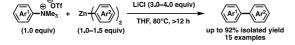
26C-am05S

遷移金属触媒を添加しない C-N 結合切断型根岸クロスカップリング反応の開発 ○森本 弘毅! 王 東字¹² 楊 沢コン¹²、王 超¹²、内山 真伸¹²(¹東大院薬 ²理研)

【背景】クロスカップリング反応は有機合成上非常に重要な炭素 – 炭素結合形成 反応の一つとして幅広い分野に利活用されてきた。近年では、遷移金属触媒を用いないクロスカップリング反応が新たな展開として注目されている。これらの反応では、求電子剤への一電子移動によって開始する電子触媒型機構が推定されており、今までアリールハライドが主な求電子剤として用いられてきた。今回技は、自然界に多く存在するアミンより簡単かつ定量的に合成できるアンモニウム塩を新たな求電子剤として、初の C-N 結合切断型遷移金属触媒フリーのクロスカップリング反応に取り組んだ。[1]



【結果および考察】種々検討の結果、リチウムクロリド存在下、トリフラートをカウンターアニオンとするアリールアンモニウム塩とジアリール亜鉛を THF 溶媒中 80℃ に加熱することにより、クロスカップリング反応が円滑に進行することを見出した。穏やかな反応性を有する亜鉛試薬を用いることで、本反応は求核攻撃を受けやすいケトン・エステルなどの官能基存在下においても進行し、電子求引基・電子供与基を有する種々のアリールアンモニウム塩に適用可能であった。【文献】[1] D.-Y. Wang,* K. Morimoto,* Z.-K. Yang,* C. Wang, M. Uchiyama, Chem. Asian J. 2017, 12, 2554. (*equal contribution.)