論文特集「有機金属化合物とその応用」

(日本化学会誌, 1985, (3), p. 547~551)

© 1985 The Chemical Society of Japan

パラジウム触媒存在下アミノスズ化合物による
ハロゲン化アリールのアミノ化

(1984年7月24日受理)

小杉正紀*・亀山雅之・佐野 寛・右田俊彦

パラジウム触媒存在下で臭化アリールと(ジエチルアミノ)トリブチルスズとの反応で *N,N*-ジエチルアニリン誘導体を生じた。この反応はアライン機構や $S_{RN}1$ 機構によるものでなく、新しいタイプのアミノ化であることがわかった。この反応の適応範囲と限界を調べた結果、種々のアミノスズ化合物に対するこの反応の適応にはかなりの制限があり、アミノスズ化合物の構造と生成物の収率との間に特別な関係は見いだせなかった。

1 緒 言

パラジウム触媒を用いる有機スズ化合物と有機ハロゲン化合物のクロスカップリング反応は最近活発に研究が行なわれている、新しい炭素-炭素結合形成反応である¹⁾。この反応においてスズ化

合物中のR基にエノラートをを用いると、反応は進行するが、スズエノラートの熱的安定性が乏しいためか、その収率は満足できるものではなかった。種々検討の結果、つぎのような *in situ* 法を用い、系中でスズエノラートを発生させて反応を行なうと満足できる結果を得た²⁾。

しかし、この方法はトリブチルスタニル酢酸エチルと臭化アリールとの反応には応用しにくい、アミノスズ化合物をスズ源と同時に塩基として用いれば、酢酸エチルの α -水素引き抜きを経てトリブチルスタニル酢酸エチルが *in situ* に生成することを期待してつぎの反応を試みた。しかしながら期待したフェニル酢酸エチルはまったく生成せず、生成物として *N,N*-ジエチルアニリンと *N,N*-ジエチルアセトアミドが検出された。この

予期しない生成物 *N,N*-ジエチルアニリンは塩基として用いた(ジエチルアミノ)スズ化合物がパラジウム触媒存在下直接プロモベンゼンと反応して生成したと考えられる。実際、パラジウム触媒を用いる(ジエチルアミノ)スズとプロモベンゼンとの反応により、*N,N*-ジエチルアニリンが生成することを見いだした。この反応は電子求引基により活性化されていないハロゲンベンゼンへの新しい置換反応の一例となりうるので、この反応についての研究を行なった³⁾。

一般的に芳香核に結合するハロゲンをアミノ基で置換する方法は芳香環のオルト位、パラ位が強い電子求引基で活性化されている化合物の反応(Meisenheimer 錯体を経る反応)、液体アンモニア中カリウムアミドとの反応(アライン中間体を経る反応)、およびヨウ化アリールに同様の反応条件下、金属カリウムを添加して起こるイオンラジカルを含む連鎖反応(芳香族 $S_{RN}1$ 反応)などが代表的なものである⁴⁾。

一方、パラジウム触媒を用いるアミノ化はアリル位アミノ化⁵⁾、ビニル型臭化物とアルケン、第三級アミンの反応によるアリルアミンの生成⁶⁾、芳香族ハロゲン化合物とアミン、一酸化炭素によるアミド化⁷⁾、などが知られているにすぎず、パラジウム錯体による

群馬大学工学部応用化学科, 376 桐生市天神町

- 1) M. Kosugi, K. Sasazawa, Y. Shimizu, T. Migita, *Chem. Lett.*, 1977, 301; J. W. Labadie, D. Tueting, J. K. Stille, *J. Org. Chem.*, 48, 4634(1983); B. M. Trost, E. Keinan, *Tetrahedron Lett.*, 21, 2591, 2595(1980); I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.*, 250, 551(1983) とその引用文献。
- 2) M. Kosugi, I. Hagiwara, T. Sumiya, T. Migita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 242(1984)。

