

分子内 Heck 反応を用いたテトラフルオロエチレン基含有二環式化合物の選択的合成

(京工織大工芸) ○山口 真緒・玉本 健・森下原 卓・山田 重之・今野 勉

Selective synthesis of bicyclic compounds containing tetrafluoroethylene group *via* intramolecular Heck reaction (Kyoto Institute of Technology, Faculty of Molecular Chemistry and Engineering) ○Mao Yamaguchi, Ken Tamamoto, Suguru Morishitabara, Shigeyuki Yamada, Tsutomu Konno

On treating 2-iodo-1-(1,1,2,2-tetrafluoro-3-buten-1-yl)benzene (**1**) with 2.0 equiv. of AgBF_4 in 8 mol% of $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in MeOH at 60 °C for 12 h, Heck reaction took place very smoothly, leading preferentially to the 5-*exo*-trig type products **2** than the 6-*endo*-trig type products **3**. Similarly, the Heck reaction of 2-bromo-1-(2,2,3,3-tetrafluoro-1-methoxy-4-penten-1-yl)benzenes (**4**) under the similar reaction conditions afforded exclusively the 7-*endo*-trig type products **5**, and no 6-*exo*-trig type products **6** were detected.

Keywords : Fluorine; Tetrafluoroethylene group; Heck reaction; Tetrafluoroethylenated indane; Tetrafluoroethylenated benzocycloheptene

テトラフルオロエチレン(CF_2CF_2)骨格を有する化合物は、極めてユニークな性質を発現するため、近年、大変注目されている。しかし、そうした化合物の合成法は限定的であり、とりわけ環骨格内に CF_2CF_2 基を有する化合物の構築法については、その開発研究が極めて立ち遅れているのが現状である。

当研究室では、 CF_2CF_2 基を有するジアゾニウム塩 **1a** や **2a** を用いた分子内 Heck 反応によるベンゾ縮合環の構築法について、以前、報告しているが(下図)、基質が自由に調製できない場合が多く、基質適用限界に大きな問題を抱えていた。そこで、**1a** や **2a** に代わり、調製が容易で、かつ多種多様なハロゲン化アリール **1b** ならびに **2b** を用いた分子内 Heck 反応により、 CF_2CF_2 基含有環状化合物が構築できないかと考えた。

種々、検討した結果、**1b** や **2b** に、MeOH 中、触媒量のパラジウム錯体とともに、2.0 当量の AgBF_4 を加え、60 °C にて 12 時間攪拌すると、それぞれ分子内 Heck 反応が極めて良好に進行することがわかった。**1b** からは、主生成物の 5-*exo*-trig 型インダン誘導体 **3** が、副生成物の 6-*endo*-trig 型ジアリン誘導体 **4** とともに得られた。一方、**2b** からは、6-*exo*-trig 型環化生成物 **5** はまったく認められず、独占的に 7-*endo*-trig 型ベンゾシクロヘプテン誘導体 **6** が高収率で得られた。発表では、詳細な基質適用限界についても述べる予定である。

