論文特集「C₁ の化学」——ノ——ト——

(日本化学会誌, 1982, (2), p. 310~312)

© 1982 The Chemical Society of Japan

ニッケル錯体を触媒とする RMgX, RX, CO からのケトン合成

(1981 年 6 月 20 日 受理)

山本 隆一*・江原 嘉夫・山本 明夫

1 緒 言

有機ハロゲン化合物 RX や有機金属化合物 RM (M=Li, MgX, HgX など) を遷移金属カルボニル化合物と反応させることによりケトン RCOR を合成する方法についてはすでに多くの論文が報告されている¹⁾。しかし、気相中の CO を遷移金属触媒存在下に直接取り込むことにより RX や RM からケトン合成する反応についてはあまり報告されていない。

最近、ニッケル錯体を触媒とする RX と R'MgX の間の C-C カップリングにより R-R' を合成する反応についての研究が多く報告されており、この反応はジアルキルニッケル錯体 NiR(R')L_n を中間体として進行するものと考えられている (式(1))²⁾。

また、ニッケルのジアルキル錯体は CO と反応してケトンなどのカルボニル化合物を与えることが知られている (式(2))³⁾。

そこで、著者らはこれらの (1), (2) の反応を組み合わせ、(1) の触媒反応の活性中間体 NiR(R')L_n と CO を円滑に反応させることができれば、次式により RMgX, R'X, CO からケトンを触媒的に合成できるのではないかと考え、この反応を試みたので、その結果について報告する。

東京工業大学資源化学研究所, 227 横浜市緑区長津田町

- 1) 梁 孟宝, “金属錯体による新しい合成反応”, 編著者大塚育之助, 南江堂 (1970) p.93 およびその引用文献。
- 2) 玉尾皓平, 熊田 誠, 芥川 進, 大塚育之助, “金属の特性を活かした新しい有機合成反応”, 編著者大塚育之助, 辻 二郎, 野崎 一, 野依良治, 向山光昭, 南江堂 (1977) p.45; K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 1958(1967)。
- 3) T. Yamamoto, T. Kohara, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54, 2161(1981)。

2 結 果

表 1 に、R=R' の場合の上記ケトン合成の結果を示す。表 1 から以下の事実がわかる。

a) ニッケル錯体が存在しない場合には、RX, RMgX は CO とほとんど反応しない (表 1 の No. 1)。

b) RMgX だけを加え RX を加えない場合には、ニッケルあたり約 1mol のケトンが生成するが、それ以上に反応は進行しない (No. 2)。

c) RMgX, RX として芳香族化合物を用いる場合にはケトン合成がある程度進行するが、脂肪族化合物を用いた場合には触媒的なケトン合成は進行しない (No. 3)。この事実、ニッケル錯体を触媒とする RMgX と R'X の間のカップリング反応が芳香族化合物間では進行するが、脂肪族化合物間では進行しないという事実²⁾と対応している。

d) C₆H₅MgBr, C₆H₅Br, CO の混合系にニッケル錯体を添加することにより、C₆H₅MgBr, C₆H₅Br あたりの収率はそれほどよくないが、ニッケル触媒あたり 6~194mol のケトン (一部は C₆H₅MgBr と反応して第三級アルコールに変換されている) が得られる (No. 4~6)。bpy (2,2'-ビピリジン), dpe (1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン) を配位子として有するニッケル錯体を用いた場合には相当量のビフェニルが副生するが, dpm (ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン) を配位子として有するニッケル錯体の場合にはビフェニルはほんのわずか生成するだけである。このことは、前二者の錯体が RMgX と R'X のカップリング反応に対して大きな活性をもっているのに対し後者の錯体がそれほど大きな活性をもたない事実²⁾と対応している。

e) C₆H₅MgBr, C₆H₅Br のかわりにパラ位に CH₃ 基や F を導入した化合物を用いても同様にケトンが生成する (No. 7, 8)。パラ位に F を導入した場合には若干の反応性の低下が認められ、CO 吸収速度から求めた反応速度は、同一条件下 (45°C, THF 中) C₆H₅MgBr-C₆H₅Br の組み合わせについて得られた値の約 1/2 に減少した。

f) 通常の反応条件下ではケトンと Grignard 試薬の反応は定量的に進行するが、本反応条件下では生成したケトンと未反応の Grignard 試薬の反応はそれほど収率よく進行しない。CO あるいはニッケル錯体存在下において Grignard 試薬とケトンの反応が抑制されているものと考えられる。

