

コバルト触媒を用いたフルオロアルキル基含有内部アルキンのヒドロアルキニル化反応

(京工繊大工芸) ○株本 雄太・公文 達也・山田 重之・今野 勉

Cobalt-catalyzed hydroalkynylation of fluoroalkylated alkyne (*Kyoto Institute of Technology*)

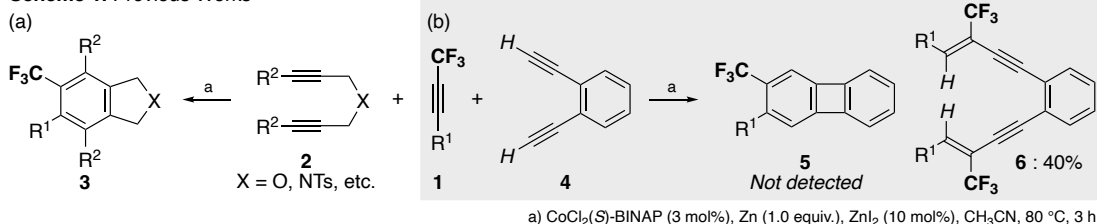
○Yuta Kabumoto,¹ Tatsuya Kumon,¹ Shigeyuki Yamada,¹ Tsutomu Konno¹

Treatment of various fluoroalkylated alkynes with 1.1 equiv. of phenylacetylene in the presence of 5 mol% each of CoCl₂ and (*S*)-BINAP, and 10 mol% of activated zinc in CH₃CN/ClCH₂CH₂Cl (v/v = 1/1) at room temperature for 18 h gave the corresponding hydroalkynylation products in a highly regio- and stereoselective manner.

Keywords : Fluorine, Hydroalkynylation, Cobalt catalyst, Highly regioselective, Highly stereoselective

最近, 当研究室では, コバルト触媒を用いたフルオロアルキル基含有内部アルキン **1** と各種ジイン **2** から **3** を得る [2+2+2] 環化付加反応について報告している (**Scheme 1a**)。この研究の途中, **1** と 1,2-ジエチニルベンゼン (**4**) との反応を試みたところ, 想定した環化付加体 **5** ではなく, ヒドロアルキニル化生成物であるエンイン誘導体 **6** が高位置かつ高立体選択的に得られることが分かった (**Scheme 1b**)。そこで本研究では, このヒドロアルキニル化反応について, 詳細に調べることにした。

Scheme 1. Previous Works



CH₃CN/ClCH₂CH₂Cl (v/v = 1/1) 混合溶媒中, 5 mol% の CoCl₂ と (*S*)-BINAP, ならびに 10 mol% の金属亜鉛存在下, **1** に対して 1.1 当量のフェニルアセチレン (**7**) を加え, 室温にて 18 時間攪拌したところ, 以下の結果が得られた (**Table**)。R¹ 置換基に *p*-クロロフェニル基やビフェニル基を有するアルキン **1a**, **1b** の場合, 対応するエンイン誘導体 **8a**, **8b** が高位置かつ高立体選択的に得られた。また, 電子供与基や電子求引基をもつアリール基が R¹ の場合でも, 良好な結果が得られた (**8c**, **8d**)。さらに, R¹ 置換基がアルキル基の場合にも, 高収率で目的の **8e** が生成することがわかった。

末端アセチレンの適用限界については, 口頭で述べる予定である。

Table. Scope of Substrate **1**

R ¹	Yield ^a / % of 8	Ratio ^a of <i>E/Z</i>
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ (a)	90 (83)	2/98
<i>p</i> -PhC ₆ H ₄ (b)	86 (72)	2/98
<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ (c)	82	1/99
<i>p</i> -EtO ₂ CC ₆ H ₄ (d)	74 (74)	4/96
Ph(CH ₂) ₃ (e)	90	4/96

a) Determined by ¹⁹F NMR. Values in parentheses show isolated yields.