

ヘキサフルオロベンゼンを求電子的フッ素化剤として利用したアリルアルコールを基質とするβ位フッ素化ケトンの合成

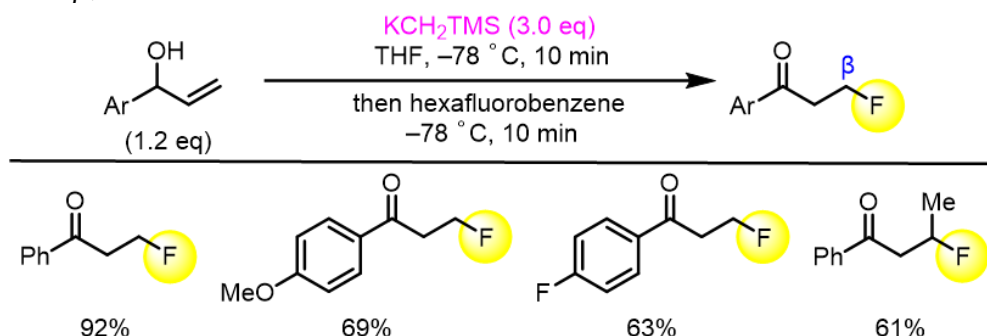
(岐阜大工) ○成田 豊・林 陸生・崔 允寛

Synthesis of β-Fluorinated Ketones from Allylic Alcohols Using Hexafluorobenzene as an Electrophilic Fluorinating Reagent (*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○Yutaka Narita, Rikuo Hayashi, Masahiro Sai

Carbon–fluorine bonds are frequently seen in pharmaceuticals and agrochemicals, and thus the development of efficient methods to introduce fluorine atoms is an important theme in organic chemistry. As for the fluorination of carbonyl compounds, α-fluorination through the reaction of enolates with electrophilic fluorinating reagents has been well-established. In contrast, there are few examples of β-fluorination of carbonyl compounds. We have recently reported that treatment of 1-arylallylic alcohols with (trimethylsilyl)methylpotassium generates the corresponding potassium homoenolate equivalents through abstraction of the OH proton and the hydrogen atom at the C1 position. In this study, we achieved the synthesis of β-fluorinated ketones from allylic alcohols by the reaction of in-situ-generated potassium homoenolate equivalents with hexafluorobenzene.

Keywords : Potassium; Allylic Alcohols; Homo-enolates; Electrophilic Fluorination

医薬品や農薬の多くが含フッ素化合物であるため、有機化合物にフッ素原子を効率良く導入する手法の開発は有機合成において重要なテーマの1つである¹⁾。カルボニル化合物のフッ素化に関しては、エノラートを求電子的フッ素化剤により捕捉するα位フッ素化反応が報告されている²⁾。一方、カルボニル化合物のβ位にフッ素を導入する手法はこれまでほとんど開発されていない。近年当研究室では、1-アリールアリルアルコールに対し、(トリメチルシリル)メチルカリウムを作用させると、ヒドロキシ基のプロトンおよび酸素原子に隣接するC1位の水素原子が引き抜かれ、カリウムホモエノラート等価体であるカリウムジアニオンが生じることを報告している。本研究では、このカリウムホモエノラート等価体にヘキサフルオロベンゼンを作用させることで、β位がフッ素化されたケトンが得られることを明らかにした。



1) T. Furuya, A. S. Kamlet, T. Ritter, *Nature* **2011**, 473, 470.

2) J. Baudoux, D. Cahard, *Org. React.* **2007**, 69, 347.