また、表 1 に示したもののほかに以下の実験結果を得た。

Table 1 Ni-catalyzed syntheses of ketones from RMgX, RX, and CO (1atm)

No.	RMgX (mmol)	RX (mmol)	Catalyst (mmol) ^{a)}	Temp. °C	Time h	Solv.	Products/mmol			Yield based on RX (%) ^{b)}	Turn- over number ^{c)}
							RCOR	R ₂ COH	R-R		
1	C ₆ H ₅ MgBr (37)	C ₆ H ₅ Br (21)	none	15	50	THF	0.9	none	none	4	—
2	C ₆ H ₅ MgBr (260)	none	NiCl ₂ (dpm) ₂ (1.0)	10	11	THF	1.1	none	0.9	—	1.1
3	CH ₃ MgI (200)	CH ₃ I (100)	NiCl ₂ (dpe) (1.4)	20	5	Et ₂ O	none	0.6	—	1	0.4
4	C ₆ H ₅ MgBr (260)	C ₆ H ₅ Br (190)	NiEt ₂ (bpy) (0.5)	35	24	Et ₂ O	58	39	31	51	194
5	C ₆ H ₅ MgBr (250)	C ₆ H ₅ Br (250)	NiCl ₂ (dpe) (0.3)	35	2	Et ₂ O	5.2	17	22	9	72
6	C ₆ H ₅ MgBr (40)	C ₆ H ₅ Br (20)	NiCl ₂ (dpm) ₂ (1.0)	20	40	THF	6.1	0.1	0.1	31	6.2
7	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ MgBr (58)	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ Br (47)	NiCl ₂ (bpy) (0.7)	35	20	Et ₂ O	10	15	9	53	36
8	<i>p</i> -FC ₆ H ₄ MgBr (21)	<i>p</i> -FC ₆ H ₄ Br (39)	NiCl ₂ (dpm) ₂ (1.0)	45	10	THF	7.2	none	0.5	18	7.2

a) dpm=Bis(diphenylphosphino)methane, dpe=1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane, bpy=2,2'-Bipyridine.

b) (RCOR+R₂COH)/RX.

c) (RCOR+R₂COH)/Ni-catalyst.

g) パラジウム錯体 (PdCl₂(PEt₃)₂, PdCl₂(bpy)) およびパラジウム黒は本ケトン合成反応に対してほとんど活性を示さない。パラジウム化合物が RMgX と R'X のカップリング反応に対しては高い触媒活性を有する⁴⁾にもかかわらず、ケトン合成に対しては低い活性しかもたないのは、パラジウム化合物はニッケル化合物にくらべて一般に CO に対する反応性、親和力が小さいからであると考えられる。

h) 反応系に dpe, dpm などの配位子を添加するとケトンの収率は減少した。たとえば、表 1 の No. 5, 6 の反応系に dpe, dpm をニッケル錯体あたり 0.5mol 添加すると収率は 1/3~1/4 に減少した。

i) *p*-FC₆H₄MgBr—C₆H₅Br, C₆H₅MgBr—*p*-FC₆H₄Br, *p*-CH₃C₆H₄MgBr—C₆H₅Br の組み合わせを用い、式(3)により非対称ケトンの合成を試みたが、どちらか一方の対称ケトン(RCOR または R'COR') がおもに生成するか、RCOR, RCOR', R'COR' の混合物が得られるかのどちらかであり、選択的な非対称ケトンの合成を行なうことはできなかった。たとえば、C₆H₅MgBr (40 mmol)—*p*-FC₆H₄Br (20 mmol)—CO の系に NiCl₂(dpm)₂ 1 mmol を加えた場合には、C₆H₅COC₆H₅ 5.6 mmol, (C₆H₅)₃COH 0.3 mmol のみが生成し (40°C, 10 時間)、*p*-FC₆H₄COC₆H₅ はほとんど生成しなかった。このことは、本ケトン合成がニッケル錯体を触媒とする RMgX と R'X のカップリング反応ほど単純でないことを示している。

