

CF₂H ボレートの酸化を経由する新規ジフルオロメチル化反応の開拓研究

(東工大物質理工) ○小長谷 翔・伊藤 繁和

Developing novel difluoromethylation reactions via oxidation of CF₂H borates (*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Kakeru Konagaya, Shigekazu Ito

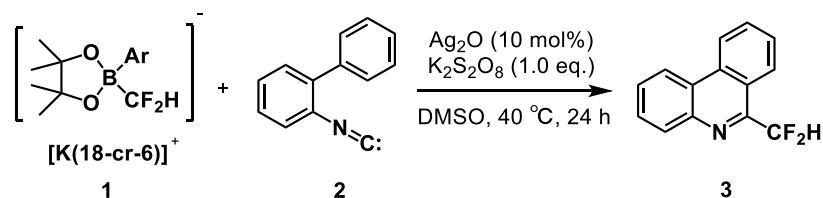
Recently we reported synthesis of a difluoromethylborate [pinB-(Ph)CF₂H][K⁺(18-cr-6)] **1a** as an air-stable crystalline compound by reaction of difluoromethyltrimethylsilane (Me₃SiCF₂H) and a phenylboronic ester (pinBPh) in the presence of potassium *tert*-butoxide and 18-crown-6.^[1] The difluoromethylated boron compound **1a** is quite attractive as a novel difluoromethylating reagent. In this paper, we disclose attempts to develop a radicalic difluoromethylation reaction via oxidation of difluoromethylborates **1**.

In this study, we utilized difluoromethylborates **1** for intramolecular cyclizations including addition of difluoromethyl radical to isonitrile.^[2] To our delight, **1a** was allowed to react with 2-isocyanobiphenyl **2** in the presence of silver oxide and potassium peroxodisulfate, and the expected difluoromethylphenanthridine **3** was obtained in 29% yield via putative generation of difluoromethyl radical. The details including optimization of reaction conditions and substrate scope will be discussed.

Keywords : Difluoromethyl Group; Borates; Radicals

当研究室では最近、Ruppert-Prakash 試薬を還元して得られる HCF₂SiMe₃ とフェニルボロン酸エステル pinBPh をクラウンエーテル存在下でカリウム *tert*-ブトキシドと反応させることによって、ジフルオロメチルボレート [pinB⁻(Ph)CF₂H][K⁺(18-cr-6)] **1a** を大気中安定な固体として合成単離できることを見出した^[1]。B-CF₂H 結合をもつ **1a** は新規なジフルオロメチル基導入剤となることが期待される。そこで本研究では、ジフルオロメチルボレート **1** に対して酸化剤を作用させることによるラジカル的なジフルオロメチル化反応の開発を試みた。

今回はイソニトリルへのジフルオロメチルラジカル付加を経由する分子変換反応に着目して検討を行った^[2]。すなわち、酸化銀とペルオキシニ硫酸カリウムの存在下、ジメチルスルホキシド溶媒中ジフルオロメチルボレート **1** と 2-イソシアノビフェニル **2** を反応させたところ、アリール置換基としてフェニルを導入した **1a** を用いた場合は 29%の収率で目的のジフルオロメチルフェナントリジン **3** が得られた。反応の条件検討などの詳細については当日報告する。



[1] A. Yokawa, S. Ito, *Chem. Asian J.* **2020**, 15, 3432.

[2] Y. S. Ding, N. Zhao, Q. Ma, S. Tian, H. Ren, M. Zhu, K. Li, Z. Miao, *Chem. Lett.* **2018**, 47, 562.