- 3) M. Kosugi, M. Kameyama, T. Migita, *Chem. Lett.*, 1983, 927。
- 4) F. A. Carey, R. J. Sundberg, "Advanced Organic Chemistry", 2nd ed., Part B, Plenum Press (1983)。
- 5) K. Takahashi, A. Miyake, G. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45, 230(1972)。
- 6) B. A. Patel, R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, 43, 3898(1978)。
- 7) A. Schoenberg, R. F. Heck, *ibid.*, 39, 3327(1974)。

用いる芳香族ハロゲン化合物を直接アミノ基で置換する反応はこれまで知られていない。

この研究ではパラジウム触媒を用いるアミノスズ化合物による臭化アリールおよびビニル型臭化物のアミノ化について、その適応範囲と限界について調べた。

2 結果と考察

2.1 (ジエチルアミノ)スズと臭化アリールの反応

2.1.1 反応条件：(ジエチルアミノ)トリブチルスズ (1.5 mmol), プロモベンゼン (1.0 mmol), $\text{PdCl}_2[\text{P}(o\text{-tolyl})_3]_2$ (0.01 mmol), 溶媒としてトルエン (0.5 ml) の混合物をアルゴン気流下 100°C, 3時間加熱かきまぜ後, ガスクロマトグラフィーにより *N,N*-ジエチルアニリンの収率を求めるとプロモベンゼンを基準として 58% であった。未反応のプロモベンゼンも約 30% 検出された。種々検討の結果, アミノスズ化合物をプロモベンゼン, 触媒を含むトルエン溶液にゆっくり滴下すると *N,N*-ジエチルアニリンの収率は 88% と向上し, プロモベンゼンも完全に消費されることがわかった。この最適反応条件を用い種々の触媒を用い, その収率に対する効果を調べた結果を表1に示す。表1からわかるように最適触媒は $\text{PdCl}_2[\text{P}(o\text{-tolyl})_3]_2$ であった。これまで臭化アリールとアリル, ビニル, エチニルおよびフェニルスズ化合物の反応ではトリフェニルホスフィンを配位子とするパラジウム錯体がよい触媒であった。これに対してアセトニル, エトキシカルボニルメチル, シアノメチルスズなど陰イオンとして安定化できるような基を選択的に移動させようとするとき, トリ-*o*-トリルホスフィンを配位子とするパラジウム触媒が好結果を与えた⁹⁾。このアミノ化は後者に属するようである。また, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{-P}(o\text{-tolyl})_3$ と $\text{PdCl}_2[\text{P}(o\text{-tolyl})_3]_2$ とが同じように好結果を与えることは, 前者が有機溶媒中で0価のパラジウム化学種を与えるという知見⁹⁾ から考えて, 二価である後者もスズ化合物の存在下で0価のパラジウム化学種に還元されることが考えられる。

2.1.2 臭化アリール上の置換基の適応性: 2.1.1 で決定した最適な反応条件を用いて種々の置換基をもつ臭化アリールと(ジエチルアミノ)スズとの反応を行なった。結果を表2に示す。表2からわかるように全般に中程度あるいはそれ以上の収率で *N*,

Table 2 Reaction of (diethylamino)tributyltin with various aryl bromides

X-C ₆ H ₄ Br	Yield of X-C ₆ H ₄ NEt ₂ ^{a)} (%)	bp (°C/mmHg)
H-	81	89.5~90.5/14.5
<i>o</i> -Me-	33	95/13 ^{b)}
<i>m</i> -Me-	61	99/13.5 ^{b)}
<i>p</i> -Me-	79	99.5~100/15
<i>p</i> -MeO-	39	129.5~133/26
<i>p</i> -Cl-	53	121~122/14
<i>p</i> -Br-	30 ^{c)}	125/12 ^{b)}
<i>p</i> -Me ₂ N-	36	119/15 ^{b)}
<i>p</i> -HO-	0	
<i>p</i> -H ₂ N-	0	
<i>p</i> -MeCO-	16	
<i>p</i> -CN-	25	64.0~64.5 (Mp)
<i>p</i> -NO ₂ -	24	70.0~70.5 (Mp)
38	130/14 ^{b)}

a) Isolated yield based on aryl bromide.

b) By Kugelrohr.

c) Monosubstituted product.

