

電子環状反応を基盤とした含フッ素アゾシンおよびアザペンタレン誘導体の合成

(京工織工芸) ○河内一真・吉本英一郎・大石圭吾・湯村尚史・山田重之・今野勉
 Synthesis of Fluorine-Containing Azocine and Azapentalene Derivatives by Electrocyclic Reactions (Kyoto Institute of Technology, Faculty of Molecular Chemistry and Engineering)
 ○Kazuma Kawauchi, Eiichiro Yoshimoto, Keigo Ohishi, Takashi Yumura, Shigeyuki Yamada, Tsutomu Konno

Treatment of **6a** with an excess amount of DBU overnight yielded the corresponding azatetraene **Int-A**, stereoselectively, which subsequently underwent a smooth electrocyclic reaction to give the difluoroazocine derivative **7a** in good yield. When **6b** was used instead of **6a**, on the other hand, the corresponding **7b** was generated *in-situ* just like in the case of **6a**, followed by its deprotonation, subsequent intramolecular nucleophilic addition and defluorination, leading to the fluorinated azapentalene derivative **8b** in high yield.

Keywords : Fluorine; Azocines; Azapentalenes; Electrocyclic reaction

当研究室では、ここ数年、市販の4-ブromo-3,3,4,4-テトラフルオロブタ-1-エン(**1**)を用いた合成研究を精力的に展開しており、これまでに、テトラフルオロエチレン基含有シクロヘキサジエン **2** や2-メチレンピロリジン **3**、あるいはジヒドロピラン **4** やベンゾシクロヘプテン **5** など、数々の含フッ素環状化合物の合成について報告している(**Path A**)。この研究の一環として、今回、**1** から含フッ素アゾシンならびにアザペンタレンの合成に成功したので以下に報告する(**Path B**)。

すなわち、**1** から容易に調製可能なイミン **6a** (Y = H) に対し、過剰の DBU を加えて終夜攪拌したところ、2回の脱フッ化水素を経て、アザテトラエン中間体 **Int-A** が選択的に生成し、これが速やかに熱閉環反応を起こすことで、対応するジフルオロアゾシン誘導体 **7a** が良好な収率で得られた。一方、基質に **6b** (Y = Ph) を用いると、**6a** と同様に **Int-A** を経由してアゾシン誘導体 **7b** が得られるが、過剰な DBU による脱プロトン化、続く分子内求核付加ならびに脱フッ素化反応が速やかに進行し、含フッ素アザペンタレン誘導体 **8b** が得られた。

