元素が両方とも脱離して、原料がアルキンに戻ってしまうという問題に直面する。今回我々は、量論量のシアニ化銅を用いたビニルハロゲンのシアノ化反応を用いて、反応過程の考察を行った。その結果、ビスハロゲン化ビニル化合物に銅が酸化的付加した化学種を起点にして、 β -ハロゲン脱離と還元的脱離の二つの反応経路に別れることが強く示唆された³。(Scheme 1)



Scheme 1. A vinylic Rosenmund–von Braun reaction of (E)-1-bromo-2-iodoalkene

References

1. Yauchi, Y.; Ide, M.; Shiogai, R.; Chikugo, T.; Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 938-943.
2. Ide, M.; Yauchi, Y.; Shiogai, R.; Iwasawa, T. *Tetrahedron* **2014**, 70, 8532-8538.
3. Endo, N.; Kanaura, M.; Iwasawa, T. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 483-486.