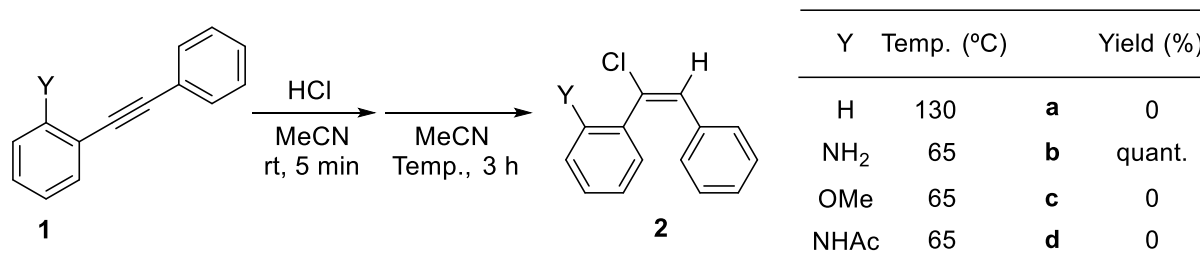


Development of Highly Efficient Hydrohalogenation of Alkynes  
Including Pseudo-Intramolecular Process

電気陰性度が高いsp炭素から構成されるアルキンは、求電子付加反応に対する反応性がアルケンに比べて低だけでなく、過剰付加などの制限も多い。従って、簡便な方法の開発は合成化学の分野において、重要な課題の一つである。そこで、私は擬似分子内反応を用いて反応試剤を基質の近傍に引き寄せれば、これらの問題を一挙に解決できると考え、アルキンのハロゲン化水素化を検討した。まず、ジフェニルアセチレン**1a**に塩化水素を作用させた場合、高温条件下でも全く変化が見られなかった。それに対して、塩基性官能基を有するエチニルアニリン**1b**に塩化水素を作用させた場合、65 °Cという穏和な条件であるにも拘わらず、反応が効率よく進行し、クロロアルケン**2b**を定量的に与えた。一方、電子供与基であるメトキシ基が置換した**1c**や*N*-アセチル化した基質**1d**を用いた場合、反応が進行しなかったことから、本反応にはアミノ基の塩基性が重要であることを明らかにした。また、本反応は位置選択的かつ立体選択的に進行してsyn付加した生成物を単一異性体として与えた。



芳香環がcisの関係で置換したハロアルケン**2**が得られることを利用して、ジベンザゼピン骨格**5**の構築を検討した。ブロモフェニル基を導入したエチニルアニリン**1e**を臭化水素化したところ、対応するブロモアルケン**2e**を88%の収率で得た。しかし、直接的に閉環して**5**を与える反応条件を見出すには至らなかった。種々検討を行った結果、アミノ基をアセチル基で保護した後に、鈴木-宮浦カップリングで先にトリアリールアルケン**4**に変換することが効果的であり、続くヨウ化銅を用いた閉環反応により、ジベンザゼピン誘導体**5**を87%の収率で合成することに成功した。

