

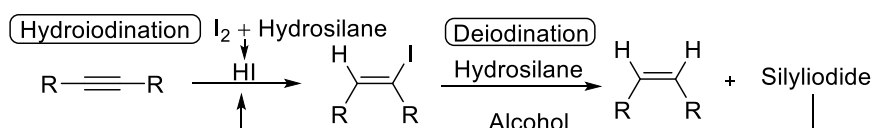


HSiEt₃/I₂を用いたアルキンのヨード水素化及び(Z)-選択的還元反応の開発 Hydroiodination and Semihydrogenation of Alkynes to (Z)-Alkenes by Catalytic HSiEt₃/I₂ System

野口小都¹、熊田佳菜子¹、根東義則¹ (¹ 東北大院薬)

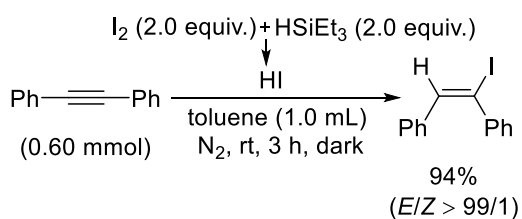
ヨウ化ビニルは有機合成上重要な化合物であり、アルキンへのヨード水素化はその直截的な合成法の一つであると考えられる。しかしながら、内部アルキンのヨード水素化はあまり報告がされておらず、新たな合成法の確立が望まれている。今回我々は、強酸で毒性、腐食性を有する取り扱いの難しいヨウ化水素を系内発生的に用いることにより、^{1),2)} ヨウ化水素がアルキンに付加した *E* 体のヨウ化ビニルを選択的に得ることに成功した。また更なる検討の結果、トリエチルシランの当量を過剰量に増やすことで、³⁾ ヨウ化ビニルの脱ハロゲン化が進行し、(Z)-アルケンが生成することを見出した (**Scheme 1**)。この際、アルコールを添加することでヨウ素の触媒化にも成功した。これら 2 つの反応は、遷移金属を用いず進行する数少ないヨウ化ビニルおよび (Z)-アルケンの合成法であり、環境調和性が高く残留金属の問題を有さない有用な反応であるといえる。

Scheme 1

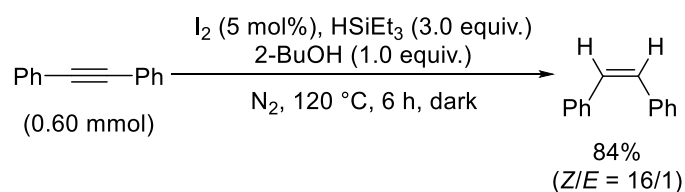


アルキンのヨード水素化では、2 つのチャンバーが連結した装置 (COware) を反応容器として用い、一方にモデル基質であるジフェニルアセチレンと溶媒であるトルエン、もう一方にヨウ素とトリエチルシランを 2.0 当量ずつ加え、遮光条件下、室温にて反応を行うことで、系内で発生したヨウ化水素が *syn* 付加した化合物が高選択的に得られた (**Scheme 2**)。また、1 つの反応容器を用い、モデル基質であるジフェニルアセチレンと 5 mol% のヨウ素、3.0 当量のトリエチルシランおよび 1 当量の 2-ブタノールを加え、遮光条件下、120 °C にて反応を行うことで、(Z)-スチルベンを良好な収率にて得ることに成功した (**Scheme 3**)。

Scheme 2



Scheme 3



<参考文献>

- 1) Oestreich, M.; Chen, W.; Walker, J. C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1135–1140.
- 2) Shibuya, M. *et al. Org. Lett.* **2015**, *17*, 3822–3825.
- 3) Zhou, X. *et al. J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2188–2192.

発表者紹介

氏名 野口 小都 (のぐち こと)
所属 東北大学大学院 薬学研究科
分子薬科学専攻
学年 博士課程前期 2年
研究室 分子変換化学分野

