

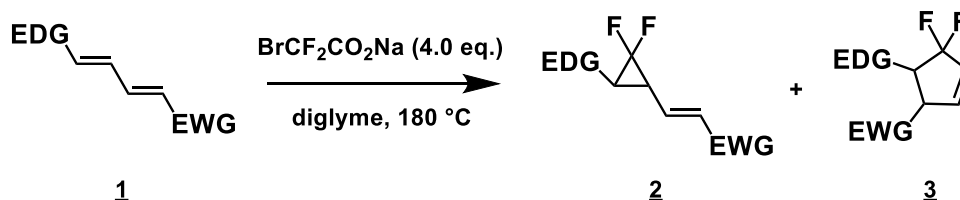
ジエンの位置選択的ジフルオロシクロプロパン化

(群馬大院理工¹) ○向井 寛人¹・杉石 露佳¹・網井 秀樹¹Regioselective Difluorocyclopropanation of Dienes (¹*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Hiroto Mukai,¹ Tsuyuka Sugiishi,¹ Hideki Amii¹

Fluorine atoms have properties such as high electronegativity and small atomic radius. Accordingly, organofluorine compounds tend to be characteristic because of the intramolecular and/or intermolecular effects of the fluorine atoms, and are used in pharmaceuticals, agrochemicals, and material science. We have studied the synthesis of *gem*-difluorocyclopropane using sodium bromodifluoroacetate, which is an easy-to-handle difluorocarbene source.¹ During the study of difluorocyclopropanation, it was found that the electronic features of the substituents in the alkenes affect the chemical yield of the products. Therefore, we designed the starting 1,3-butadienes (**1**) endowed with electron-withdrawing and electron-donating groups at 1 and 4-positions, respectively. Herein, we report the regioselective difluorocyclopropanation of dienes **1** containing the two kinds of C-C double bonds using sodium bromodifluoroacetate. Vinyl difluorocyclopropanes **2** and difluorocyclopentenes **3**, which would be generated by the ring expansion of **2**, were formed from dienes **1** in diglyme with four equivalents of sodium bromodifluoroacetate.

Keywords: Fluorine; Dienes; *gem*-Difluorocyclopropanation; Regioselective; Sodium difluoroacetate

フッ素原子は、電気陰性度が高く、原子半径が小さいという特性があることから、有機フッ素化合物の分子内または分子間に及ぼす影響が大きい。そのため、有機フッ素化合物は特徴的な性質を持つ傾向があり、医薬品、農薬、材料科学で活用されている。当研究室では、有機フッ素化合物の一つである *gem*-ジフルオロシクロプロパン合成の研究を行っており、これまでにブロモジフルオロ酢酸ナトリウムを用いた合成を報告している¹⁾。また、本シクロプロパン化において、出発物質であるアルケン化合物の有する置換基の電子効果が収率を左右することが知られている。そこで、本研究ではその性質を利用し、ジエンの2つの二重結合の片方に対し、選択的にジフルオロカルベンを付加させる反応について研究した。すなわち、両末端に電子供与性および電子求引性置換基をひとつずつ有するジエン **1** を合成し、ジグリム中、ブロモジフルオロ酢酸ナトリウム4当量で反応させたところ、ビニルジフルオロシクロプロパン **2** およびジフルオロシクロペンテン **3** が生成した。なお、ジフルオロシクロペンテン **3** はビニルジフルオロシクロプロパン **2** が熱により環拡大を起こして得られたと考えられる。



1) Oshiro, K.; Morimoto, Y.; Amii, H. *Synthesis* **2010**, 2080.