

パラジウム触媒による置換ジフルオロエンインのヒドロアルキニル化

(筑波大数理) ○島崎皓貴・宮崎大輔・湊辺 耕平

Palladium-Catalyzed Hydroalkynylation of Difluoroenynes

(Division of Chemistry, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba)

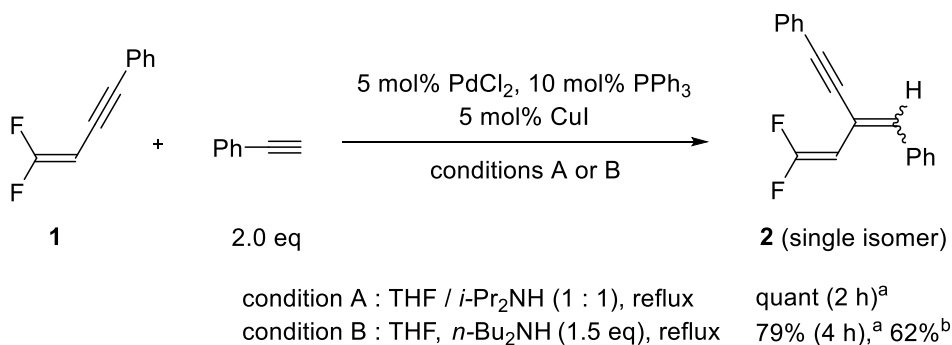
○ Koki Shimazaki, Daisuke Miyazaki, Kohei Fuchibe

Hydroalkynylation of 1,1-difluoro-1,3-enynes on their internal alkyne moiety was developed. In the presence of a palladium/copper catalyst, 1,1-difluoro-1,3-enynes underwent regio- and diastereoselective hydroalkynylation of the internal alkyne moiety to afford 3-alkynyl-1,1-difluoro-1,3-dienes, which are promising synthetic intermediates.

Keyword : Copper, Enynes, Fluorine, Hydroalkynylation, Palladium

アルキニル基が置換したジフルオロジェン¹⁾は、有望な含フッ素ビルディングブロックである。内部アルキン部位を有するジフルオロエンインのヒドロアルキニル化は、多置換のアルキニル基置換ジフルオロジェン合成法となるが、一般には困難であり、報告例が限られていた。

我々は、パラジウム触媒による 1,1-ジフルオロ-1,3-エンイン **1** の内部アルキン部位のヒドロアルキニル化に成功した。すなわちテトラヒドロフラン中還流条件において、塩化パラジウム (5 mol%)、ヨウ化銅 (I) (5 mol%)、トリフェニルホスフィン (10 mol%) および第二級アミン存在下、置換基を有する 1,1-ジフルオロ-1,3-エンイン **1** に対して末端アルキンを 2 倍モル量作用させた。第二級アミンを溶媒量(条件 A)または化学量論量(条件 B)作用させる条件で期待した内部アルキン部位のヒドロアルキニル化が位置およびジアステレオ選択的に進行し、良好な収率で 3-アルキニル-1,1-ジフルオロ-1,3-ジェン **2** を得ることができた。



a) ¹⁹F NMR yield (PhCF₃). b) Isolated yield.

- 1) Fuchibe, K.; Jyono, N.; Fujiwara, M.; Kudo, T.; Yokota, M.; Ichikawa, J. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12175–12185.