

塩化アリールの π 配位活性化を利用したアレーンとのラジカルカップリング

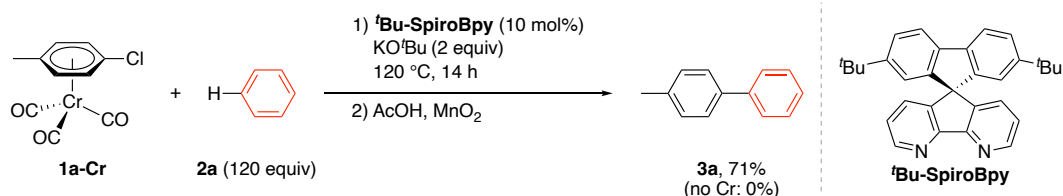
(東理大理¹・理研 CSRS²) ○糸永 圭汰^{1,2}・長田 真弥¹・武藤 雄一郎²・遠藤 恆平¹・イリエシュ ラウレン²

Activation of Aryl Chlorides through π -Coordination for Radical Coupling with Arenes (¹Faculty of Science Tokyo University of Science, ²RIKEN Center for Sustainable Resource Science) ○Keita Itonaga^{1,2}, Masaya Nagata,¹ Yuichiro Mutoh,² Kohei Endo,¹ Laurean Ilies²

Aryl iodides and bromides have typically been employed as substrates for radical cross-coupling reactions with arenes. In contrast, aryl chlorides, although widely available, have been less used in such reactions due to their lower reactivity.¹ It has been reported that the bond dissociation energy of C–Cl in aryl chlorides is decreased through π -coordination of an aryl chloride to $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$, which facilitates radical reactions.² However, this effect has not been explored in organic synthesis. We found that the cross coupling between aryl chloride-chromium complexes and arenes proceeds in the presence of ***t***Bu-SpiroBpy and KO^{*t*}Bu. For example, the reaction of 4-chlorotoluene complex **1a-Cr** with a solvent amount of benzene gave 4-methyl-1,1'-biphenyl (**3a**) in 71% yield after decomplexation.³ On the other hand, the reaction did not proceed with 4-chlorotoluene (**1a**), suggesting that π -coordination to chromium carbonyl is indispensable for the radical coupling.

Keywords : Chromium; π -Coordination; Radical Cross Coupling; Spirobipyridine

塩基および触媒量のプロモーターの存在下で電子移動を経るハロゲン化アリールとアレーンのクロスカップリングでは、ヨウ化アリールや臭化アリールが用いられているが¹, 入手容易な塩化アリールは利用されていない。また、クロムに π 配位した塩化アリールは、C–Cl 結合解離エネルギーが低下し、ラジカル反応が促進されることが知られているが², 有機合成への応用はあまりなかった。これらを元に、我々は塩化アリール-クロム錯体とアレーンとのクロスカップリングが進行することを発見した。***t***Bu-SpiroBpy と KO^{*t*}Bu の存在下、4-クロロトルエン錯体 **1a-Cr** と溶媒量のベンゼンとの反応では、脱クロム後、4-メチル-1,1'-ビフェニル (**3a**) が収率 71% で得られた³。一方、クロムカルボニルに配位していない 4-クロロトルエン (**1a**) の反応は起こらなかった。このことから、クロムカルボニルへの π 配位は 4-クロロトルエンのラジカルカップリングに必須であると考えられる。



- 1) A review: G. Nocera, J. A. Murphy, *Synthesis* **2020**, 52, 327.
- 2) H. Lin, Q. Chen, L. Cao, L. Yang, Y.-D. Wu, C. Li, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 3328.
- 3) M. Nagata, K. Itonaga, Y. Mutoh, K. Endo, L. Ilies, *Chem Lett.* **2024**, 53, upae233.