

## 金属リチウムを用いたフルオロアレーンの還元的ボリル化

(京大院理) ○佐藤 真也・深澤 瑞喜・齊藤 颯・依光 英樹

Reductive Borylation of Fluoroarenes by Means of Lithium Metal (*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Shinya Sato, Mizuki Fukazawa, Hayate Saito, Hideki Yorimitsu

Fluorine-containing arenes are often found in functional molecules such as pharmaceuticals, and fluoroarylboronic esters are considered to be useful building blocks for such fluorinated molecules. Although transition-metal-catalyzed defluoroborylation of polyfluoroarenes has been reported,<sup>1</sup> there remain some problems such as low regioselectivity and multiple borylation as a side reaction.

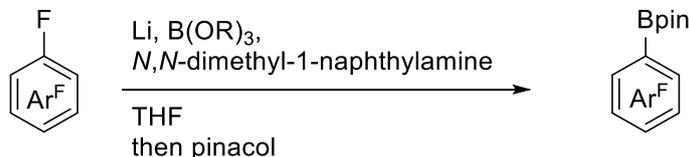
Recently we have been interested in the development of reductive borylation using alkali metals and alkoxyboranes.<sup>2</sup> Based on Yus's pioneering report about reductive transformations of fluoroarenes,<sup>3</sup> we finally found that monoborylation of C–F bonds in polyfluoroarenes took place by treatment of lithium metal in the presence of a trialkoxyboranes and *N,N*-dimethyl-1-naphthylamine as an electron transfer catalysts. In addition, defluorinative borylation of electronically biased substrates proceeded with good regioselectivity.

*Keywords* : fluoroarene, lithium metal, trialkoxyborane, borylation

含フッ素芳香環は医薬品などの有用分子に多く見られる骨格であり、そのビルディングブロックとしてフルオロアールボロン酸エステルは合成化学的価値が高い。フルオロアールボロン酸エステルの合成法として遷移金属触媒を用いたポリフルオロアレーンの脱フッ素ボリル化が挙げられるが、位置選択性の低さや多重ボリル化の併発といった課題があった。

近年当研究室ではアルカリ金属とアルコキシボランを用いた還元的ボリル化反応の開発に取り組んでいる<sup>2)</sup>。今回我々は還元的手法を用いるポリフルオロアレーンの選択的脱フッ素ボリル化を試みた。

フルオロアレーンの還元的変換に関する Yus の報告<sup>3)</sup>を元に検討した結果、トリアルコキシボランと電子移動触媒である *N,N*-ジメチル-1-ナフチルアミン共存下、ポリフルオロアレーンに対し金属リチウムを作用させると、炭素-フッ素結合が一箇所のみ還元的に切断されボリル化が進行することを見いだした。さらに、電子的摂動を与える官能基を有する基質では、位置選択的に脱フッ素ボリル化が進行した。



1) J. Zhou, M. W. Kuntze-Fechner, R. Bertermann, U. S. D. Paul, J. H. J. Berthel, A. Friedrich, Z. Du, T. B. Marder, U. Radius, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5250.

2) a) S. Ito, F. Takahashi, H. Saito, H. Yorimitsu, *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 1440. b) S. Koyama, F. Takahashi, H. Saito, H. Yorimitsu, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 8590.

3) D. Guijarro, M. Yus, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1135.