

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リーのマグネシウム化を経る熊田–玉尾–Corriu カップリング反応

(京大院工) ○藤井 郁哉・仙波 一彦・中尾 佳亮

Rhodium–Aluminum Bimetallic Complexes Catalyzed Kumada–Tamao–Corriu Coupling through Magnesiumation of Aryl Fluorides (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*)

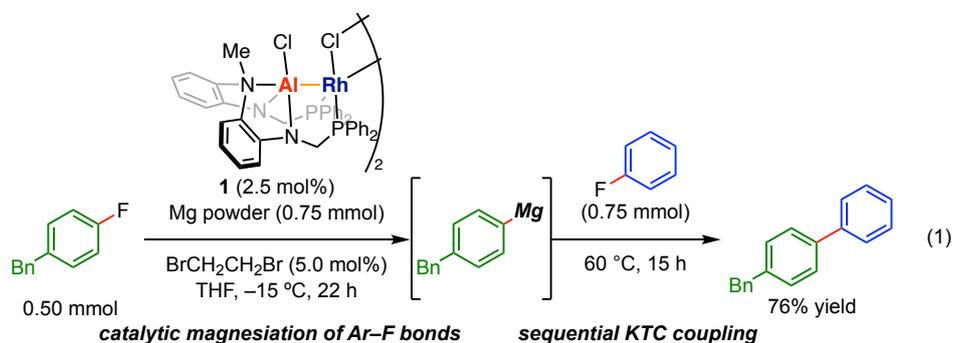
○Ikuya Fujii, Kazuhiko Semba, Yoshiaki Nakao

The Kumada–Tamao–Corriu (KTC) coupling reaction has been widely used in organic synthesis due to practicality and availability of organomagnesium reagents. In this study, we have found the rhodium–aluminum bimetallic complexes-catalyzed magnesiumation of aryl fluorides followed by the sequential KTC coupling reaction with aryl halides to furnish unsymmetrical biaryls. This method allows to utilize aryl fluorides as the starting materials for the KTC coupling reaction, which are usually difficult to generate arylmagnesium reagents.

Keywords: rhodium; aluminum; aryl fluorides; Grignard reagents; Kumada–Tamao–Corriu coupling

熊田–玉尾–Corriu (KTC) カップリング反応は、有機マグネシウム反応剤の入手容易性や高い反応性に由来して広く用いられている¹⁾。我々は以前に、ロジウム–アルミニウム結合を有する複核金属錯体 **1** を用いると、フッ化アリーの炭素–フッ素結合の触媒的なマグネシウム化反応がマグネシウム粉末を用いて進行することを報告している²⁾。今回我々は、同 Rh–Al 錯体 **1** を触媒として用いると、フッ化アリーのマグネシウム化反応に続いて、ハロゲン化アリアルとの KTC カップリング反応が進行することを見つけた。本手法により、通常 Grignard 反応剤の調製が困難なフッ化アリアルを KTC カップリング反応に簡便に使えるようになった。

4-ベンジルフルオロベンゼン (0.50 mmol) とマグネシウム粉末 (0.75 mmol) を 2.5 mol% の Rh–Al 錯体 **1** 存在下、THF 中、 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 22 時間反応させた後、得られたアリアル Grignard 反応剤とフルオロベンゼン (0.75 mmol) を $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 15 時間反応させたところ、4-ベンジルビフェニルを取率 76% で得た (式 1)。



1) Heravi, M. M.; Zadsirjan, V.; Hajiabbasi, P.; Hamidi, H. *Monatsh. Chem.* **2019**, *150*, 535.

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