

新規キラルアニオン型ジカルボキシレート相間移動触媒を用いたフェノール類の脱芳香族的な不斉フッ素化反応

(兵庫県大学院理) ○松林 祐希・下垣 実央・藤田 守文・三宅 由寛

Enantioselective Fluorinative Dearomatization of Phenols using Novel Chiral Anion Dicarboxylate Phase-Transfer Catalyst

(Graduate School of Science, University of Hyogo) ○Yuki Matsubayashi, Mio Shimogaki, Morifumi Fujita, Yoshihiro Miyake

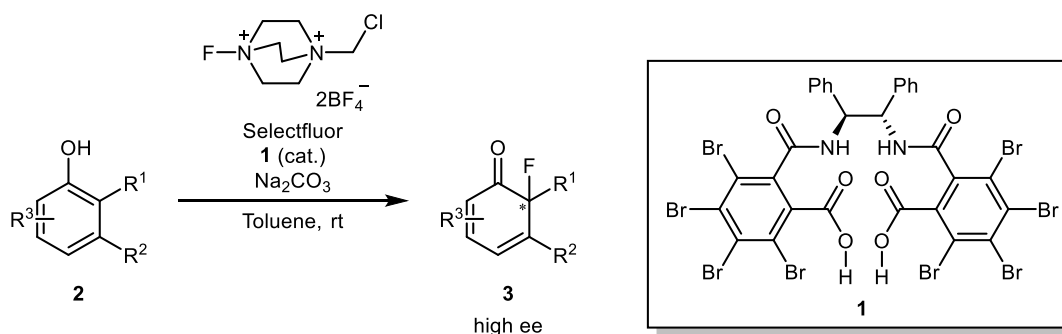
We have successfully synthesized a novel chiral dicarboxylate phase-transfer catalyst from a readily available chiral diamine and a bromine-containing phthalic anhydride in one step. The obtained catalyst is found to enable highly enantioselective fluorinative dearomatization of phenols with Selectfluor.

Keywords : Asymmetric Fluorination Reaction, Phase-Transfer Catalysts

フッ素置換基を持つ有機化合物は独特な性質を持ち、生理活性物質や液晶材料などでの利用が注目されている。しかし、天然に存在する有機フッ素化合物は極めて少なく、有機合成によるフッ素導入が必要である。そのため、様々な骨格をもつ含フッ素化合物の合成法の開発は重要な課題である。

フェノール類のエナンチオ選択的脱芳香族化反応は、得られる生成物が有用なキラルビルディングブロックとなる、およびキラル四置換炭素の構築が可能である、という特徴を持ち、複雑な構造を持つ天然物や機能性物質合成への利用価値が高い。しかし、脱芳香族的な不斉フッ素化の例はわずか2例に限られている^[1,2]。本研究では、脱芳香族的な不斉フッ素化反応に有効な新規不斉触媒の開発と反応条件の探索を行った。

新規触媒としてキラルアニオン型ジカルボキシレート相間移動触媒 **1** を合成した。**1** は入手容易なキラルジアミンとテトラブロモフタル酸無水物とから一段階で合成できる。触媒 **1** と塩基の存在下、フェノール **2** と Selectfluor とをトルエン中、室温で反応させたところ、目的の脱芳香族的なフッ素化反応が進行し、対応する生成物 **3** が良好な収率かつ高いエナンチオ選択性で得られた。発表では基質の適用範囲を報告する。



[1] D. Toste, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1268. [2] Y. Hamashima, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 14101