

四置換オレフィン合成を指向したビシナルジハロアルケンの位置選択的シアノ化反応

(龍大院理工) ○遠藤直輝・岩澤哲郎

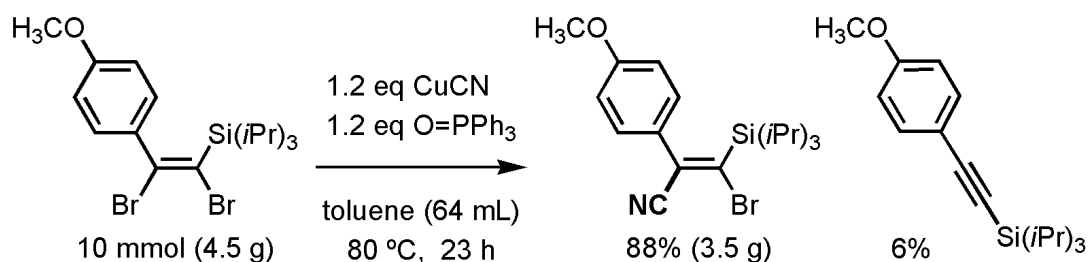
Regio-selective Cyanation of (Z)-(1,2-Dibromo-2-arylvinyl)triisopropylsilane with Suppression of Halogen Elimination.

(Ryukoku University) ○ENDO, Naoki; IWASAWA, Tetsuo

Herein we present the regio-selective activation of one side of two vinylic Br atoms in (Z)-(1,2-dibromo-2-arylvinyl)triisopropylsilanes. The selective activation at 2-positioned Br atom was achieved by a vinylic Rosenmund-von Braun reaction, which suppressed a side reaction of beta-halogen elimination inherent in such vicinal dihaloalkenes. This simple protocol enabled us to singly construct poly-substituted acrylonitriles in gram scale. It thus provided a potentially diverse template for poly-substituted olefins.

Keywords : Alkene geometry; Regio-selective substitution reaction; Full-substituted alkenes; Dihalogenalkenylsilanes; Acrylonitriles

当研究室では、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ビシナル位に異なる二つのハロゲン元素をただ一つの付加形式で選択的に取り付ける方法を開発してきた¹。現在、ここで得られるビシナル (Z)-ジハロアルケニルシラ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による置換反応に付すと、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、ビシナル (Z)-ジブromoアルケニルシランとシアニ化銅を反応させて、二つある臭素原子のうちどちらがシアノ化されるかについて調べる実験を行なった²。その結果、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、なおかつβハロゲン脱離も有意に抑制されることを見出した (Scheme 1)³。



Scheme 1. Regio-selective cyanation of a vicinal (Z)-dibromoalkenylsilane.

References

1. Yauchi, Y.; Ide, M.; Shioyai, R.; Chikugo, T.; Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 938-943.
2. Endo, N.; Kanaura, M.; Iwasawa, T. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 483-486.
3. Endo, N.; Kazunari, G.; Murakami, K.; Iwasawa, T. *Tetrahedron Lett.* **2017**, 58, 1842-1845.