

パラジウム触媒によるブロモアルキンを用いたアルケンの 1,1-ブロモアルキニル化

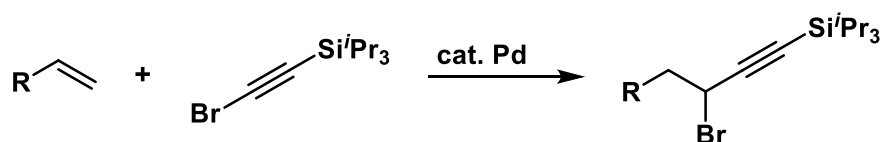
(阪大院工) 阿野 勇介・○河合 夏生・茶谷 直人

Palladium-Catalyzed 1,1-Bromoalkynylation of Alkenes With Bromoalkynes. (*Faculty of Engineering, Osaka University*) Yusuke Ano, ○Natsuki Kawai, Naoto Chatani

Transition-metal catalyzed carbohalogenation of alkenes is one of the most attractive strategies to obtain alkyl halides that can serve as useful synthetic intermediates. Especially, palladium-catalyzed arylhalogenation of alkenes has been widely studied, including intramolecular 1,2-aryliodination using aryl iodines and oxidative 1,2- or 1,1-aryhalogenation using aryl metal reagents and various halogenating reagents. On the other hand, the palladium-catalyzed alkynylhalogenation of alkenes was applicable to only norbornenes. Herein we present 1,1-alkynylbromination of a variety of alkenes with a bromoalkyne bearing a silyl substituent in the presence of a palladium catalyst.

Keywords: *Palladium Catalyst, Alkene, Bromoalkyne, 1,1-Addition*

遷移金属触媒を用いたアルケンのカルボハロゲン化は、有用な合成中間体であるハロゲン化アルキルを効率よく得られる手段の一つである¹⁾。特に、パラジウム触媒を用いたアルケンのアリールハロゲン化反応は精力的に研究されており、ヨードアレーンを用いた分子内 1,2-アリールヨウ素化²⁾やアリール金属試薬と種々のハロゲン化反応剤を用いた酸化的な 1,2-及び 1,1-アリールハロゲン化³⁾が報告されている。これに対して、パラジウム触媒によるアルケンのアルキニルハロゲン化は、ノルボルネンを用いる例に限られていた⁴⁾。今回、われわれは、パラジウム触媒存在下、ケイ素置換基を有するブロモアルキンと末端アルケンを反応させると、アルケンの 1,1-ブロモアルキニル化が進行することを見出したので報告する。



1) Bag, D.; Mahajan, S.; Sawant, S. D. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357, 2331.

2) Jones, D. J.; Lautens, M.; McGlacken, G. P. *Nat. Catal.* **2019**, 2, 843.

3) (a) Tamaru, Y.; Hojo, M.; Higashimura, H.; Yoshida, Z. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 735.

(b) Kalyani, D.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2150. (c) He, Y.; Yang, Z.; Thornbury, R. T.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 12207.

4) (a) Liu, H.; Chen, C.; Wang, L.; Tong, X. *Org. Lett.* **2011**, 13, 5072. (b) Li, Y.; Liu, X.; Jiang, H.; Liu, B.; Cheng, Z.; Zhou, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 6341.