

不活性有機スズハライドの触媒化 —環状エーテルの環化付加反応—

研究ノート



松田 治 和*

馬場 章 夫**

1. はじめに

近年、有機合成の分野において次々と新しく見いだされている反応の大半には金属がなんらかの形で関与しており、有機金属の果たす役割は急速に増大している。なかでも、PdやRhに代表される遷移金属の華麗な触媒作用はワッカー法アセトアルデヒド合成、一酸化炭素原料のシュウ酸エステル合成、メタノール法酢酸合成等大規模な工業用触媒へと次々に結実している。一方、典型金属の利用はその有機化合物への誘導の容易さからその歴史も古く、今世紀初頭には既にグリニヤール試薬が開発されている。その後、もっぱら精密有機合成試薬としての道を歩み、最近Si, Sn, AlなどⅢ_a, Ⅳ_a族典型金属化合物を試剤とする立体選択的な反応の開発及び天然物合成への応用など精力的な研究がなされている。しかしながらこれらの試薬は少なくとも基質と等モル量を必要とする点が実用化への重大な妨げとなっている。この観点から最近触媒量の金属試剤による立体選択的反応の開発にも目が向けられ始めている。

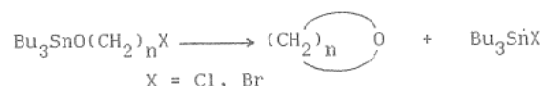
典型金属、特にスズに関する我々の研究は金属スズを原料とする有機スズ化合物の簡便で効率のよい直接合成法に端をひらき、合成的利用へと展開してきている。ここでは、活性が低く等モル量を必要とする試剤としてさえも殆ど顧みられることのなかった有機スズハライドを触媒化し得た研究の1部を紹介する。

*松田治和 (Haruo MATSUDA), 大阪大学工学部, 応用精密化学科, 教授, 有機工業化学, 工学博士

**馬場章夫 (Akio BABA), 大阪大学工学部, 応用精密化学科, 助教授, 有機工業化学, 工学博士

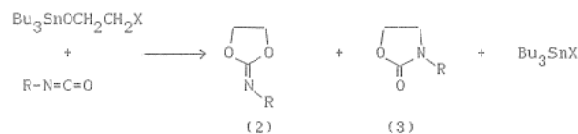
2. 有機スズ ω -ハロアルコキシド (1) とヘテロクムレンとの等モル反応

非常に安定な化合物である有機スズハライド自身が出発原料や活性触媒として用いられることはまれであり、むしろ式-1に示すように最終段階でこの化合物を生成することにより反応を促進する例のほうが一般的である。我々もまず等モル反応より検討を開始した。



式-1

式-1より有機スズ ω -ハロアルコキシド(1)は環状エーテルと等価であり、特に、 $n=2$ の場合は合成化学的に非常に重要であるオキシランの代用とすることが可能と予想された。さらに、Sn-O結合の反応性の高さを考慮し検討した結果イソシアナートなどのヘテロクムレンと容易に反応し、数々の複素環化合物を効率よく得ることが出来た¹⁾ (表-1) この反応は条件がより温和なだけでなく溶媒を選択することにより生成物の制御が可能であるなど、従来のオ



X	R	Solv.	Temp(°C)	Yield(%)	2/3 ratio
Cl	Ph	PhH	60	0	-
Cl	Ph	HMPA	25	92	0/100
Br	Ph	PhH	60	50	60/40
Br	Ph	HMPA	25	92	0/100
I	CH ₃	PhH	60	84	95/5
I	CH ₃	HMPA	25	100	42/58

HMPA: hexamethylphosphoric triamide

表-1 Reaction of 1 and Isocyanates

キシランとの反応には見られない特質を持つことが判明した。たとえばメチルイソシアナートはベンゼン中ではタイプ2を選択的に与えるのに対し、HMPA中ではタイプ3の生成が優勢となった。これは両者に至る中間体の間に平衡があり、溶媒の極性によりこの平衡状態が変化するためであると推定している。スズ原子に対して配位能力のあるHMPAの添加が反応を大きく加速する結果は触媒反応へと展開する際にSn-ヘテロ原子結合を活性化させる重要な手がかりとなった点を特記しておきたい。

