

金触媒によるジフルオロアレンとアルデヒドの α,β -選択的 [2 + 2] 付加環化: ジフルオロオキシタンの合成

(筑波大数理) ○宮崎 大輔・藤木 裕介・瀧辺 耕平・市川 淳士

Gold-Catalyzed α,β -Selective [2 + 2] Cycloaddition of Difluoroallenes with Aldehydes: Synthesis of Difluorooxetanes (*Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*)

○Daisuke Miyazaki, Yusuke Fujiki, Kohei Fuchibe, Junji Ichikawa

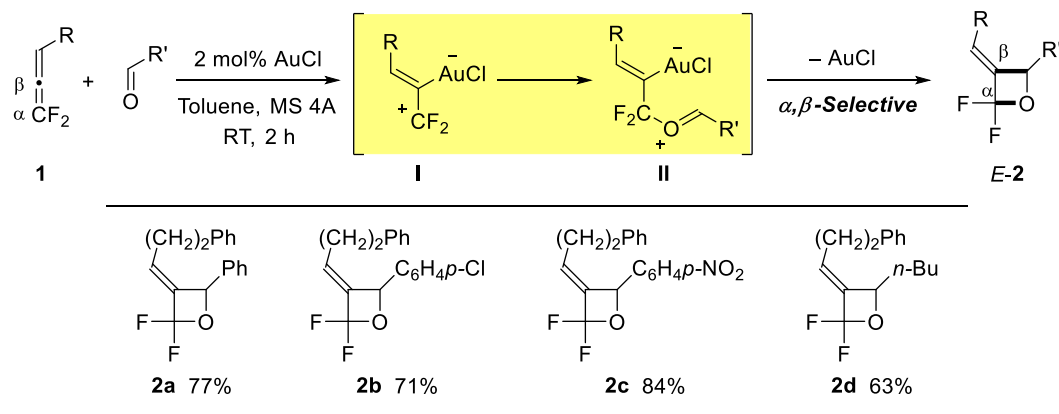
2,2-Difluorooxetanes were synthesized from 1,1-difluoroallenes and aldehydes via Au-catalyzed α,β -selective [2 + 2] cycloaddition. In this reaction, aldehydes attacked the localized allylic CF_2 cations, generated by coordination of difluoroallenes to the Au atom. Subsequent ring closure of the adducts afforded 3-alkylidene-2,2-difluorooxetanes regio- and diastereoselectively.

Keywords: Allenes; Cycloaddition; Fluorine; Gold catalysts; Oxetanes

先に我々は、1,1-ジフルオロアレンとエポキシドあるいはアジリジンの [2 + 3] 付加環化を行い、フッ素置換ヘテロ五員環化合物の合成法を確立した^{1,2)}。ここでは、まず 1,1-ジフルオロアレンと金(I)触媒から、フッ素置換基の α 炭素上に正電荷が局在化したアリル型 CF_2 カチオンを生じ、その α 炭素へのエポキシドまたはアジリジンの付加と、続く三員環の開環を伴う閉環によって、生成物を与えている。

今回我々は、1,1-ジフルオロアレンとアルデヒドの [2 + 2] 付加環化により、フッ素置換したヘテロ四員環化合物であるオキシタンの合成を検討した。オキシタンは医薬品や樹脂のモノマーにも含まれる重要な基本骨格であるが、そのフッ素化体の合成例は限られている。

塩化金(I)および MS 4A の存在下、1,1-ジフルオロアレン **1** にアルデヒドを作用させることにより、3-アルキリデン-2,2-ジフルオロオキシタン **2** を位置選択的かつ *E* 選択的に得た。本反応では、塩化金(I)によってアリル型 CF_2 カチオン **I** を生じ、その α 炭素をアルデヒドの酸素原子が位置選択的に攻撃し、生成した付加中間体 **II** の閉環によって、2,2-ジフルオロオキシタン **2** を与えたと考えている。



1) 須藤恭介, 瀧辺耕平, 市川淳士 日本化学会第 97 回春季年会 1E2-06, 2017.

2) 瀧辺耕平, 佐近和樹, 須藤恭介, 市川淳士 日本化学会第 98 回春季年会 2H2-17, 2018.