

## 1,6-エンイン化合物のラジカルカスケード反応機構

(山口大工) ○石堂加奈子・甲野健人・川本拓治・上村明男

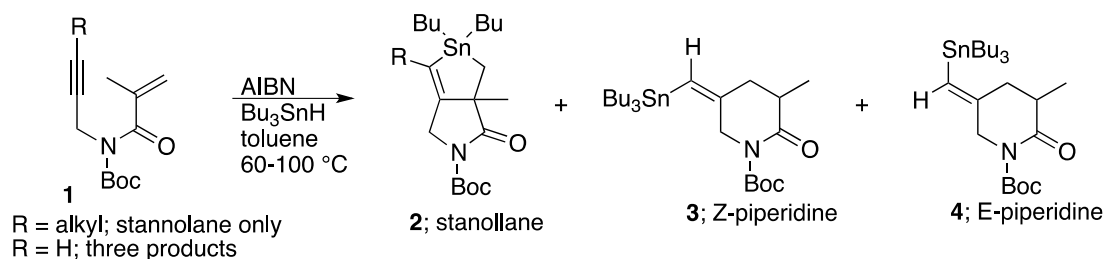
A mechanistic study on radical cascade reaction of 1,6-enyne precursors (*Department of Applied Chemistry, Yamaguchi University*)○Kanako Ishido, Kento Kono, Takuji Kawamoto, Akio Kamimura

Products of radical reaction of 1,6-enyne precursors with tin radical depends on the substituents on alkynyl terminal. We will discuss mechanism of the reaction using these results.

**Keywords :** Radical reaction, Mechanistic study, 1,6-Enyne, Tin radical

最近我々はメタクリルエステルやアミドから容易に得られる 1,6-アザエンイン誘導体を  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  で処理すると、ラジカルカスケード反応が進行し、二環性のピロリジルスタノランが収率よく得られることを示してきた<sup>1)</sup>。 $\text{Ph}_3\text{SnH}$  を用いると *exo*-メチレンピペリジンが立体選択的に得られた<sup>2)</sup>。この反応はスズ原子へのラジカル置換を含むラジカルカスケード反応であることが明らかとなった。そこでアミド型 1,6-エンインを用いたラジカル反応を用いてこの反応の反応機構について検討を行った。

アミド型エンイン **1** と  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  を反応させると、アルキン末端がアルキル基の場合 ( $\text{R} = \text{alkyl}$ ) はスタノラン **2** のみが高収率で得られるが、末端アルキン ( $\text{R} = \text{H}$ ) の場合はスタノランの収率は 40–50% 程度であり、*Z*-ピペリジン **3** と *E*-ピペリジン **4** がそれぞれ 20% 程度の収率で副生することがわかった。 $\text{Bu}_3\text{SnH}$  の濃度や温度の反応条件を変化させてもこれらの生成比は大きく変化せずほぼ一定であった。これはこれまでのスズラジカルを用いたラジカルカスケード反応とは大きく異なる特性であり、このラジカルカスケード反応が、アルケン末端およびアルキン末端のいずれからでも進行していることを強く示唆した。すなわちスタノラン **2** はアルケン末端へのスズラジカル攻撃から、ピペリジン **3** と **4** は末端アルキンへのスズラジカル攻撃によって生成していることがわかった。



1) A. Kamimura, T. Yoshinaga, F. Noguchi, K. Miyazaki, H. Uno, *Org. Chem. Front.* **2015**, 2, 713; A. Kamimura, S. Ishikawa, F. Noguchi, T. Moriyama, M. So, T. Murafuji, H. Uno, *Chem. Commun.* **2012**, 6592.

2) A. Kamimura, T. Itaya, T. Yoshinaga, R. Nozawa, T. Kawamoto, M. Sumimoto, H. Uno, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 1700.