

銅触媒を用いた 1-トリフルオロメチルチオアルケンの位置選択的アリルホウ素化

(阪大院工) ○小島 有貴・平野 康次

Copper-Catalyzed Regioselective Allylboration of 1-Trifluoromethylthioalkenes (*Graduate School of Engineering, Osaka University*)

○Yuki Kojima, Koji Hirano

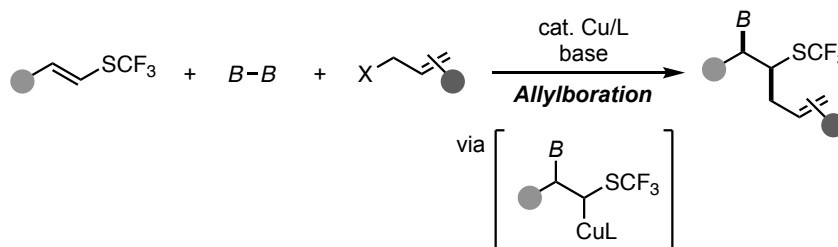
Trifluoromethylthio (SCF_3) group has received significant attention in the design and synthesis of pharmaceuticals and agrochemicals because of its strong electron-withdrawing effect and high lipophilicity. Therefore, the development of efficient synthetic method to construct SCF_3 -containing organic molecules is an important task in synthetic community. We recently focused on the synthesis of SCF_3 molecules using 1-trifluoromethylthioalkenes as the starting platform: Copper-catalyzed regioselective hydroboration¹⁾ and hydroallylation of 1-trifluoromethylthioalkenes were developed. In these reactions, the judicious choice of ligand successfully promoted the functionalization of an α - SCF_3 organocopper intermediate with electrophiles, leading to the C–B and C–C bond formations at the α -position to SCF_3 .

Based on the aforementioned strategy, herein, we report the copper-catalyzed regioselective allylboration of 1-trifluoromethylthioalkenes with diborons and allylic electrophiles. The addition of the borylcopper species and subsequent allylation reaction can introduce two substituents into the 1-trifluoromethylthioalkenes simultaneously.

Keywords : Copper Catalysts; Allylboration; Organofluorine Compounds; Organoboron Compounds; Trifluoromethylthio Group

トリフルオロメチルチオ (SCF_3) 基は強い電子求引性と非常に高い脂溶性を示すことから医薬品や農薬の設計において近年注目されている。そのため、 SCF_3 基を含む化合物の効率的な合成法の開発は重要な研究課題である。最近我々は、銅触媒を用いて 1-トリフルオロメチルチオアルケンの位置選択的ヒドロホウ素化反応¹⁾およびヒドロアリル化反応を達成している。これらの反応では、適切な配位子を用いることで α -トリフルオロメチルチオ有機銅中間体と求電子剤との反応が速やかに進行し、 SCF_3 基の α 位での炭素–ホウ素および炭素–炭素結合形成が効率的に進行する。

この手法を基に、本研究では適切な銅触媒存在下、1-トリフルオロメチルチオアルケンに対してジボロンおよびアリル求電子剤を作用させることで位置選択的アリルホウ素化反応が進行することを見出した。



1) Y. Kojima, Y. Nishii, K. Hirano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202403337.