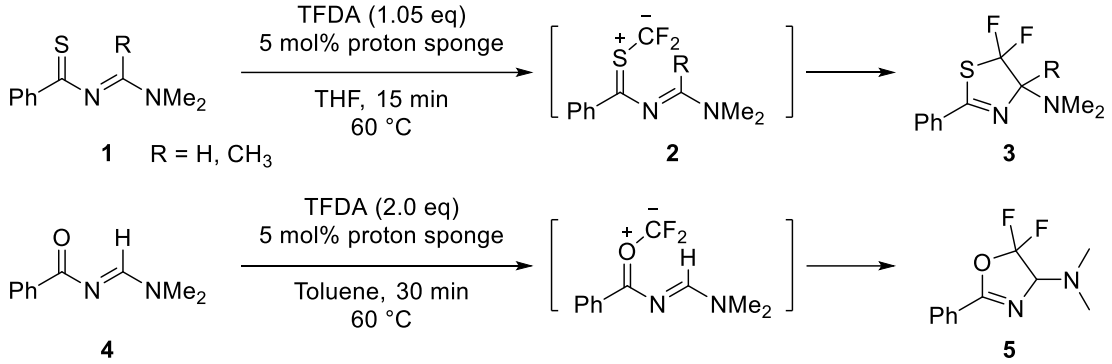
ジフルオロカルベンと *N*-(チオ)アシルアミジンの[4 + 1]付加環化によるフッ素置換ヘテロ環の構築

（筑波大数理）○諸田 悠樹・渕辺　耕平・市川 淳士
Construction of Fluorinated Heterocyclic Rings by [4 + 1] Cycloaddition of Difluorocarbene and *N*-(Thio)acylamidines (*Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○ Yuki Morota, Kohei Fuchibe, Junji Ichikawa

Fluorine-substituted thiazolines were synthesized by the reaction of *N*-thioacylamidines with trimethylsilyl difluoro(fluorosulfonyl)acetate (TFDA) in the presence of 5 mol% of a proton sponge catalyst. This reaction was applied to the synthesis of the corresponding oxazolines by using *N*-acylamidines as substrates.
Keywords : Acylamidines, Cycloaddition, Difluorocarbene, Oxazoles, Thiazoles

窒素と硫黄(酸素)を含むヘテロ五員環は、様々な有用化合物の骨格に含まれるが、その環炭素フッ化体の合成例は限られる。一方当研究室では、チオカルボニル化合物とジフルオロカルベンから生じるジフルオロチオカルボニルイリドを用い、合成反応を開発してきた。すなわち、ジフルオロチオカルボニルイリドの閉環で三員環中間体のジフルオロチイランとし、続く脱硫[1)]や環拡大[2)]で、ジフルオロアルケンやフルオロチエノチオフェンを合成した。本研究では、π系を拡張したチオカルボニルイリドを用いて、五員環を構築し、フッ素置換チアゾリン(オキサゾリン)の合成を狙った。

THF 中 *N*-チオアシルアミジン **1** に対し、5 mol%のプロトンスポンジ存在下 60 ℃でジフルオロ(フルオロスルホニル)酢酸トリメチルシリル(TFDA)を作用させたところ、目的のフッ素置換チアゾリン **3** が得られた。ここでは、ジフルオロチオカルボニルイリド **2** からイミドイル炭素への分子内攻撃が進行し、五員環を形成している。同様に、アシルアミジン **4** からは対応するオキサゾリン **5** を合成した。また、得られたチアゾリン **3** は、脱フッ化水素(R = H)やホフマン脱離と S_N2'反応(R = CH_3)により、それぞれチアゾール誘導体へと誘導できた。



1) Takayama, R.; Yamada, A.; Fuchibe, K.; Ichikawa, J. *Org. Lett*. **2017**, *19*, 5050. 2) Fuchibe, K.; Mukohara, I.; Yamada, A.; Miyazaki, D.; Takayama, R.; Ichikawa, J. *Org. Lett*. **2021**, doi/10.1021/acs.orglett.1c03805.

© The Chemical Society of Japan