N-ジエチルアニリン誘導体が生成した。なかでもプロモベンゼン, *m*-あるいは *p*-プロモトルエン, *p*-クロロプロモベンゼンはよい収率で, *N,N*-ジエチルアニリン誘導体を与えた。しかしその他の置換基をもつ臭化アリールとの反応は一樣に収率の低いものであった。また *p*-ヒドロキシ, *p*-アミノプロモベンゼンを基質として用いた場合は, 反応は進行しなかった。

反応は位置特異的であり, *p*-プロモトルエンからは *p*-メチルアニリン誘導体のみが生成し, アライン中間体を経る反応とは異なり *m*-メチルアニリン誘導体は生成しなかった。また $\text{S}_{\text{RN}}1$ 反応では *p*-クロロプロモベンゼンからは塩素, 臭素ともに求核試薬により置換されることが知られているが¹⁰⁾, この反応では臭素のみが反応した *p*-クロロアニリン誘導体のみが生成し, ジアミンは検出されなかった。以上のことはこの反応がパラジウム触媒を用いる新しい芳香族置換反応であることを示唆する。

2.2 (ジエチルアミノ)スズとビニル型臭化物との反応

ビニル型臭化物も芳香族ハロゲン化合物と同様に求核置換反応を受けにくい, パラジウム触媒を用いることによってこの困難がしばしば解決されている¹¹⁾。そこで(ジエチルアミノ)スズを用

Table 1 Effect of catalyst on the reaction of bromobenzene with (diethylamino)tributyltin

Catalyst ^{a)}	Yield of PhNEt ₂ ^{b)} (%)
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	5
$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	7
$\text{PdCl}_2[\text{P}(o\text{-tolyl})_3]_2$	88
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{-P}(o\text{-tolyl})_3$	82
$\text{PdCl}_2[\text{P}(o\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3]_2$	21
$\text{PdCl}_2[\text{P}(p\text{-tolyl})_3]_2$	11

a) 1.0 mol% was used.

b) GLC yield based on bromobenzene.

Table 3 Reaction with various vinyl bromides

Substrate	Product	Yield ^{a)} (%)
$\text{CH}_2=\text{CMeBr}$	$\text{CH}_2=\text{CMeNEt}_2$	0
$\text{Me}_2\text{C}=\text{CHBr}$	$\text{Me}_2\text{C}=\text{CHNEt}_2$	50
$\text{MeCH}=\text{CMeBr}$	$\text{MeCH}=\text{CMeNEt}_2$	0
$\text{Me}_2\text{C}=\text{CMeBr}$	$\text{Me}_2\text{C}=\text{CMeNEt}_2$	0
(<i>E</i>)-PhCH=CHBr	(<i>E</i>)-PhCH=CHNEt ₂	50
(<i>Z</i>)-PhCH=CHBr	(<i>E</i>)-PhCH=CHNEt ₂	43

a) GLC yield based on the bromide.

8) M. Kosugi, M. Ishiguro, Y. Negishi, H. Sano, T. Migita, *Chem. Lett.*, 1984, 1511.

9) Y. Takahashi, K. Ito, S. Sakai, Y. Ishii, *J. Chem. Soc., D*, 1970, 1065.

10) J. F. Bunnett, *Acc. Chem. Res.*, 11, 413(1978).

11) J. Tsuji, "Organic Synthesis with Palladium Compounds", Springer-Verlag (1980) p. 146.

