

位置および立体特異的なヒドロヨウ素化 反応を用いた(E)- α -ヨードエナミドの簡 便合成法開発

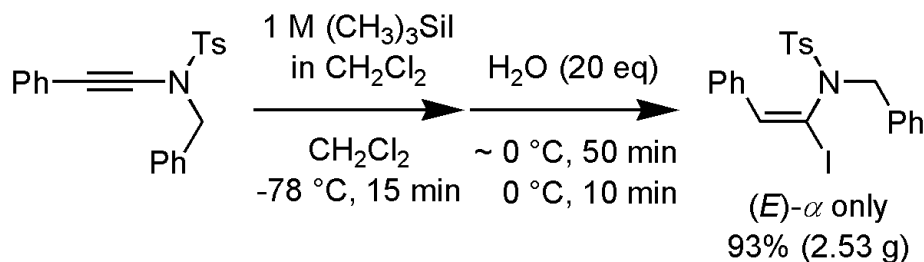
(龍大院理工) ○佐藤明広・大橋和弘・岩澤哲郎

Regio- and stereospecific synthesis of (E)-1-iodo-enamides with *in situ* generated HI (Ryukoku Univ.) ○SATO H. Akihiro; OHASHI, Kazuhiro; IWASAWA, Tetsuo

Abstract: Haloenamides are basic building blocks in organic synthesis. They are frequently found in natural products, and recently have emerged as a novel type of nucleophiles. Despite the utility of haloenamides, their synthetic availability still remains a challenge, because of the inherent difficulty in regio- and stereoselective hydrohalogenation onto the corresponding ynamides. Herein we report a facile approach to (E)- α -iodo-enamide moieties from ynamides with *in situ* generated HX. The HX was generated from TMSX and water, and enables a regio- and stereospecific hydrohalogenation of the triple bond in gram-scale, providing a general entry for synthesis of novel enamide analogues.

Keywords: Enamide; Vinyl halides; Stereospecific addition; Ynamide; *in situ* generated HI

エナミドおよびハロエナミド構造は天然物にしばしば見られる基本骨格であり、有機合成において価値の高い官能基である¹。また、近年ではエナミン求核剤の類縁体としての価値が見出されている²。しかしながら、ハロエナミドの効率合成は未だ困難な課題として残されている。これは、イナミド三重結合へのヨウ化水素の位置および立体選択的な付加が難しいからである³。今回我々は、この問題に対して系中発生型ヨウ化水素を用いて取り組み、(E)- α -ヨードエナミドのみを得る合成法の開発に成功した(Scheme 1)⁴。



Scheme 1 Regio- and stereospecific hydroiodation of ynamides with *in situ* generated HI

References

1. For example, see: Sun, C.; Camp, J. E.; Weinreb, S. M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1779-1781 and references therein.
2. Matsubara, R.; Kobayashi, S. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 292.
3. (a) Mulder, J. A.; Kurtz, K. C. M.; Hsung, R. P.; Coverdale, H.; Frederick, M. O.; Shen, L.; Zifcick, C. A. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1547-1550. (b) Jouvin, K.; Coste, A.; Bayle, A.; Legrand, F.; Karthikeyan, G.; Tadiparthi, K.; Evano, G. *Organometallics* **2012**, *31*, 7933-7947.
4. (a) Sato, A. H.; Mihara, S.; Iwasawa, T. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 3585-3589. (b) Sato, A. H.; Ohashi, K.; Iwasawa, T. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, in press.