

ロジウム–アルミニウム複核金属錯体を触媒とするフッ化アルキルのマグネシウム化反応

(京大院工) ○肥後 諒大・藤井 郁哉・仙波 一彦・中尾 佳亮

Magnesiumation of Alkyl Fluorides Catalyzed by Rhodium–Aluminum Bimetallic Complexes
(Graduate School of Engineering, Kyoto University)

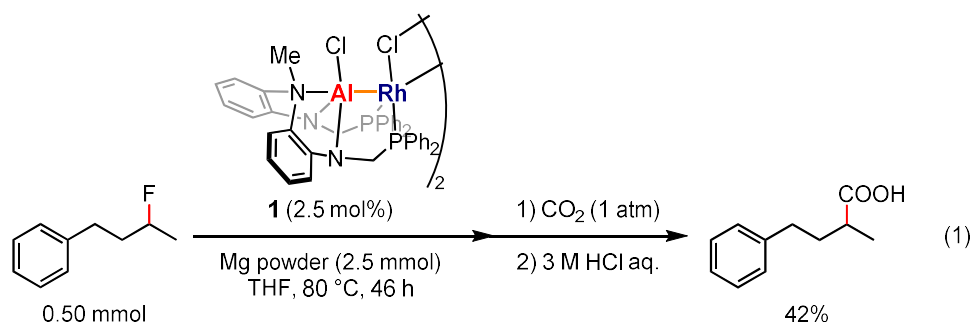
○Ryota Higo, Ikuya Fujii, Kazuhiko Semba, Yoshiaki Nakao

Alkylmagnesium reagents are indispensable for organic synthesis due to their high reactivity and availability. They are generally prepared from the corresponding alkyl iodides, bromides or chlorides and magnesium turnings. On the other hand, alkyl fluorides bearing a strong carbon–fluorine bond require a stoichiometric amount of highly reactive magnesium reagents such as the Rieke magnesium to generate the alkylmagnesium reagents. Here, we report that the magnesiumation of carbon–fluorine bond of alkyl fluorides with easy-to-handle magnesium powder can be catalyzed by rhodium–aluminum bimetallic complexes.

Keywords: rhodium; aluminum; alkyl fluorides; Grignard reagents; magnesium

アルキルマグネシウム反応剤は、その入手容易性と高い反応性により、有機合成化学において欠かせない反応剤である。通常、それらに対応するヨウ化、臭化、または塩化アルキルと取り扱い容易なマグネシウム片を用いて調製される。一方、強固な炭素–フッ素結合を有するフッ化アルキルからアルキルマグネシウム反応剤を調製するには、Rieke マグネシウムなどの高活性なマグネシウム反応剤を用いる必要があった¹⁾。今回我々は、ロジウム–アルミニウム複核金属錯体を触媒として利用すると、フッ化アルキルとマグネシウム粉末からアルキルマグネシウム反応剤を調製できることをみつけた。

例えば、2-フルオロ-4-フェニルブタン (0.50 mmol) とマグネシウム粉末 (2.5 mmol) を Rh–Al 錯体 **1** 2.5 mol% 存在下、THF 中、80 °C で 46 時間反応させた (式 1)。得られた反応混合物を二酸化炭素と反応させた後、酸でクエンチしたところ、2-メチル-4-フェニルブタン酸を収率 42% で得た。



1) (a) Rieke, R. D.; Bales, S. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1775. (b) Coates, G.; Ward, B. J.; Bakewell, C.; White, A. J. P.; Crimmin, M. R. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 16282.