

ホウ素ルイス酸触媒を用いたアルケンの 立体特異的オキシシアノ化

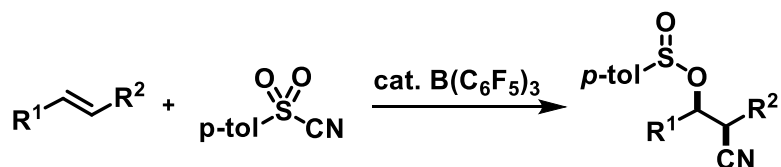
(阪大院工) ○石塚 美羽・清川 謙介・南方 聖司

Stereospecific Oxycyanation of Alkenes Catalyzed by Boron Lewis Acid (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Miu Ishizuka, Kensuke Kiyokawa, Satoshi Minakata

There are many examples of difunctionalization of alkenes involving the introduction of a cyano group because such reactions can provide synthetically useful multifunctionalized compounds in a single step. However, concerning an oxycyanation that enables simultaneously introducing an oxygen functionality and a cyano group, only a few methods including a transition-metal-catalyzed intramolecular reaction or a radical addition reaction have been reported, and they have some problems such as limited substrate scope and uncontrolled stereoselectivity. We herein report that treatment of alkenes with *p*-toluenesulfonyl cyanide in the presence of tris(pentafluorophenyl)borane ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) as a catalyst provided oxycyanated products containing a sulfinyloxy group and a cyano group. The present method was applied to various aromatic and aliphatic alkenes. Results of the reactions of internal alkenes revealed that this reaction stereospecifically proceeds in *syn*-addition. The products obtained in this oxycyanation were readily converted into β -hydroxy nitriles and α,β -unsaturated nitriles.

Keywords : Alkenes; Boron; Lewis acid; Nitriles; Oxycyanation

アルケンのシアノ基の導入を伴う二官能基化は、合成中間体として有用な多官能性化合物を一段階で与える有用な反応であることから、これまでに様々な手法が報告されている。しかし、酸素原子団とシアノ基を一挙に導入し得るオキシシアノ化は、遷移金属触媒を用いた分子内反応やラジカル付加反応が数例報告されているのみであり、基質適用範囲や立体制御に課題が残る¹⁾。本研究ではトリスペンタフルオロフェニルボラン ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) 触媒存在下、アルケンに対して *p*-トルエンスルホニルシアニドを作用させることで、スルフィニルオキシ基とシアノ基がアルケンに導入されたオキシシアノ化生成物が得られることを見出した。本反応は芳香族、および脂肪族アルケンに適用可能であり、高い基質一般性を有する。また、内部アルケンに対する反応を検討した結果、本反応がシン付加で立体特異的に進行していることが判った。本反応で得られた生成物は β -ヒドロキシニトリルや α,β -不飽和ニトリルに容易に変換可能である。



- 1) a) Koester, D. C.; Kobayashi, M.; Werz, D. B.; Nakao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6544–6547.
 b) Quinn, R. K.; Schmidt, V. A.; Alexanian, E. J. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4030–4034. c) Zeng, Y.; Li, Y.; Lv, D.; Bao, H. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 908–914.