

フルオロアルキル基を有するビニルイソニトリルの触媒的合成法の開拓

(北大院総化¹・北大院工²・フロンティア化学教育センター³) ○中村 拓也¹・市橋 瑞生¹・百合野 大雅^{2,3}・大熊 毅^{2,3}

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

Isonitriles are chemical equivalents of carbon monoxide with both nucleophilic and electrophilic properties. They are useful building blocks in the construction of various nitrogen-containing compounds. Previously, we have demonstrated transition-metal catalyzed nucleophilic isocyanations that can be carried out under relatively milder reaction conditions than traditional preparation method of isonitriles through dehydration. In this study, we report that vinylic isonitriles are directly preparable through the reaction between allylic phosphates bearing electron-withdrawing fluoroalkyl groups at the α -position of the leaving group and trimethylsilyl cyanide (TMSCN). In the presence of $\text{Pd}(\text{CN})_2$, the corresponding vinylic isonitriles are afforded along with γ -selective isocyanation followed by the subsequent olefin isomerization. The addition of 2,2'-bipyridyl with twice amount of Pd catalyst is significantly effective for the isocyanation.

Keywords : Nucleophilic isocyanation; Fluorinated organic compound; Vinylic isonitrile; Pd catalyst

イソニトリルは求核性と求電子性を併せ持つカルベン等価体であり、ヘテロ芳香族化合物やペプチドといった含窒素化合物の合成素子として汎用されている。当研究室ではこれまでに、比較的温和な条件で実施可能な触媒的イソシアノ化反応を開拓している。たとえば、Pd 触媒存在下、脱離基 α 位に電子求引性基であるエステル基を導入したアリルリン酸エステルを求電子剤とした場合、 γ 位選択的な求核的イソシアノ化反応と、続くオレフィンの異性化により、ビニルイソニトリルを合成できる。

本研究では、エステル基の代わりに電子求引的な誘起効果を示すフルオロアルキル基を有するシンナミルリン酸ジエチル誘導体 **1** を用いた触媒的イソシアノ化を行った。 $\text{Pd}(\text{CN})_2$ 存在下、TMSCN を作用させることで、対応するビニルイソニトリル **2** が良好な収率で得られた。この際、 $\text{Pd}(\text{CN})_2$ に対して 2 倍量の 2,2'-ビピリジルの添加により収率と再現性が大幅に向上することが明らかになった。