3. 有機スズハライド錯体を触媒とする環状エーテルとヘテロクムレンとの反応²⁾

前節の等モル反応を組み込み Bu_3SnI を活性種とした触媒サイクルは図-1のように設定される。ここでステップ1を可能とすればこのサ

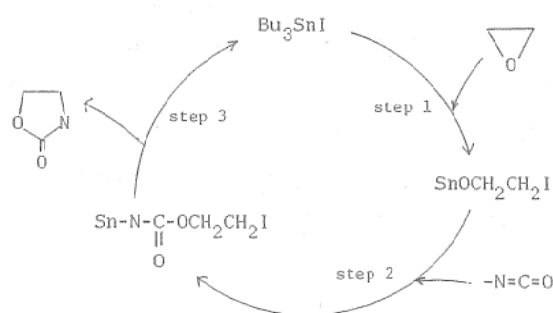
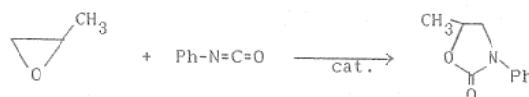


図-1

イクルは完成となるが、これは加熱のみで容易に進行する式-1の逆反応であり熱力学的に不利と予測された。事実、 Bu_3SnI を触媒としたオキシランとイソシアナートとの反応は全く進行しない。そこで、スズ原子に種々のルイス塩基を配位させSn-I結合の活性化を試みたところ、意外にもホスフィンオキシドが最適な配位子であり、よりルイス塩基性が強く遷移金属触媒の配位子として一般的に用いられる3級ホスフィンや3級アミンの添加効果は低いものであった。表-2にメチルオキシランとフェニルイソシアナートとのシクロ付加反応における検討結果を示す。従来この反応はLiBrなどを触媒とし200°C近い温度条件が必要で、副反応も起こり易いためその適用範囲が限定されていた³⁾。

$\text{Bu}_3\text{SnI} \cdot \text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ を使用すれば反応は40°C~室温の温度で発熱的に進行し、付加物もほぼ定量



cat.	yield(%)
Bu_3SnI	0
$\text{Bu}_3\text{SnI} \cdot \text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$	96
$\text{Bu}_3\text{SnI} \cdot \text{Ph}_3\text{P}$	73
$\text{Bu}_3\text{SnI} \cdot \text{Et}_3\text{N}$	34
$\text{Bu}_3\text{SnI} \cdot \text{DBU}$	41
$\text{Bu}_2\text{SnI}_2 \cdot \text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$	76
$\text{Bu}_2\text{SnI}_2 \cdot \text{Ph}_3\text{P}$	94

40°C, 2h, DBU:1.8-diazabicyclo 5.4.0 -7-undecene

表-2 Catalytic Activity of Bu_3SnI Complexes

的に得られることによりこれは非常に高活性な新触媒であることが明らかである。ホスフィンオキシド及び Bu_3SnI はともに中性に近い非常に安定な化合物であり、この組み合わせが高い活性を示すことは興味深い現象である。また表-2の結果からも明らかのように、 Bu_3SnI よりも若干ルイス酸性の高い Bu_2SnI_2 を用いると配位子の効果の順序は逆転し、ホスフィンのほうが高活性となった。スズハライドと配位子の組み合わせを検討した結果、ルイス酸性の強いスズ化合物には強ルイス塩基性の配位子が必要であった。たとえば Me_2SnI_2 にはHMPAが最適である。この結果は、スズ錯体の構造や安定性から次のように説明できる。



X = halogen, L = ligand







図-2

錯体が活性な触媒として作用するためには次の3条件を満たすことが必要であると考えられる。

- (1)スズは配位不飽和な5配位以下。
- (2)安定な錯体であること。

(3)Sn-X結合は結合距離の大きいアピカル位 (=高活性)を占める。

Bu₃SnI・Ph₃P=Oおよび Bu₂SnI₂・Ph₃Pは安定な〔I〕型の錯体を形成するのにに対しBu₂SnI₂・Ph₃Pは不安定でありBu₂SnI₂・2Ph₃P=Oは〔II〕型の6配位錯体となることが知られており⁴⁾、反応結果とよく対応する。表-3にオキシランの種類を変えてフェニルイソシアナートと

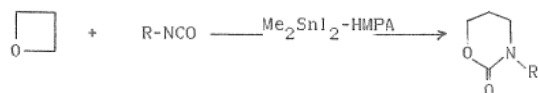
oxirane	yield(%)	oxirane	yield(%)
	90 ^a		88 ^a
	100 ^a		100 ^b
	89 ^a		22 ^b

^aBu₃SnI・Ph₃P=O catalyst. ^bMe₂SnI₂・HMPA catalyst.

