

ロジウム–アルミニウム複核金属錯体を触媒とするフェノール誘導体のマグネシウム化反応

(京大院工) ○城戸 春香・藤井 郁哉・仙波 一彦・中尾 佳亮

Magnesiation of Phenol Derivatives Catalyzed by Rhodium–Aluminum Bimetallic Complexes
(Graduate School of Engineering, Kyoto University)

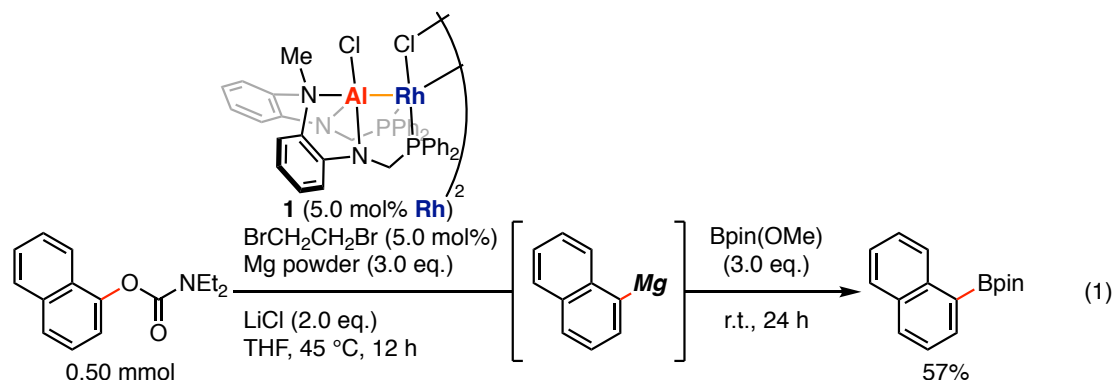
○Haruka Kido, Ikuya Fujii, Kazuhiko Semba, Yoshiaki Nakao

Grignard reagents have played many important roles in organic synthesis. They are conventionally prepared from the corresponding aryl halides and magnesium, while their preparation from phenol derivatives, which are readily available and widely present in natural products, has not been reported. Our group has previously reported the catalytic magnesiation of C–F bonds of aryl fluorides by rhodium–aluminum bimetallic complexes.¹⁾ Here, we report that the rhodium–aluminum complexes enable the magnesiation of C–O bonds of phenol derivatives with easy-to-handle magnesium powder in a catalytic manner.

Keywords : rhodium; aluminum; phenol derivatives; Grignard reagents

Grignard反応剤は、調製容易かつ高活性な有機金属反応剤として、有機合成において重要な役割を担ってきた。通常、それらに対応する有機ハロゲン化物とマグネシウム粉末から調製される。一方で、それら反応剤を入手容易で天然にも豊富に存在するフェノール誘導体から調製できれば有用であるが、これまでに報告例はない。以前に我々は、ロジウム–アルミニウム複核金属錯体による炭素–フッ素結合の触媒的マグネシウム化反応を報告した¹⁾。今回、同様の複核金属錯体によるフェノール誘導体の炭素–酸素結合の触媒的マグネシウム化を見つけた。

1-ナフタレニルジエチルカーバメート (0.50 mmol) とマグネシウム粉末 (3.0 eq.) を Rh–Al 錯体 **1** (5.0 mol% Rh) 存在下, THF 中, 45 °C で 12 時間反応させた (式 1)。得られた反応混合物を Bpin(OMe) と反応させたところ, 対応するホウ素化体を収率 57% で得た。



1) Fujii, I.; Semba, K.; Li, Q.-Z.; Sakaki, S.; Nakao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 11647.