

phospha-Brook 転位によるアリールトリフルオロメチルケトンの脱フッ素官能基化反応

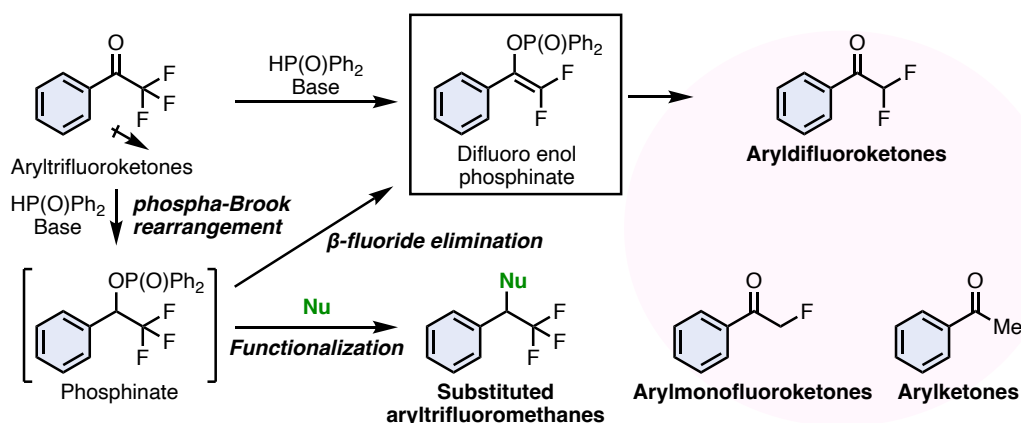
(早大院先進理工) ○黒澤 美樹・山口 潤一郎

Defluorinative Functionalization of Aryltrifluoromethylketones via a phospha-Brook Rearrangement (Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University)
○Miki B. Kurosawa, Junichiro Yamaguchi

We have developed defluorinative functionalizations of aryltrifluoromethylketones via a phospha-Brook rearrangement. Aryltrifluoromethylketones with diphenylphosphine oxide in the presence of a base led to phospha-Brook rearrangement followed by β -fluoride elimination to give aryldifluoromethylketones. By changing the equivalent amount of diphenylphosphine oxide and the type of base, monofluoroaryl ketones, aryl ketones, and substituted aryl trifluoromethanes (with various nucleophiles) can be produced.

Keywords : phospha-Brook rearrangement; aryltrifluoromethylketone; defluorinative reaction; functionalization

我々は最近、パラジウム触媒存在下、芳香族カルボニル化合物の脱酸素型変換反応を開発した¹⁾。その反応を応用し、芳香族カルボン酸誘導体として誘導可能な高い求電子性を有するアリールトリフルオロメタンに着目した²⁾。これを脱酸素条件に附せば、脱酸素反応が進行したベンジルトリフルオロメタンが得られると考えた。しかし、アリールトリフルオロメタン、ジフェニルホスフィンオキシドと塩基を加熱攪拌すると、思いがけず β -フッ素脱離が進行したアリールジフルオロメタンが得られた。用いるジフェニルホスフィンオキシドの当量を変更することで、モノフルオロアリールケトン、アリールケトンを得ることに成功した。また、用いる塩基を変えることで中間体であるホスフィナートと求核剤が反応し、置換アリールトリフルオロメタンを与えた。



- 1) [a] Kurosawa, M. B.; Isshiki, R.; Muto, K.; Yamaguchi, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7386–7392.
[b] Kurosawa, M. B.; Kato, K.; Muto, K.; Yamaguchi, J. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 10743–10751.
- 2) Liu, X.; Liu, L.; Huang, T.; Zhang, J.; Tang, Z.; Li, C.; Chen, T. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4930–4934.