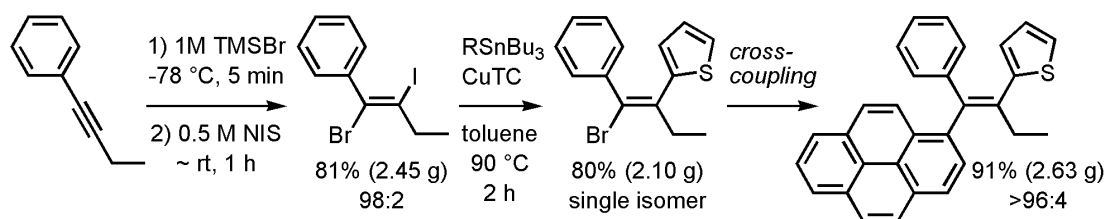


ビシナルジハロアルケンを足場とする 異種炭素四置換アルケンのテンプレート合成開発

物質化学専攻 ○遠藤 直輝, 岩澤 哲郎

1. 緒言

四つの異なる種類の炭素置換基をもつ四置換アルケン（以下、異種炭素四置換アルケン）は、医農薬分野や有機材料分野において高い価値のある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極めて難しい¹。特に「脂肪族」且つ「鎖状」の異種炭素四置換アルケンに関しては、カルボメタル化やオレフィンメタセシス、カルボニルオレフィン化といった金字塔的な手法でさえ立体制御が容易ではなく、どうしても異性体混合物が生じてしまう。こういった現状に対し「ジハロアルケニルテンプレート」を使う方法が提唱されている²。これは二つのハロゲン元素を選択的に導入したテンプレート分子を足場として、順次置換反応に処すことで立体を保持したまま異種炭素四置換アルケンに誘導する手法である。こういった背景のもと、当研究室ではここ数年、異種炭素四置換アルケンに「安く大量に、安全かつ高品質に」つくるジハロアルケニルテンプレート合成の開発に取り組んできた³。しかしながら、ここで得られるビシナルジハロアルケンを一時的な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 β ハロゲン脱離という課題に直面する^{4,5}。



Scheme 1. A successful demonstration of differentially substituted olefin template strategy.

2. 実験と結果

今回我々は、足場分子の一つである (*E*)-1-ブromo-2-ヨードアルケンに対してチオフェン-2-カルボン酸銅 (CuTC) と有機スズ試薬を用いると、副反応である β ハロゲン脱離が有意に抑制され、ヨウ素原子を選択的に活性化できることを見出した。さらに、ここで得られた臭化ビニル化合物の臭素原子の変換を行うことで、異種炭素四置換アルケンの単一合成の実演に成功した (Scheme 1)⁶。本法の最大の特長は、(*E*)-1-ブromo-2-ヨードアルケンと有機スズ試薬とのクロスカップリング反応が CuTC の添加によってヨウ素選択的に起こり、且つハロゲン脱離が有意に抑制される点である。

References.

1. Flynn, A. B.; Ogilvie, W. W. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4698-4745.
2. (a) Lemay, A. B.; Vulic, K. S.; Ogilvie, W. W. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3615-3618; (b) N. T. Barczak, D. A. Rooke, Z. A. Menard, E. M. Ferreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7579-7582.
3. (a) Ide, M.; Yauchi, Y.; Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 3262-3267; (b) Ide, M.; Yauchi, Y.; Shiogai, R.; Iwasawa, T. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 8532-8538; (c) Yauchi, Y.; Ide, M.; Shiogai, R.; Chikugo, T.; Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 938-943.
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.; Iwasawa, T. *Tetrahedron.* **2017**, *73*, 5833-5840.