

P907

アルキンのスタニルカルバモイレーション：遷移金属触媒による位置選択性の逆転

科学技術振興事業団 ○華 瑞茂
物質工学工業技術研究所 田中正人

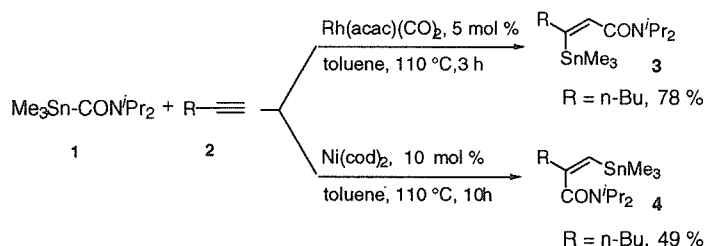
【目的】 ビニルスタナン化合物はビニル基を導入する有効な有機合成中間体として知られ、多く報告がなされている。当研究グループでは、E-E'結合(E, E' = ヘテロ元素、官能基)のアルキンへの付加反応により、多官能基を持つアルケンの合成方法の開発研究を行ってきた。その中で、今回はカルバモイルスタナン (1) のアルキンへの付加反応を検討し、β-スタニルアクリルアミド誘導体の合成方法の開発を試みた。

【実験】 5 mol % の Rh(acac)(CO)₂ 触媒の存在下、トルエン中、化合物 (1) と末端アルキンを 110 °C、3 時間反応させた。

【結果・考察】 5 mol % の Rh(acac)(CO)₂ 触媒の存在下、トルエン中、化合物 (1) と 1-ヘキシンを 110 °C、3 時間反応させると、アルキンのスタニルカルバモイレーション反応が立体及び位置選択的に進行し、cis-付加体 (3) が 78 % で得られた。Cp*Rh(CO)₂ 錯体を用いた場合の反応は、

(3) を 25 % で与えたが、ホスフィン配位子を持つロジウム錯体 Rh(acac)(CO)(PPh₃)、RhCl(CO)(PPh₃)₂、RhH(CO)(PPh₃)₂ 及びパラジウム錯体の触媒活性は全くなかった。一方、10 mol % Ni(cod)₂ 錯体触媒を用いると、付加反応の位置選択性が逆転し、スズがアルキンの末端炭素に結合した cis-付加体 (4) を 49 % で与えた。付加体 (3) の生成は全く観察されなかった。

化合物 (1) のスズ-炭素結合がロジウム触媒に酸化的付加した中間体の単離は出来なかったが、モデル化合物として、(dmpe)Pd(SnMe₃)(CONⁱPr₂) 錯体を合成できた。



P908

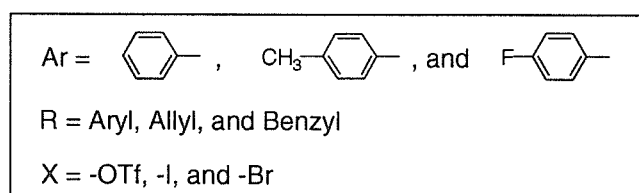
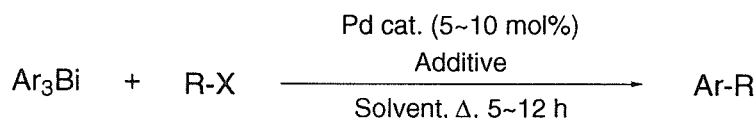
パラジウム触媒によるトリアリールビスマス化合物のクロスカップリング反応

○山崎長武¹・Maddali L. N. Rao¹・島田茂²・田中正人²

¹ 科学技術振興事業団・² 物質工学工業技術研究所

【目的】 有機ビスマス化合物は低毒性であることが知られており、環境調和型有機合成反応への利用が期待される化合物の一つであるが、その適用についてはいまだ限られている。当グループでは、これまでにジアルコキシビスマス化合物の合成¹⁾ およびパラジウム触媒によるクロスカップリング反応²⁾ について報告しているが、今回、より入手容易なトリアリールビスマス化合物を基質とするパラジウム触媒クロスカップリング反応について種々検討した。

【実験・結果】 トリアリールビスマス化合物と 3.25 当量の有機トリフラートまたはハロゲン化物を、触媒量のパラジウム錯体と炭酸カリウム、フッ化セシウムなどの共存下反応を行うと、対応するクロスカップリング生成物が得られた。なかでも、NMP 溶媒中でアリールトリフラートおよびヨウ化物を用いた反応、DME 溶媒中でアリール臭化物を用いた反応において高い収率で目的物が生成した。



- 文献 1) Shigeru Shimada, Maddali L. N. Rao, and Masato Tanaka, *Organometallics*, **2000**, 19(5), 931-936
2) Maddali L. N. Rao, Shigeru Shimada, and Masato Tanaka, *Org. Lett.*, **1999**, 1, 1271-1273