

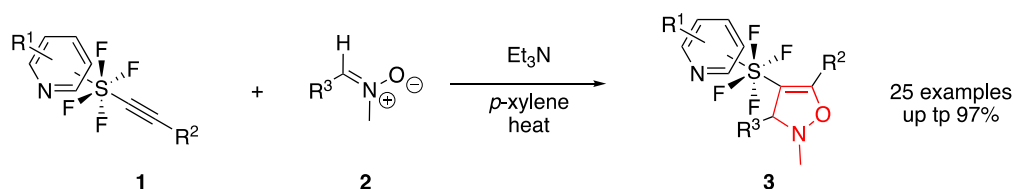
イソキサゾリン構造を有する新規テトラフルオロスルファニル化合物の合成

(名工大院工¹・宇部興産²)○羽田 謙志郎¹・丸野 晃暉¹・斎藤 記庸²・柴田 哲男¹
 Synthesis of Novel Tetrafluorosulfanyl Compounds with Isoxazole Structure (¹*Grad. Sch. Eng., Nagoya Inst. of Tech.*, ²*Ube Industries*)○Kenshiro Hada,¹ Koki Maruno,¹ Norimichi Saito,² Norio Shibata¹

The *trans*-tetrafluoro- λ^6 -sulfanyl (SF₄) unit exhibits high lipophilicity and electron-withdrawing properties. The SF₄ moiety can connect to two substitutes linearly, which should be attractive for molecular design in pharmaceuticals, agrochemicals, and functional materials. However, the synthetic methods for SF₄ compounds are limited. Our group reported the synthesis of pyridine-SF₄-triazole compounds by click reaction of pyridine-SF₄-alkynes with organic azides. To enlarge the SF₄-molecular library, we present the synthesis of pyridine-SF₄-isoxazolines by 1,3-dipolar cycloaddition of pyridine-SF₄-alkynes **1** and nitrones **2**. The 1,3-dipolar cycloaddition reaction was proceeded smoothly in the presence of Et₃N in *p*-xylene at high temperature to afford the pyridine-SF₄-isoxazolines **3**. The reaction of various SF₄-alkyne and nitrones provided the corresponding pyridine-SF₄-isoxazoles **3** in high yields.

trans-テトラフルオロ- λ^6 -スルファニル (SF₄) は、高い脂溶性と電子求引性を示すフッ素-硫黄官能基の1種である。SF₄部位は、2つの置換基を非共役的かつ直線状に連結する。そのため、医薬品や機能性材料の直線構造の代替として期待されるが、SF₄化合物の合成法は限られており、SF₄化合物のライブラリー開拓が望まれている。これまで我々は、ピリジン環とSF₄が連結した構造に着目し、pyridine-SF₄にアルキル鎖、アルケン、アルキンが連結したSF₄化合物を報告している¹⁾。また、pyridine-SF₄-アルキンに対してアジド化合物とクリック反応を行うことで、SF₄に2つのAr基が連結したpyridine-SF₄-トリアゾールの合成も報告した²⁾。今回、SF₄-化合物のライブラリー拡張を目指し、pyridine-SF₄-アルキン **1** とニトロソ **2** の1,3-双極子付加環化反応によるpyridine-SF₄-イソキサゾリンの合成を行った。

pyridine-*trans*-SF₄-アルキン **1** とニトロソ **2** を *p*-xylene 溶媒中、Et₃N 存在下、高温で反応させたところ、高収率で生成物 **3** を得ることに成功した (Scheme 1)。基質一般性を検討したところ、種々のSF₄-アルキンや、ニトロソに適用可能であり、良好な収率でイソキサゾリン体を得ることに成功した。



Scheme 1

- 1) K. Niina, K. Tanagawa, Y. Sumii, N. Saito, N. Shibata, *Org. Chem. Front.* **2020**, 7, 1276.
- 2) P. Das, K. Niina, T. Hiromura, E. Tokunaga, N. Saito, N. Shibata, *Chem. Sci.* **2018**, 9, 4931.