

シリルエチニルアレンとヨードトリメチルシランを用いた一段階 α -ヨードビニル化反応の開発

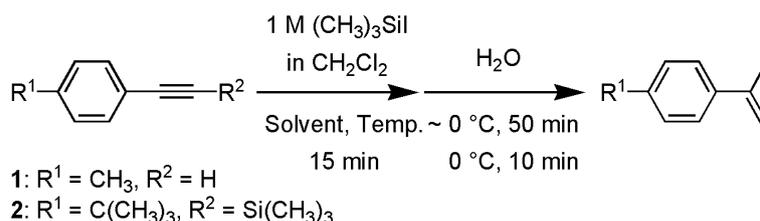
(龍大院理工) ○佐藤明広・三原森典・大橋和弘・岩澤哲郎

One-step synthesis of (1-iodovinyl)arenes from TMS-ethynylarenes with *in situ* generated HI (Ryukoku Univ.) ○SATO H. Akihiro; OHASHI, Kazuhiro; IWASAWA, Tetsuo

Abstract : Vinyl halides are important building blocks in organic synthesis. However, facile approach to α -vinyl iodides is still rare, because of inherent difficulty in well-defined hydroiodation. Herein we report a simple synthesis of (1-iodovinyl)arenes from TMS-ethynylarenes with *in situ* generated HI. The *in situ* HI was generated from commercially available TMSI and water, and quickly transformed TMS-ethynyls into α -vinyl iodide groups. Our synthetic protocol does not require operations for desilylation, which is superior to a conventional step-by-step approach. This approach afforded a wide variety of new and potentially useful (1-iodovinyl)arenes.

Keywords : Vinyl halides; α -Vinyl iodations; Iodotrimethylsilane; One-step synthesis; Alkene

α -ヨードビニル基の反応性は極めて高いため、複雑な分子を合成する際の出発原料として利用価値の高い官能基である¹。しかしながら、ヨウ化水素 (HI) のアルキンへの付加が立体および位置選択的に起こりにくいため、信頼性の高い簡便な合成法が確立されているとは言い難い。別法としてヒドロメタル化を経る方法があるが、余計な実験操作や工程数が増えてしまう²。これに対して我々は、トリメチルシリルエチニル基に反応系中で発生させた HI を付加させて α -ヨードビニル化体を一段階で得る方法を見出した (Scheme 1)³。今回この反応の基礎的な知見の収集に取り組んだ。特記すべき事は、脱シリル化を行う実験操作が不要なこと、および出発原料の調製が容易なことである。また、重水素化実験を通じて反応機構を考察したところ、**1** と **2** のヒドロヨウ素化の反応機構は異なることが強く示唆された。



Scheme 1 One-step synthesis of (1-iodovinyl)arenes from **1** and **2**

References.

1. Kamiya, N.; Chikami, Y.; Ishii, Y. *Synlett* **1990**, 675-676.
2. Gao, F.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10961-10963.
3. (a) Sato, A. H.; Mihara, S.; Iwasawa, T. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 3585-3589.
(b) 特願 2012-170680