

# 四置換オレフィン合成を指向したビシナルジブロモアルケンの

## 選択的臭素活性化

龍谷大学大学院 理工学研究科 物質化学専攻

○遠藤 直輝, 岩澤 哲郎

### Regio-selective Cyanation of (*Z*)-(1,2-dibromo-2-arylvinyl)triisopropylsilane

Naoki Endo\*, Tetsuo Iwasawa

*Department of Materials Chemistry, Ryukoku University*

*Seta, Otsu 520-2194, Japan*

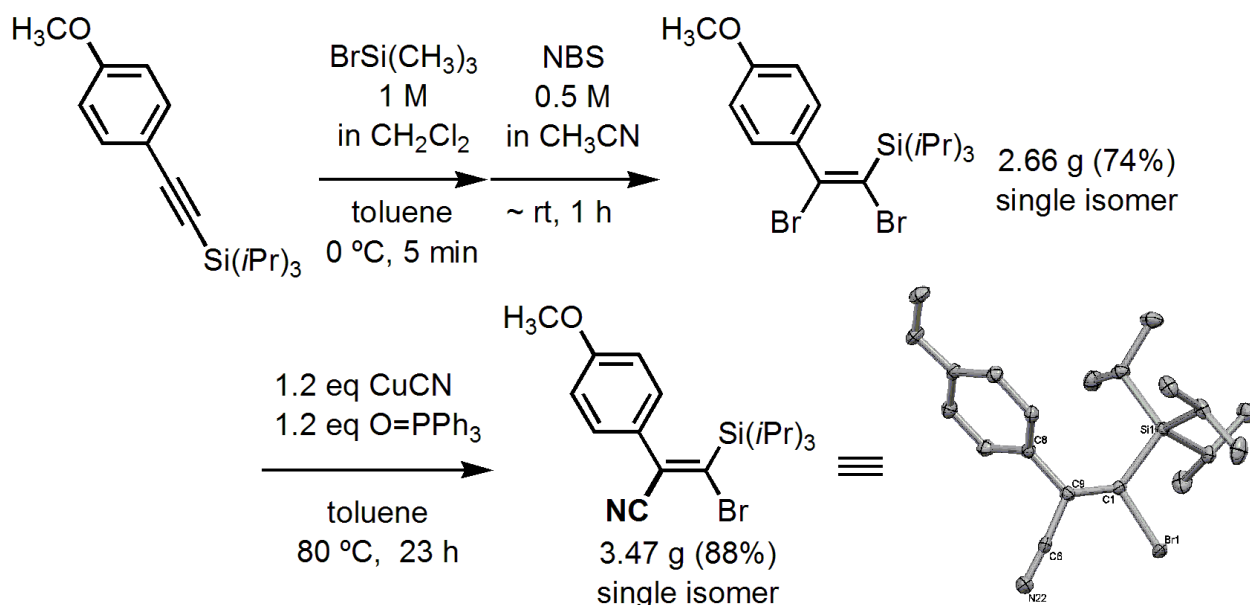
*iwasawa@rins.ryukoku.ac.jp*

Highly regio-selective cyanation of vicinal (*Z*)-dibromoalkenyl silanes was achieved by a vinylic Rosenmund-von Braun reaction, significantly suppressing side-production of alkyne. The alkyne was generated by a halogen elimination side-reaction that is an intrinsic problem in metal-activation of vicinal dihaloalkenes. We have studied to overcome the problem, and finally found the combination of CuCN and O=PPh<sub>3</sub> in toluene solvent effectively controlled the production of byproducts. The resultant single isomer has significance in potentially application as a multi-tunable synthetic scaffold.

