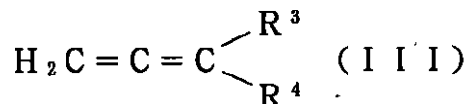


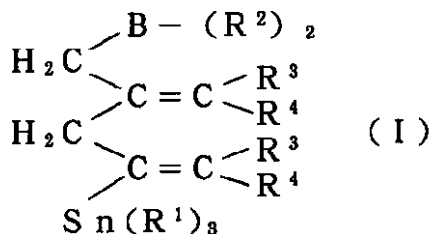
(式中のR¹及びR²は前記と同じ意味をもつ)で表わされるポリルスタナン化合物と、一般式

【化5】



(式中のR³及びR⁴は前記と同じ意味をもつ)で表わされる1, 2 ジエン化合物を、周期表第10族金属、その錯体及びその塩の中から選ばれた触媒の存在下で反応させることを特徴とする、一般式

【化6】



(式中のR¹、R²、R³及びR⁴は前記と同じ意味をもつ)で表わされる2 ポリルメチル 4 スタニル 1, 4 ジエン化合物の製造方法。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の2 ポリルメチル 4 スタニル 1, 4 ジエン化合物は、文献未載の新規化合物であって、前記一般式(I)で示される化学構造から明らかなように、一分子中に反応性不飽和結合とともに全く反応性の異なる炭素-ホウ素結合及び炭素-スズ結合を有している。前記一般式(I)中のスズ原子に結合している3個のR¹はたがいに同一であっても、また異なってもよい。これらのR¹はそれぞれ炭化水素基であるが、この炭化水素基は、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基及び芳香族炭化水素基のいずれでもよい。この脂肪族炭化水素基としては、直鎖状又は枝分れ状のいずれでもよく、炭素数1~18、好ましくは炭素数1~8のもの、例えばメチル基、エチル基、n プロピル基、イソプロピル基、n ブチル基、イソブチル基、sec ブチル基、tert ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基などを挙げるができる。また脂環族炭化水素基としては、炭素数3~8個、好ましくは炭素数5~7個のもの、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基を挙げるができる。さらに、芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基などを挙げるができる。

【0007】次に、前記一般式(I)中のホウ素原子に結合している2個のR²は、たがいに同一であっても、また異なってもよく、それぞれ炭化水素基を示す。この炭化水素基の例としては、前記のR¹の例として挙

げたものと同じものを示すことができるが、この炭化水素基はホウ素原子に直接に結合していてもよいし、また酸素原子又は窒素原子を介して結合していてもよい。この酸素原子を介してホウ素原子に結合するものの例としては、メトキシ基、エトキシ基、t ブトキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などが挙げられ、窒素原子を介してホウ素原子に結合するものの例としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジフェニルアミノ基などを挙げるができる。

【0008】また、この2個のR²は、たがいに結合して、各R²が結合しているホウ素原子とともに環を形成することもできる。このような環を形成した基の例としては、1 ポラシクロペンチル基、1 ポラ 4 オキサシクロヘキシル基、4 メチル 1 ポラ 4 アザシクロヘキシル基、1 ポラ 2, 5 ジオキサシクロペンチル基、1 ポラ 2, 6 ジオキサシクロヘキシル基、4, 4, 5, 5 テトラメチル 1, 3, 2 ジオキサポロラン 2 イル基、1 ポラ 2, 5 ジオキサ 3, 4 ベンゾシクロペンチル基、2, 5 ジメチル 1 ポラ 2, 5 ジアザシクロペンチル基、2, 6 ジメチル 1 ポラ 2, 6 ジアザ シクロシクロヘキシル基、2, 5 ジメチル 1 ポラ 2, 5 ジアザ 3, 4 ベンゾシクロペンチル基などが挙げられる。

