

フルオロアルキル基を有するビニルイソニトリル類の触媒的合成法の開発

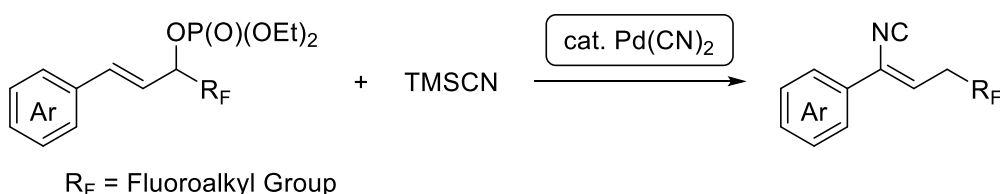
(北大院総合化学¹、北大院工²、フロンティア化学セ³) ○市橋瑞生¹、百合野大雅^{2,3}、大熊毅^{2,3}

Catalytic Formation of Vinylic Isonitriles with Fluoroalkyl Groups (*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University*¹, *Graduate School of Engineering, Hokkaido University*², *Frontier Chemistry Center, Hokkaido University*³) ○Mizuki Ichihashi¹, Taiga Yurino^{2,3}, Takeshi Ohkuma^{2,3}

Isonitriles are carbene analogues with both nucleophilic and electrophilic properties, and thus they have been used for the synthesis of many nitrogen-containing compounds. In particular, vinyl isonitriles which isocyano groups are substituted on the olefin moieties are employed as substrates for the synthesis of many complex molecules. Recently, we successfully demonstrated catalytic nucleophilic isocyanation affording allylic and benzylic isonitriles.^{1,2} In this study, we have achieved the catalytic formation of vinyl isonitriles with fluoroalkyl groups in high yields by Pd-catalyzed nucleophilic isocyanation. In the presence of a catalytic amount of Pd(CN)₂, the reaction between TMSCN and a fluoroalkyl group-substituted allylation reagent produces the desired vinylic product via sequential γ -selective allylic isocyanation and the olefin isomerization.

Keywords : Vinylic Isonitrile; Fluoroalkyl Group; Nucleophilic Isocyanation; Pd catalyst; Silyl Cyanometallate

イソニトリルは求核性と求電子性を併せ持つカルベン類似体であり、その特異な反応性から、多くの含窒素化合物の合成に利用されている。特に、オレフィンに直接イソシアノ基が置換したビニルイソニトリルは、炭素-炭素二重結合部位の変換を含め、多種多様な複雑化合物の合成への応用が期待される。当研究室ではこれまでに、アリル、ベンジルリン酸エステルに対する触媒的な求核的イソシアノ化反応の開発に成功している。^{1,2} 本研究では、Pd 触媒を用いた求核的イソシアノ化反応により、フルオロアルキル基を有するビニルイソニトリルを良好な収率で得ることに成功した。触媒量の Pd(CN)₂ 存在下、脱離基 α 位にフルオロアルキル基を有するアリル化剤に対してトリメチルシリルシアニド (TMSCN) を作用させると、 γ 位選択的アリル位イソシアノ化とオレフィンの異性化が連続的に進行し、目的のビニルイソニトリルが生成する。



¹ T. Yurino, R. Tani, T. Ohkuma *ACS Catal.* **2019**, 9, 4434. ² T. Yurino, Y. Tange, R. Tani, T. Ohkuma *Org. Chem. Front.* **2020**, 7, 1308.