ビニルハロゲンハロゲン-金属交換反応やクロスカップリング反応によって柔軟な置換反応が可能であるため、有機合成において価値が高い。特に、1,2-ジブロモアルケンや2-クロロ-1-ブロモアルケンのようなビシナルジハロアルケンは、複雑な分子を合成する上で有用で、異種炭素四置換オレフィン合成のテンプレート分子となりうる可能性を持つ<sup>1</sup>。当研究室ではここ数年、異種炭素四置換アルケンを「安く大量に、安全かつ高品質に」つくる足場合成の開発に取り組んできた<sup>2</sup>。その過程で我々は、トリイソプロピルシリル基 (TIPS 基) を持つ炭素-炭素三重結合に対して、TMSCl または TMSBr に *N*-ブロモスクシンイミド (NBS) を組み合わせることで、位置及び立体選択的に二つのハロゲン元素を付加させる手法を開発した<sup>3</sup>。本法で得られるビシナル(*Z*)-ジハロアルケニルシランはビニル位に炭素・ケイ素・塩素・臭素を持つため、異種炭素四置換アルケンのテンプレート分子としての潜在的な価値を持っている。しかしながら、こういったジハロアルケン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するハロゲン脱離が起こってしまい、ほとんどの原料がもともとのアルキンに戻ってしまう問題に直面する<sup>4</sup>。

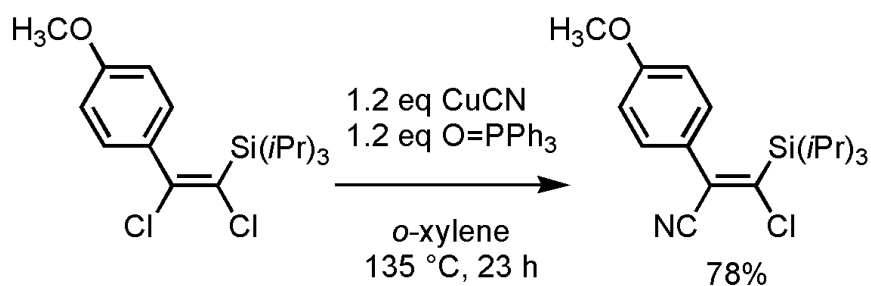
今回我々は、上述の手法により合成したビシナル(*Z*)-ジブロモアルケニルシランを用いて、シアノ化銅によるハロゲンのシアノ化反応 (vinylic Rosenmund-von Braun 反応) を試みた<sup>5</sup>。その結果、

ハロゲン脱離を有意に抑制しつつ、ケイ素原子から見てβ位にある臭素のみが選択的にシアノ化される現象を見出した<sup>6</sup> (Scheme 1)。



**Scheme 1.** Regio-selective cyanation of vicinal (*Z*)-dibromoalkenyl silanes.

本手法はビシナル(*Z*)-ジクロロアルケニルシランにも適応でき、対応する塩化ビニル化合物を単一異性体として単離することにも成功した (Scheme 2)。また、これらにより、足場分子を起点とした自在な多置換型アクリロニトリルおよび異種炭素四置換オレフィンの合成の端緒を拓いた。



**Scheme 2.** Regio-selective cyanation of vicinal (*Z*)-dichloroalkenyl silanes.

## References

1. (a) Lemay, A. B.; Vulic, K. S.; Ogilvie, W. W. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3615-3618; (b) Iwasawa, T. *J. Synth. Org. Chem.* **2015**, *73*, 1212-1225.
2. Ide, M.; Yauchi, Y.; Shiogai, R.; Iwasawa, T. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 8532-8538.
3. Ide, M.; Yauchi, Y.; Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 3262-3267.
4. (a) Rathore, R.; Deselnicu, M. I.; Burns, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14832-14833; (b) Simard-Mercier, J.; Jiang, J. L.; Ho, M. L.; Flynn, A. B.; Ogilvie, W. W. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5899-5906.
5. Endo, N.; Kanaura, M.; Iwasawa, T. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 483-486.
6. Endo, N.; Kazunari, G.; Murakami, K.; Iwasawa, T. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 1842-1845.