

フルオロアルキル化 1,3-ブタジエン誘導体の高位置かつ高立体選択的合成とその応用

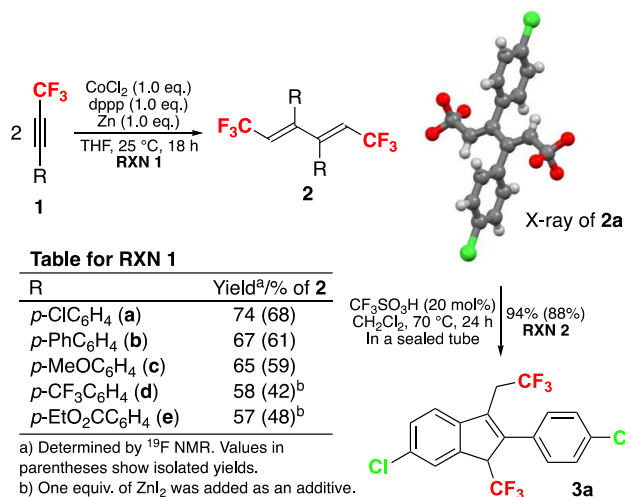
(京工繊大工芸)○吉岡雄大・岸本直人・公文達也・安井基博・山田重之・今野勉
 Highly Regio- and Stereoselective Synthesis of Fluoroalkylated 1,3-Butadiene Derivatives and Their Applications (*Faculty of Molecular Chemistry and Engineering, Kyoto Institute of Technology*) ○Yudai Yoshioka, Naoto Kishimoto, Tatsuya Kumon, Motohiro Yasui, Shigeyuki Yamada, Tsutomu Konno

Treatment of 1-aryl-3,3,3-trifluoroprop-1-ynes with 1.0 equiv. each of CoCl_2 , dppp, and Zn in THF at ambient temperature for 18 h gave the corresponding dimerization products, fluoroalkylated 2,3-diaryl-1,3-butadiene derivatives with high regio- and stereoselectivity in high yields. Subsequently, exposure of the 1,3-butadienes with 20 mol% trifluoromethanesulfonic acid in CH_2Cl_2 at 70 °C for 24 h resulted in a smooth intramolecular Friedel-Crafts reaction, affording the indene derivatives in high yields.

Keywords : Fluorine-containing internal alkynes; Dimerization; 1,3-Butadiene derivatives; Intramolecular Friedel-Crafts reaction; Indene derivatives

1,3-ブタジエンユニットは、天然物や医薬品の構造中に広く認められる骨格であり、古くからその骨格の効率的合成法の開発が活発に行われてきた。この 1,3-ブタジエン骨格にフルオロアルキル基を導入することで、フッ素原子の特異的な性質に起因して、興味ある分子機能の発現が大いに期待されるが、そうした含フッ素 1,3-ブタジエンの合成法はこれまでほとんど報告されていない。そこで本研究では、含フッ素アルキンの二量化反応を基盤とするフルオロアルキル化 1,3-ブタジエン誘導体の新規合成法を検討した。

反応条件を精査したところ (RXN 1), THF 中, 含フッ素アルキン **1** に対して, 1.0 当量の CoCl_2 , dppp, ならびに金属亜鉛を作用させ, 室温で 18 時間撹拌することで, 対応する二量化生成物である 1,3-ブタジエン誘導体 **2** が, 高位置かつ高立体選択的に, 良好な収率で得られることがわかった (Table)。この際, 置換基 R として, 強力な電子求引基である CF_3 基や CO_2Et 基を有する芳香族置換基の場合,



1.0 当量の ZnI_2 を添加剤として加えることで, 目的生成物が良好な収率で得られた。また, 耐圧管中, 得られた 1,3-ブタジエン誘導体 **2a** の CH_2Cl_2 溶液に 20 mol% の $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ を作用させ, 70 °C で 24 時間撹拌したところ, 分子内 Friedel-Crafts 反応が進行し, 対応するインデン誘導体 **3a** が高収率で得られることもわかった (RXN 2)。