

# 三置換及び四置換エナミド前駆体の合成方法の開発

(E)-1-ヨード-エナミド構造や、(E)-1-ヨード-2-ブロモエナミド構造の簡便な合成方法を開発しました。これらは実質的に、アルキンの選択的ハロゲン化による三置換および四置換アルケンの合成法そのものです。本法ではグラムスケールの合成も可能であり、ごく一般的な反応条件下で新規なエナミド誘導体を合成することができます。

## 従来技術

ヨードエナミドやジハロエナミドは、ファインケミカルズ合成や医薬品プロセス化学上の有用性が明らかですが、市販されておらず入手が困難です。

なぜなら、企業レベルの実践的な選択的ハロゲン化が難しいことに加え、吸湿性の高い気体であるハロゲン化水素やジハロゲンは取り扱いが面倒だからです。このため生成物には複雑な異性体混合物以外の価値はありません。また学術面からの報告も限られています。

## 技術の背景

- ・従来のハロエナミド合成は、どうしても異性体混合物になってしまう問題点がありました。
- ・カルボメタル化やメタセシス反応等、中小企業レベルでは実際的でない問題点がありました。

## 技術の内容

- ・系中発生型ヨウ化水素 (HBr) および臭化ヨウ素 (IBr) を完璧な位置および立体制御を伴ってアルキン (炭素-炭素三重結合) に付加させ、単一異性体のみを与えます。

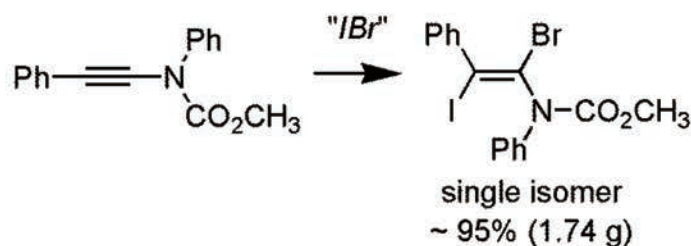
## 実用の可能性

- ・ハロエナミドは、複雑な含窒素ヘテロ化合物を合成するには有用な出発原料や中間体として利用することができます。

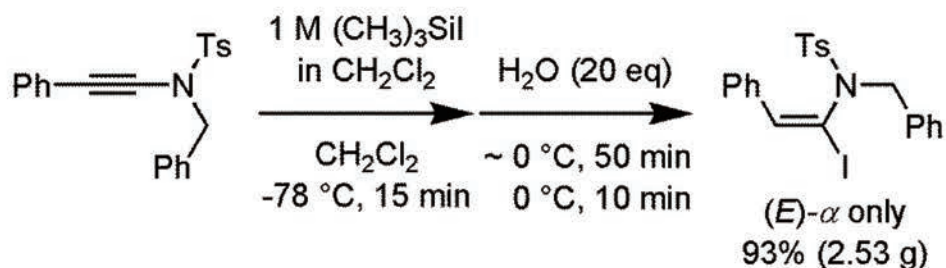
## 開発技術の特長

- ①ごく一般的な反応条件ですぐに反応が完結します。
- ②グラムスケールでも反応が進行します。
- ③基質一般性があり、単一異性体合成できるので、煩雑な精製が不要です。
- ④ヨードブロモ化による四置換オレフィン合成にも適用可能です。
- ⑤ヨウ化水素 (HBr) や臭化ヨウ素 (IBr) の代替発生法として使用可能です。

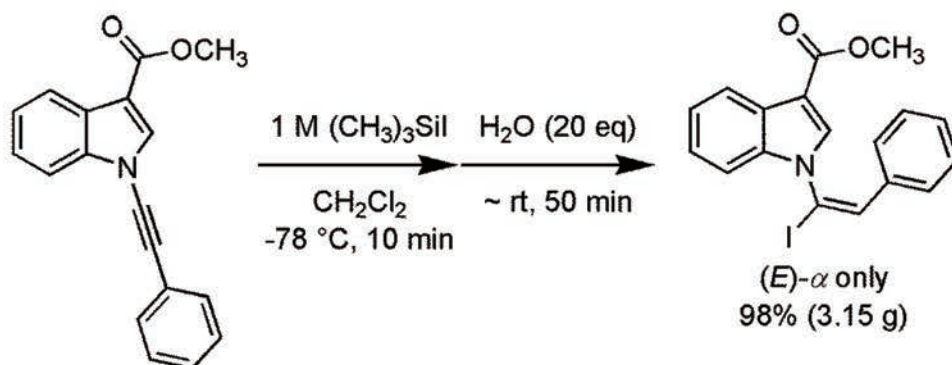
式(1)



式(2)



式(3)



## 特許関係

- ・特願2014-014060 (E)-1-ブromo-2-ヨード-エナミド誘導体およびその製造方法
  - ・特願2013-33888 (E)-ハロエナミド誘導体、1-(ハロビニル)-1H-インドール誘導体およびその製造方法
  - ・特願2012-170680 (E)-1-ハロエナミド誘導体またはその塩を製造する方法及び(E)-1-ハロエナミド誘導体またはその塩
  - ・特願2011-003507不斉ホスホナイト化合物、不斉合成触媒、不斉ホスホナイト化合物の製造方法、光学活性を有する有機化合物の製造方法
  - ・特願2011-021239ピレン誘導体、ピレン誘導体の製造方法、錯体、触媒、電子材料及び発光材料。
- ※医薬中間体や高分子モノマーとしてのニーズを探しています。是非御一報いただきたい。

## 研究者

龍谷大学  
理工学部 物質化学科

准教授 岩澤 哲郎

## 研究テーマ

- ・ 医薬品のプロセス化学研究
- ・ 四置換、三置換ハロアルケンの選択的合成
- ・ 選択的ハロゲン化、臭素化、ヨウ素化学

## 問い合わせ先

龍谷大学 龍谷エクステンションセンター(REC)  
〒520-2194 滋賀県大津市瀬田大江町横谷1番5  
代表TEL:077-544-7299 FAX:077-543-7771 Email:rec@ad.ryukoku.ac.jp