

## BF<sub>2</sub> 錯体を経由した β -ジケトン類の位置選択的な γ 位ハロゲン化反応の開発

(名工大院工) ○小島 杏介・小野 克彦

Regioselective γ-Halogenation of β-Diketonate Compounds Using Their BF<sub>2</sub> Complexes  
(Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology) ○Kyosuke Kojima,  
Katsuhiko Ono

The bond formation reaction at the γ-position of β-diketone compounds does not proceed because the reactivity at the α-position is preferred. In this study, regioselective γ-halogenation was achieved by using a stable organoboron compound, β-diketonate BF<sub>2</sub> complex. The products can be easily converted to γ-halo-β-diketone compounds by hydrolysis. These compounds are expected to have a variety of synthetic applications, including as precursors of 3-(2H)-furanones derivatives, which widely found in natural products.

**Keywords :** Regioselective halogenation; β-diketone; BF<sub>2</sub> complex; N-halosuccinimide; Amine catalyst

β-ジケトンは優れた配位子であるほか、天然物のビルディングブロックなど様々な分野で注目される重要な化合物群である。β-ジケトンの多様な反応性は既によく理解されている一方で、γ炭素上での結合形成は、α炭素への反応が優先されるため困難である。本研究では、安定な有機ホウ素化合物であるβ-ジケトネート BF<sub>2</sub> 錯体を使用することで、γ位での位置選択的なハロゲン化を達成した。

アミン触媒存在下、N-ハロスクシンイミド (NXS) を BF<sub>2</sub> 錯体に作用させたところ、γ位でのハロゲン化が効率よく進行した。このとき、アミンや溶媒の選択によって反応性が劇的に変化することを確認した。また、生成物に導入されるハロゲン原子の数については、各ハロゲンの立体効果が影響しており、その結果、トリクロロ体 (X<sub>1</sub> = X<sub>2</sub> = X<sub>3</sub> = Cl)、ジブロモ体 (X<sub>1</sub> = X<sub>2</sub> = Br, X<sub>3</sub> = H)、モノヨード体 (X<sub>1</sub> = I, X<sub>2</sub> = X<sub>3</sub> = H) などが得られた。さらに、本手法によりハロゲン化された BF<sub>2</sub> 錯体は、加水分解によって容易にγ-ハロ-β-ジケトンへの変換が可能であった。これは、天然物に広く存在する3-(2H)-フラノン誘導体など、様々な合成用途に利用できる。本発表では、最適化された反応条件に基づく基質適用範囲ならびに反応機構も併せて報告する。