【0009】次に、一般式(I)中の二重結合炭素原子に結合しているR³及びR⁴は水素原子であるか、あるいは炭化水素基であるが、この炭化水素基は、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基及び芳香族炭化水素基のいずれでもよい。この脂肪族炭化水素基としては、直鎖状又は枝分れ状のいずれでもよく、炭素数1~18、好ましくは炭素数1~8のもの、例えばメチル基、エチル基、n プロピル基、イソプロピル基、n ブチル基、イソブチル基、sec ブチル基、tert ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基などを挙げるができる。また脂環族炭化水素基としては、炭素数3~8個、好ましくは炭素数5~7個のもの、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基を挙げるができる。さらに、芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基などを挙げるができる。これらの炭化水素基は、一般式(I)中の二重結合炭素原子に直接結合していてもよいし、酸素原子又は窒素原子を介して結合していてもよい。酸素原子を介して結合する場合の例としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、t ブトキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などを挙げることができ、窒素原子を介して結合する場合の例としては、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジベンジルアミノ基などが挙げられる。

【0010】したがって、一般式(I)で表わされる本発明化合物の例としては、2, 6 ジメチル 3

(1, 3 ジメチル 1, 3, 2 ジアザボロリジン 2 イルメチル) 5 トリメチルスタニル 2, 5 ヘプタジエン、2 (1, 3 ジメチル 1, 3, 2 ジアザボロリジン 2 イルメチル) 4 トリフェニルスタニル 1, 4 ペンタジエン、2, 6 ジメチル 3 (4, 4, 5, 5 テトラメチル 1, 3, 2 ジオキサボロラン 2 イルメチル) 5 トリメチルスタニル 2, 5 ヘプタジエン、2, 6 ジメチル 3 [ビス(ジメチルアミノ)ポリルメチル] 5 トリメチルスタニル 2, 5 ヘプタジエン、3 (1, 3 ジメチル 1, 3, 2 ジアザボロリジン 2 イルメチル) 5 トリメチルスタニル 2, 5 ヘプタジエン、3 (4, 4, 5, 5 テトラメチル 1, 3, 2 ジオキサボロラン 2 イルメチル) 5 トリメチルスタニル 2, 5 ヘプタジエン、1, 5 ジメトキシ 2 (4, 4, 5, 5 テトラメチル 1, 3, 2 ジオキサボロラン 2 イルメチル) 4 ジメチルフェニルスタニル 1, 4 ペンタジエン、1, 5 ビス(ジメチルアミノ) 2 (4, 4, 5, 5 テトラメチル 1, 3, 2 ジオキサボロラン 2 イルメチル) 4 トリフェニルスタニル 1, 4 ペンタジエンなどがある。

【0011】これらの2 ポリルメチル 4 スタニル 1, 4 ジエン化合物は、一分子中に、全く反応性の異なる炭素-ホウ素結合及び炭素-スズ結合を有することから、有機合成試剤として極めて有用な化合物である。例えば、この中のアリルボラン構造をもつ化合物は、パラジウム錯体を触媒に用いた場合、塩基性条件下で、ビニルハライド、アリールハライドなどとカップリング反応が進行するし[例えば、「ケミカル・レビュー(Chem. Rev.)」, 第95巻, 第2457~2483ページ(1995年)], カルボニル化合物と高立体選択的に反応して、ホモアリルアルコキシボラン化合物を高収率で生じるし、またこの生成物を加水分解することによって容易にホモアリルアルコールを製造できる[「Angew. Chem., Int. Ed. Engl.」, 第21巻, 第555ページ(1982年)], 「ヘテロサイクル(Heterocycle)」, 第18巻, 第357ページ(1982年), 「シンセシス(Synthesis)」, 第973ページ(1982年)]。そのほか、塩基性の過酸化水素水、トリメチルアミノオキシドなどの酸化剤を作用させれば、容易にアリルアルコールを製造することができる[例えば、「テトラヘドロン(Tetrahedron)」, 第37巻, 第3547ページ(1981年)]。

【0012】また、本発明化合物のようなビニルスタナン構造をもつ化合物は、パラジウム触媒の存在下、アリールハライド、ビニルハライド、アリールハライド、アリールトリフラートなどとカップリング生成物を与えるし[例えば、「Angew. Chem., Int. Ed.

