

ヘテロ芳香環の開環型フッ素化反応の開発

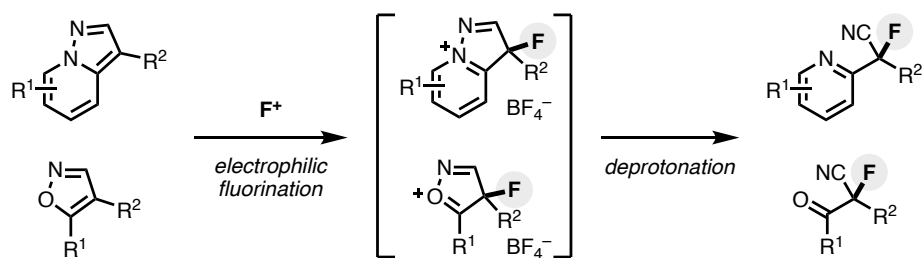
(早大院先進理工) ○小松田 雅晃・須藤 絢音・近藤 裕貴・山口 潤一郎
 Ring-breaking Fluorination of Heteroaromatics (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*)
 ○Masaaki Komatsuda, Ayane Suto, Hiroki Kondo, Junichiro Yamaguchi

A ring-breaking fluorination of heteroaromatics was developed. By treating heteroaromatics such as pyrazolo[1,5-*a*]azines and isoxazoles with Selectfluor[®], electrophilic fluorination of aromatic ring and ring-opening reaction proceeds to afford the corresponding fluorinated products. The present protocols can be applied a range of heteroaromatics and readily transformed hetroaromatics into various azines and ketones with tertiary fluorocarbons.

Keywords : Pyrazoloazines; Fluorine; electrophilic fluorination; ring opening reaction of aromatic compounds

含フッ素化合物は、一般的に高い代謝安定性や脂溶性を有し、医農薬開発において積極的に導入が検討される化合物群である。そのため、効率的なフッ素導入法の開発が精力的に行われている^[1]。代表的なフッ素導入法の一つに求電子的フッ素化反応がある。この反応では、主にカルバニオンや不飽和結合、芳香族化合物が求核剤として用いられ、原料の有機骨格を維持したままフッ素化合物を与える^[2]。

前演者が発表したように、我々は最近、骨格変換型のフッ素化反応としてピラゾロ[1,5-*a*]アジン類の芳香環開環型フッ素化反応の開発に成功した。さらに、イソオキサゾール類に本手法を適用することで、同様に反応が進行すると考えた。種々検討した結果、ピラゾロ[1,5-*a*]アジン類と同条件下、開環型フッ素化が進行し対応する α -フッ化カルボニル化合物を与えることを見いだした。さらに本講演では、キラルフッ素化合物合成を志向した本反応の不斉展開について述べる。



1) Champagne, P. A.; Desroches, J.; Hamel, J.-D.; Vandamme, M.; Paquin, J.-F. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9073.

2) (a) Taylor, S. D.; Kotoris, C. C.; Hum, G. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 12431. (b) Shimizu, M.; Hiyama, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 214. (c) Liang, T.; Neumann, C.; Ritter, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 8214.