RMgX と R'X の系から対称ケトンが生成する経路としては、(i) RMgX と R'X の交換反応が起こり RX と R'MgX が反応系中に共存し、RMgX—RX, R'MgX—R'X 間の反応によりケトンが生成する、(ii) 活性中間体と考えられる NiR(R')L_n が NiR₂L_n と NiR₂L_n に不均化してから CO と反応してケトンを与える、などの経路が考えられる。

j) 本反応を高分子合成に応用して、主鎖にカルボニル基を有するポリフェニレン型ポリマーを合成した。

得られたポリマーの IR は 1660 cm⁻¹ に中強度の ν_{C=O} 吸収帯を有し、元素分析値からポリマー中のフェニレン基と C=O 基の割合は約 2:1 であることがわかった。また、このポリマーは約 300°C で融解し、剛直な直線構造と高結晶性のために高温においても溶けないポリフェニレンにくらべて、主鎖の運動の自由度が大きくなっていることがわかる。

式(5)において、CO が共存しないときにはポリ(*p*-フェニレン) $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_m$ が生成することはすでに報告したが⁵⁾、このポリ(*p*-フェニレン)の生成は *p*-BrC₆H₄Br と Mg の反応によって生成する *p*-BrC₆H₄MgBr が式(1)の触媒サイクルにしたがって順次カップリング反応を起こす重縮合機構を仮定することによって説明することができる。したがって、式(5)の反応によるカルボニル基を含むポリマーの生成は次式に示す経路により進行するものと考えられる。

3 実 験

NiCl₂(dpe)⁶⁾, Ni(C₂H₅)₂(bpy)⁷⁾, NiCl₂(bpy)⁸⁾ および NiCl₂・

5) T. Yamamoto, Y. Hayashi, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 1835(1978).

6) G. R. van Hecke, W. D. Herrocks, Jr., *Inorg. Chem.*, 5, 1968(1966).

4) A. Sekiya, N. Ishikawa, *J. Organomet. Chem.*, 125, 281(1977).

(dpm)₂⁹⁾ は文献記載の方法によって合成した。溶媒は常法により乾燥したものを用いた。生成物の同定および定量はガスクロマトグラフ法によって行なったが、一部のものについては生成した混合物 (RCOR+R₂COH+R-R) の重量測定を行ないガスクロ

マトグラフ法により求めた収率と対応することを確認した。(p-FC₆H₄)₂CO, p-FC₆H₄COC₆H₄ は文献記載の方法⁹⁾により合成し、ガスクロマトグラフ法の基準物質とした。ケトンの合成は RMgX, RX, ニッケル錯体の混合系を CO 雰囲気下 (1atm) でかきまぜるか CO を反応系にバブルすることにより行なった。いずれの方法もほぼ同じ収率を与えた。

- 7) A. Yamamoto, K. Morifuji, S. Ikeda, T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4652 (1965); T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, A. Yamamoto, K. Morifuji, S. Ikeda, *ibid.*, **88**, 5198(1966).
- 8) J. A. Broomhead, F. P. Dwyer, *Aust. J. Chem.*, **14**, 250(1961).

- 9) 舟坂 渡, 安藤貞一, 尾崎博己, 村上宏二, 有合化, **17**, 334(1959).

Special Articles on C₁ Chemistry —Note—

Nickel Complex Catalyzed Synthesis of Ketones from RMgX, RX, and CO

Takakazu YAMAMOTO*, Yoshio EHARA and Akio YAMAMOTO

*Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of
Technology; Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi 227 Japan*

Nickel complexes, NiY₂L₂ (Y=Cl or C₂H₅; L=1/2 bpy (2,2'-bipyridine), 1/2 dpe (1,2-bis(diphenylphosphino)ethane), or dpm(bis(diphenylphosphino)methane), catalyzed the formation of diaryl ketones, RCOR, from RMgBr (R=C₆H₅, p-FC₆H₄, or p-CH₃C₆H₄), RBr, and CO in diethyl ether or THF at 10~45°C. A C-C coupling reaction between RMgBr and RBr to form R-R accompanied the ketone synthesis, but the molar ratio of R-R to RCOR could be controlled under 0.07 by using NiCl₂(dpm)₂ as the catalyst. An Ni-catalyzed dehalogenation polymerization of p-dibromobenzene with magnesium under an atmosphere of CO gave a polymer formulated as -(p-C₆H₄)_n-CO-(p-C₆H₄)_m-.