Engl.」, 第25巻, 第508ページ(1986年)], 「シンセシス(Synthesis)」, 第803ページ(1992年)], アルキルリチウムで処理することにより、ビニルリチウムへ容易に変換することもできる[例えば、「オーガノメタリクス(Organometallics)」, 第10巻, 第2424ページ(1991年)], 「ジャーナル・オブ・オーガノメタリック・ケミストリー(J. Organomet. Chem.)」, 第391巻, 第283ページ(1990年)]。

【0013】このように、本発明の2 ポリルメチル 4 スタニル 1, 4 ジエン化合物は、アリルボランに基づく反応活性と、ビニルスタナンに基づく反応活性の両方を合わせもつ化合物である。

【0014】前記一般式(I)の化合物は、例えば前記一般式(II)のポリルスタナン化合物と、前記一般式(III)の1, 2 ジエン化合物とを原料として用いることによって製造することができる。この際、一方の原料として用いる前記一般式(II)のポリルスタナン化合物としては、例えばビス(ジメチルアミノ)(トリブチルスタニル)ボラン、ビス(ジエチルアミノ)(トリメチルスタニル)ボラン、ジ t ブトキシ(ジメチルトリルスタニル)ボラン、4, 4, 5, 5 テトラメチル 2 (ジメチルフェニルスタニル) 1, 3 ジオキサ 2 ボラシクロペンタン、4, 4, 5, 5 テトラメチル 2 (トリメチルスタニル) 1, 3 ジオキサ 2 ボラシクロペンタン、4, 4, 5, 5 テトラメチル 2 (トリフェニルスタニル) 1, 3 ジオキサ 2 ボラシクロペンタン、2 (トリエチルスタニル) 1, 3 ジオキサ 2 ボラシクロペンタン、2 (ジメチルフェニルスタニル) 1, 3 ジオキサ 2 ボラシクロペンタン、B (トリメチルスタニル)カテコールボラン、1, 3 ジメチル 2 (トリメチルスタニル) 1, 3 ジアザ 2 ボラシクロペンタン、1, 3 ジメチル 2 (t ブチルジメチルスタニル) 1, 3 ジアザ 2 ボラシクロペンタン、1, 3 ジメチル 2 (トリフェニルスタニル) 1, 3 ジアザ 2 ボラシクロペンタン、1, 3 ジメチル 2 (トリブチルスタニル) 1, 3 ジアザ 2 ボラシクロペンタン、1, 3 ジメチル 2 (トリフェニルスタニル) 1, 3 ジアザ 2 ボラシクロヘキサンなどがある。

【0015】もう一方の原料として用いる前記一般式(III)の1, 2 ジエン化合物としては、例えばアレン、3 メチル 1, 2 ブタジエン、1, 2 ブタジエン、1, 2 ノナジエン、フェニルアレン、メトキシアレン、ジメチルアミノアレンなどがある。この一般式(III)のポリルスタナン化合物と一般式(III)

の1, 2 ジエン化合物との反応は、周期表第10族の金属、その錯体及びその金属塩の中から選ばれた触媒の存在下で行うことが必要である。この触媒として用いられる周期表第10族の金属は、ニッケル、パラジウム及び白金であり、その錯体又はその金属塩の例としては、ニッケルを含むものとして、テトラカルボニルニッケル、ジカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、ビス(1, 5 シクロオクタジエン)ニッケル、(2 エチレン)ビス(トリエチルホスフィン)ニッケル、ジメチルビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ニッケル、ジメチルビス(トリメチルホスフィン)ニッケル、クロロ(シクロペンタジエニル)(トリフェニルホスフィン)ニッケルなどが、パラジウムを含むものとして、酢酸パラジウム、トリス(トリエチルホスフィン)パラジウム、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロパラジウム、ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウム、ビス(トリメチルホスフィト)ジクロロパラジウム、ビス(トリフェニラシン)ジクロロパラジウム、カルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、(μ^2 エチレン)ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、(μ^2 無水マレイン酸) [1, 2 ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]パラジウム、ビス(シクロオクタ 1, 5 ジエン)パラジウム、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、クロロ(メチル)(1, 5 シクロオクタジエン)パラジウム、ジエチルビス(トリフェニルホスフィト)パラジウム、ジエチルビス(トリメチルホスフィト)パラジウム、ジエチルビス(トリ イソプロピルホスフィト)パラジウム、ジメチル[1, 2 ビス(ジメチルホスフィノ)エタン]パラジウム、ジメチル[1, 3 ビス(ジメチルホスフィノ)プロパン]パラジウム、ジメチル[1, 2 ビス(ジメチルアミノ)エタン]パラジウム、ジメチルビス(4 エチル 1 ホスファ 2, 6, 7 トリオキサビシクロ[2, 2, 2]オクタン)パラジウム、ビス(t ブチルイソシアニド)ジメチルパラジウムビス(1, 1, 3, 3 テトラメチルブチルイソシアニド)ジメチルパラジウムジフェニルビス(メチルジフェニルホスフィニト)パラジウム、ジベンジルビス(トリメチルホスフィン)パラジウム、ジエチルビス(トリエチルホスフィン)パラジウム、ジネオペンチル(2, 2 ビピリジル)パラジウム、プロモ(メチル)ビス(トリエチルホスフィン)パラジウム、ベンゾイル(クロロ)ビス(トリメチルホスフィン)パラジウム、シクロペンタジエニル(フェニル)(トリエチルホスフィン)パラジウム、アリル(ペンタメチルシクロペンタジエニル)パラジウム、アリル(1, 5 シクロオクタジエン)パラジウムテトラフルオロホウ酸塩、ビス(アリル)パラジウム、ビス(アセチルアセトナト)パラジウム、ジクロロエチレンジアミンパ

