

# 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

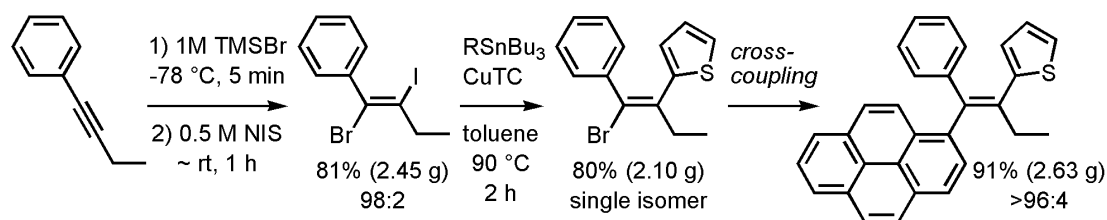
(龍大院理工) ○遠藤直輝・岩澤哲郎

Stereo-defined Synthesis of Tetrasubstituted Olefins *via* Vicinal Dihalogenalkenyl Scaffolds.  
(Ryukoku University) ○ENDO, Naoki; IWASAWA, Tetsuo

Efficient regio- and stereoselective synthesis of differentially all-carbon tetrasubstituted olefins still remains a grand challenge, although their significance lies in medicinal and material chemistry field. Herein we present an intuitive approach to differentially all-carbon tetrasubstituted olefins from a scaffold of (*E*)-1-bromo-2-iodoalkenes. The scaffold worked as a differentially substituted olefin template, which undertook the first coupling at the iodine atom and the second carbon-carbon bond forming at the bromine site.

*Keywords* : Alkene geometry; Differentially all-carbon tetrasubstituted olefins; Vicinal hetero-dihaloalkenes; Molecular diversity; Platform synthesis

四つの異なる種類の炭素置換基をもつ四置換アルケンの位置及び立体選択的な効率合成は、未だ難しい課題として知られる。重なり型配座による立体障害が原因で、選択性の制御が容易ではないからである<sup>1</sup>。今回我々は、当研究室で開発した (*E*)-1-ブロモ-2-ヨードアルケンを立体化学の定まった足場分子とみなして<sup>2</sup>、異種炭素四置換アルケンの単一合成経路の開発を目指した。その結果、CuTC と有機スズ試薬の組み合わせがヨウ素原子のみを効率良く活性化し、望みのビニル臭素化体を 80% 収率で与えた。驚いたことに、過去に大変苦しめられた副反応『βハロゲン脱離』はほとんど認められなかった。また、得られたビニル臭素原子の変換を通して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)<sup>3</sup>。単結晶の X 線結晶構造解析により、この二工程において立体化学は保持されたままであることが分かった。



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

## References

1. Flynn, A. B.; Ogilvie, W. W. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4698-4745.
2. (a) Ide, M.; Yauchi, Y.; Shiogai, R.; Iwasawa, T. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 8532-8538; (b) Ide, M.; Yauchi, Y.; Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 3262-3267.
3. Endo, N.; Iwasawa, T. *Tetrahedron*. **2017**, *73*, 5833-5840.