表-3 Reaction of Oxiranes and PhNCO at 40°C

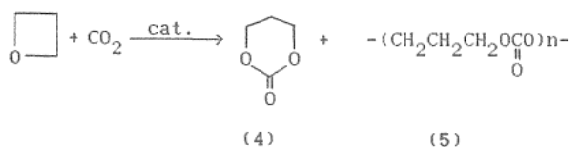
反応させた結果を示しているが、いずれも40°Cで容易に進行しておりこの触媒は広範囲のオキシランに適用可能なものといえる。この反応のポイントは錯体化によりスズ-ハロゲン結合を分極させハロゲンの求核性を増大する点にあり、この求核反応段階が律速であることは生成する付加物がすべてオキシランの立体障害の小さい側で開裂している事実からも示唆される。従ってスズと配位子の組み合わせの選択が非常に重要となる。

つぎにこのスズ錯体触媒は、オキシランよりも活性が低く、従来イソシアナートとのシクロ付加反応は殆んど報告されていないオキセタンとの反応にも効果を示し、オキシランの場合と同様にヘテロ6員環が良好な収率で得られた(式-2)。



式-2

更に、二酸化炭素との反応を検討したところ、錯体の種類により活性のみならず生成物にも顕著な差異が認められた(表-4)。酸素原子からスズに配位すると考えられるホスフィンオキシドやHMPAの錯体は環状カルボナートを与えるのに対し、ホスフィンやアミンとの錯体はポ



cat.	time(h)	yield(%)	
		4	5
Bu ₃ SnI	24	0	0
Bu ₂ SnI ₂	24	0	0
Bu ₃ SnI・PBu ₃	24	0	99
Bu ₂ SnI ₂ ・PBu ₃	24	0	91
Bu ₃ SnI・HMPA	24	100	0
Bu ₃ SnI・Bu ₃ P=O	4	41	0
Bu ₂ SnI ₂ ・Bu ₃ P=O	4	0	0

100°C. oxetane/Sn complex = 20/0.4 mmol.

表-4 Reaction of CO₂ and Oxetane

リカルボナートを生成した。亜鉛触媒によるオキシランと二酸化炭素との共重合反応は、高分子量のポリカルボナートを得る手段として工業的利用も含め広く研究されているが⁵⁾、オキセタンからの合成は成功しておらずこの錯体触媒の例が最初のものである⁶⁾。

おわりに

不活性な有機スズハライドを触媒とした研究例を紹介した。

今まであまり顧みられなかった触媒系でもあり、現在その適用範囲に関し探索を行っている。また本稿で述べた活性化の手段はハロゲン化物以外のスズ化合物にも適用できるものと期待している。

参考文献

- カルボジイミド、イソチオシアナート、ケテンなどのヘテロクムレンとも同様に反応が起こる。
A. Baba, H. Kishiki, I. Shibata, H. Matsuda, *Organometallics*, 17, 24 (1985).
A. Baba, I. Shibata, H. Kashiwagi, H. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 341 (1986).

- I. Shibata, A. Baba, H. Matsuda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 4000 (1986).
- 2) A. Baba, I. Shibata, K. Masuda, H. Matsuda, Synthesis, 1985, 1143.
I. Shibata, A. Baba, H. Iwasaki, H. Matsuda, J. Org. Chem., 51, 2177 (1986).
A. Baba, H. Kashiwagi, H. Matsuda, Organometallics, 6, 137 (1987).
I. Shibata, T. Imoto, A. Baba, H. Matsuda, J. Heterocycl. Chem., 24, 361 (1987).
- 3) K. Gulbis, K. Hammann, Chem. Ber., 94, 3287 (1961).
- 4) V. Farhangi, D. Graddon, J. Organomet. Chem., 87, 67 (1975).
- A. K. Sawyer, Organotin Compounds: Marcel Dekker: New York, 1971; Vol.1.
- 5) S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, Polym. Lett., 7, 287 (1969).
S. Inoue, Makromol. Chem. Rapid Commun., 1, 775 (1980).
K. Soga, E. Imai, I. Hattori, Polym. J., 13, 407 (1981).
- 6) A. Baba, H. Meishou, H. Matsuda, Makromol. Rapid Commun., 5, 665 (1984).
H. Koinuma, H. Hirai, Makromol. Chem., 178, 241 (1977).