ラジウム、塩化パラジウム、パラジウム炭素などの担持パラジウム金属などが、白金を含むものとして、トリス(トリエチルホスフィン)白金、ビス(1, 5 シクロオクタジエン)白金、ビス(ジベンジリデンアセトン)白金、白金ブラックなどの金属白金触媒などが挙げられる。

【0016】これらの第10族金属触媒には、テトラヒドロフラン、ベンゼン、クロロホルムなどの汎用溶媒と溶媒和した錯体も含まれる。本発明においては、これらの触媒は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、また、反応系中で調製したものを、精製せずにそのまま用いてもよい。

【0017】さらに上記錯体と各種配位子を系中で混合してそのまま用いてもよく、例えばトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムと(4 エチル 1 ホスファ 2, 6, 7 トリオキサビシクロ[2, 2, 2]オクタン)の混合系、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムとトリメチルホスフィンの混合系、酢酸パラジウムと1, 1, 3, 3 テトラメチルブチルイソシアニドの混合系などとしても使用可能である。この反応の触媒系にリン配位子をもつものを用いる場合、系中の触媒金属原子と配位子中のリン原子の当量比は金属原子1に対しリン原子0~3、好ましくは0.5~2.0であり、またリン配位子としては、立体的に小さなホスフィン又はホスファイト配位子が望ましい。

【0018】この反応における温度は、通常-50~200、好ましくは0~100の範囲で選ばれる。また、ポリルスタナン化合物と1, 2 ジエン化合物の使用割合については特に制限はないが、ポリルスタナン化合物1モルに対し、1, 2 ジエン化合物を2.0~10.0モル、好ましくは2.1~5.0モルの割合で用いるのが有利である。また、触媒の使用量は、ポリルスタナン化合物1モル当り、0.00001~0.1モル、好ましくは0.001~0.05モルの割合にするのがよい。

【0019】前記反応の際、反応溶媒は必ずしも必要ではないが、溶媒を用いる場合には、例えばトルエン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4 ジオキササンなどのエーテル類、アセトニトリル、プロピオンニトリルなどのニトリル類、ペンタン、ヘキサン、デカンなどの脂肪族飽和炭化水素類などが用いられる。反応後の生成物の分離は、蒸留・再結晶などの通常の精製単離法によって容易に行うことができる。

【0020】

【発明の効果】本発明の2 ポリルメチル 4 スタニル 1, 4 ジエン化合物は、文献未載の新規化合物であって、一分子中に、反応性不飽和結合とともに全く反応性の異なる炭素-ホウ素結合及び炭素-スズ結合を有することから、例えば医薬品などのファインケミカル製

