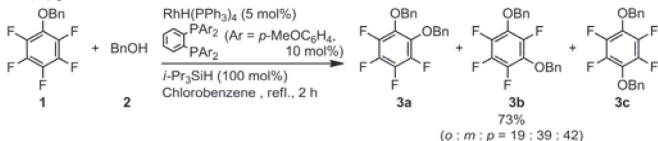


30K-am18

アルコキシペンタフルオロベンゼンのロジウム触媒エーテル化反応
有澤 美枝子¹, ○齋藤 陽介¹, 山口 雅彦¹ (東北大院薬)

置換ペンタフルオロベンゼンのオルト、メタ、パラ位 C-F 結合を官能基化できれば、種々のポリフルオロベンゼンの合成に有用である。先に我々はロジウム触媒存在下、芳香族フッ化物 C-F 結合と種々のアルコール O-H 結合を反応させると、芳香族エーテルを収率よく与えることを見出した。ここで置換ペンタフルオロベンゼンのエーテル化反応はいずれもパラ位で進行した。今回、アルコキシペンタフルオロベンゼンと種々のアルコールを反応させると、オルト、メタ位でもエーテル化反応が進行することを見出した。なお、アルコキシペンタフルオロベンゼンのオルト、メタ位エーテル化反応は化学量論量の塩基存在下、液体アンモニア中の反応が 1 例知られているのみである¹⁾。

Rh(PPh₃)₄ (5 mol%), 1,2-ビス{ビス-(4-メトキシフェニル)ホスフィノ}ベンゼン (10 mol%) とトリイソプロピルシラン (100 mol%) 存在下、ベンジルオキシペンタフルオロベンゼン **1** とベンジルアルコール **2** (1 eq.) を 2 時間加熱還流させると、ジベンジルオキシテトラフルオロベンゼン **3a-c** の異性体混合物が収率 73% (o : m : p = 19 : 39 : 42) で得られた。本反応でパラ置換体に加え、オルト、メタ置換体が得られたことは特徴である。



1) Malykhin, E. V. et al., *Zh. Org. Khim.* **1985**,21,1150.