

イミンを利用したベンザインのハロフルオロ化合物への挿入反応

(群馬大院理工) ○橋本 麟太郎・網井 秀樹・杉石 露佳

Insertion reaction of benzyne into halofluoro compounds using imines (*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Rintaro Hashimoto, Hideki Amii, Tsuyuka Sugiishi

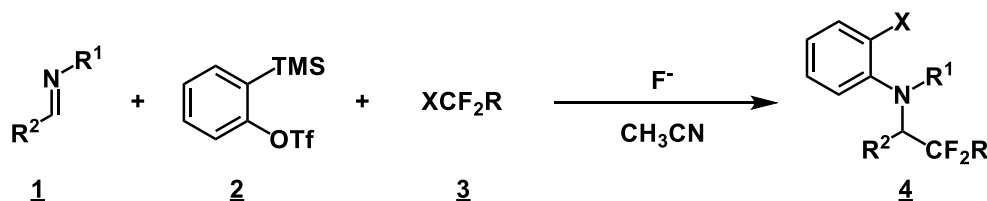
Organofluorine compounds have been used in pharmaceuticals, pesticides, and functional materials, so the development of new synthetic methods of organofluorine compounds is highly required. Halofluoro compounds have been widely used for the synthesis of organofluorine compounds, but most of them are substitution reactions, and there are a few examples of ionic insertion reactions utilizing the halogen atoms. We are interested in the insertion reaction of benzyne into halofluoro compounds with imines.¹ In this presentation, we report the three-component reaction of imines **1**, benzyne precursors **2**, and halofluoro compounds **3**.

When the reaction of 1-cyclohexyl-*N*-methylmethanimine **1**, benzyne precursor **2**, and ethyl bromodifluoroacetate **3** was carried out in acetonitrile in the presence of fluoride ion, the desired compound **4** was obtained in 22% yield. Furthermore, when the fluoride was changed to tetrabutylammonium difluorotriphenylsilicate (TBAT), the yield was improved to 38%.

Keywords : Fluorine; Benzyne; Halofluoro compounds; Imine; Three-component reaction

有機フッ素化合物は医薬、農薬、機能性材料として活用されており、その多様な合成開発が必要とされている。有機フッ素化合物の合成には、ハロフルオロ化合物が広く用いられてきたが、その多くは置換反応であり、ハロゲン原子を活かしたイオンの挿入反応は少ない。私たちは、イミンを利用し、ベンザインをハロフルオロ化合物へ挿入する反応¹⁾の詳細を調査することにした。本発表では、イミン **1**、ベンザイン前駆体 **2**、ハロフルオロ化合物 **3** の三成分を用いた反応を報告する。

実際に、1-シクロヘキシル-*N*-メチルメタンイミン **1**、ベンザイン前駆体 **2** とブROMOジフルオロ酢酸エチル **3** を、アセトニトリル中、フッ化セシウム存在下で作用させたところ、目的の化合物 **4** が収率 22% で得られた。さらに、活性化剤をテトラブチルアンモニウムジフルオロトリフェニルシリケート (TBAT) に変更したところ、収率は 38% に向上した。



1) S. J. Li, Y. Wang, J. K. Xu, D. Xie, S. K. Tian, Z. X. Yu, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 4545.