品の原料として好適である。また、この化合物は、本発明方法によれば、効率よく製造することができる。

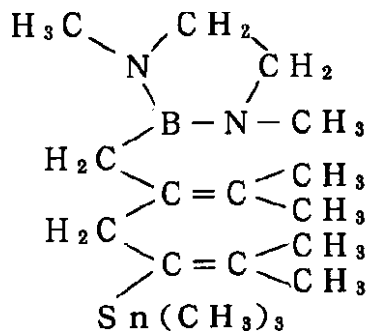
【0021】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0022】実施例1

トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0.005mmol)と4エチル1ホスファ2,6,7トリオキサビシクロ[2,2,2]オクタン(0.02mmol)のテトラヒドロフラン0.5ml溶液を80で5分間加熱した。その後、窒素雰囲気下、3メチル1,2ブタジエン(0.6mmol)及び1,3ジメチル2(トリメチルスタニル)1,3ジアザ2ボラシクロペンタン(0.2mmol)を加え、50で3時間反応を行うことにより、式

【化7】



で表わされる2,6ジメチル3(1,3ジメチル1,3,2ジアザボロリジン2イルメチル)5トリメチルスタニル2,5ヘプタジエンが63%の収率で得られた。この化合物のプロトン核磁気共鳴スペクトル(^1H -NMR)及び同位体炭素核磁気共鳴スペクトル(^{13}C -NMR)の測定結果を以下に示す。

^1H -NMR(C_6D_6): 0.27(s, 6H, SnCH₃), 1.66-1.84(m, 14H), 2.56(s, 6H, NCH₃), 2.96(s, 4H, NC₂H₂), 3.20(s, 2H, CH₂)。

^{13}C -NMR(C_6D_6): -7.3(J_{C-Sn}=325Hz), 16.0(broad), 19.7, 20.9, 21.6, 28.3, 33.4, 38.7, 51.8,

122.4, 130.9, 136.7(J_{C-Sn}=525Hz), 141.2。

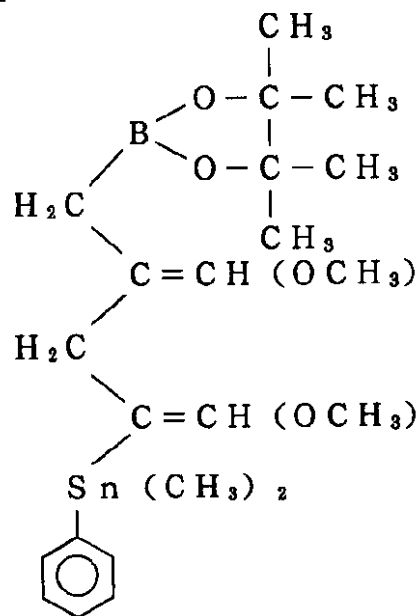
【0023】実施例2

実施例1の4エチル1ホスファ2,6,7トリオキサビシクロ[2,2,2]オクタン(0.02mmol)の代わりに、トリフェニルホスフィン(0.02mmol)を用い、実施例1と同様にして化7で表わされる化合物が15%の収率で得られた。このものの構造は核磁気共鳴スペクトルにより同定された。

【0024】実施例3

実施例1の3メチル1,2ブタジエン(0.6mmol)の代わりにメトキシアレン(0.6mmol)を、1,3ジメチル2(トリメチルスタニル)1,3ジアザ2ボラシクロペンタン(0.2mmol)の代わりに4,4,5,5テトラメチル2(ジメチルフェニルスタニル)1,3ジオキサ2ボラシクロペンタン(0.2mmol)を用い、実施例1と同様にして反応を行うと、式

【化8】



で示される1,5ジメトキシ2(4,4,5,5テトラメチル1,3,2ジオキサボロラン2イルメチル)4ジメチルフェニルスタニル1,4ペンタジエンが得られた。

フロントページの続き

(72)発明者 田中 正人
茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院
物質工学工業技術研究所内

Fターム(参考) 4H049 VN03 VP01 VQ19 VQ67 VQ69
VQ97 VR24 VS67 VS69 VS97
VT17 VT19 VT21 VT26 VT43
VT45 VU01 VU06 VU36 VW02
4H050 AA03 AB40 WB19 WB20