

## フタロイルジフルオリドを用いたカルボン酸無水物の触媒的脱酸素的フッ素化反応の開発とその展開

(岐阜大工<sup>1</sup>) ○笹島 誠悟<sup>1</sup>・荻原 陽平<sup>1</sup>

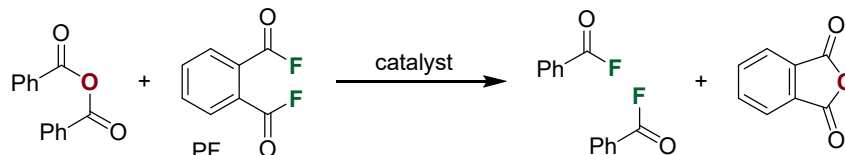
Catalytic deoxyfluorination of carboxylic anhydrides using phthaloyl difluoride: development and applications (<sup>1</sup>*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○ Seigo Sasajima,<sup>1</sup> Yohei Ogiwara<sup>1</sup>

Deoxyfluorination has been recognized as a powerful synthetic strategy for the direct conversion of oxygen-containing compounds into fluorinated molecules, and a variety of deoxyfluorination reagents, such as DAST, have been developed to date. Our research group has previously reported a palladium-catalyzed deoxyfluorination of carboxylic anhydrides using a benzoyl fluoride derivative as the deoxyfluorination reagent. However, this method required an excess amount of substrate due to the reversible nature of the acyl exchange process. In this study, we found that phthaloyl difluoride (PF) serves as an efficient deoxyfluorination reagent for carboxylic anhydrides under metal catalysis. This transformation is proposed to be driven by the formation of thermodynamically stable phthalic anhydride.

**Keywords** : Phthaloyl Difluoride; Deoxyfluorination; Phthalic Anhydride; Catalytic Transformation; Carboxylic Anhydrides

脱酸素的フッ素化は、含酸素化合物をフッ素化合物へと直接変換できる強力な合成手法として知られており、DASTに代表されるさまざまな脱酸素的フッ素化試薬や反応がこれまでに開発されてきた<sup>1)</sup>。当研究室でも、カルボン酸無水物のパラジウム触媒反応において、フッ化ベンゾイル誘導体 (ArC(=O)F) を作用させると、カルボン酸無水物から対応するフッ化アシルが生成する脱酸素的フッ素化型の反応を見出している<sup>2)</sup>。しかしこの変換は、平衡的なアシル交換に基づく可逆反応であるため、一方の試薬を過剰量用いる必要があった。今回我々は、フタロイルジフルオリド (PF) を脱酸素的フッ素化試薬として利用する、より効率的な変換反応を見出した。

安息香酸無水物に対してフタロイルジフルオリド (PF) を1当量用い、触媒存在条件下で反応させると、反応はほぼ定量的に進行し、対応するフッ化ベンゾイルと無水フタル酸が高収率で生成した。無水フタル酸とフッ化ベンゾイルを用いた逆反応が全く進行しなかったことから、この反応は安定な無水フタル酸の形成を駆動力とする不可逆的な脱酸素的フッ素化であると考えている。



1) (a) Champagne, P. A.; Desroches, J.; Hamel, J.-D.; Vandamme, M.; Paquin, J.-F. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9073. (b) Hu, W.-L.; Hu, X.-G.; Hunter, L. *Synthesis* **2017**, *49*, 4917. (c) Aggarwal, T.; Sushmita; Verma, A. K. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 6452. (d) Jelen, J.; Tavčar, G. *Synthesis* **2025**, *57*, 1517.

2) Ogiwara, Y.; Hosaka, S.; Sakai, N. *Organometallics* **2020**, *39*, 856.