いるアミノ化をビニル型臭化物へ拡張し、その適用性を検討した。結果を表3に示す。ビニル型臭化物の α -位にメチル基が存在しないときには生成物であるエナミンが中程度の収率で生成したが、 α -位にメチル基が存在すると反応はまったく進行せず、臭化トリブチルスズも生成しなかった。表2の臭化アリールとの反応でも *o*-プロモトルエン、1-ブromoナフタレンとの反応では立体障害を示唆する収率の低下が見られるが、ビニル型臭化物との反応ではこの効果は顕著であり、反応は進行しなくなる。 β -ブromoスチレンとの反応では *E* 体からは (*E*)-エナミンが生成したが、*Z* 体からも (*E*)-エナミンが生成し、基質の立体化学は保持されなかった。以上本反応ではビニル型臭化物への適用には基質にかなり制限があり、実用性に乏しいように思われる。

2.3 種々のアミノスズ化合物とプロモベンゼンとの反応

アミノスズ化合物の構造とアミノ化の収率との関連をみるために、種々の構造をもつアミノスズ化合物を合成し、プロモベンゼンとの反応を試みた。結果を表4に示す。モルホリノスズおよび(フェニルアミノ)スズは比較的良好な収率で相当するアニリン誘導体を与えたが、他のアミノスズ化合物を用いた場合はその収率は一様に悪かった。とくに[ビス(トリメチルシリル)アミノ]スズ、(ジイソプロピルアミノ)スズがまったく反応しないのは試剤であるアミノスズ上の基のかさかさによる立体障害のためと考えられる。このようにこの反応は基質、試剤両方の立体障害により大きく影響を受ける。しかし立体障害が大きくないと考えられるピロリジノスズとの反応収率は低いので、全般にアミノスズ化合物の構造や相当するアミンの塩基性と生成物の収率との間には、明確な関係は見いださにくく、これまでの実験ではこの反応の収率と支配する因子についての知見は得ることができなかった。

2.4 $S_{RN}1$ 反応との比較

電子求引基により活性化されていないハロゲン化アリールが

Table 4 Reaction of bromobenzene with various aminotin compounds

Bu ₃ SnNR'R''	Yield of PhNR'R'' ^(a) (%)	bp (°C/mmHg)
-NEt ₂	81, 35 ^{c)} , 66 ^{d)}	89.5~90.5/14.5
-NPr ₂ ⁱ	0	
-N(SiMe ₃) ₂	0	
-N	61	53.5~55.0 (Mp)
-N	37	112/13 ^{b)}
-N	3	
-N	0	
-NEtPh	43	145~146/14 ^{b)}
-NHPh	64	98/0.6, 52.5~53.0 (mp)
-NHBu ⁱ	19	115/35 ^{b)}
-NHBu ⁿ	12	128/45 ^{b)}

a) Isolated yield based on PhBr.

b) By Kugelrohr.

c) Added 10% of DNB.

d) Added 10% of hydroquinone.

ipso 置換的にアミノ化される点、本反応はカリウムアミドを用いた $S_{RN}1$ 反応と類似している。またアミノスズ化合物もカリウムアミドとその塩基性に違いはあるものの、金属アミドの一種と考えるならば、反応が $S_{RN}1$ 的に起こる可能性も考えられないこともない。そこで(ジエチルアミノ)スズとプロモベンゼンとの反応について $S_{RN}1$ 反応の阻害剤として知られる *p*-ジニトロベンゼン(DNB)、あるいはラジカル捕獲剤であるヒドロキノンを追加して反応を試みた。結果を表4に示す。両添加剤を加えるといずれも生成物の収率に若干の低下が見られた。このことだけを見ると、少なくともこの反応の一部が $S_{RN}1$ 機構により進行しているかのように考えられる。しかし以下の事実は $S_{RN}1$ 機構を否定する。

(1) さきに述べたように *p*-クロロプロモベンゼンとの反応において塩素、臭素ともに置換されたジアミンはまったく生成しなかった。 $S_{RN}1$ におけるジアミンの生成はつぎの連鎖反応から考えられている。

p-クロロフェニルラジカルと求核試剤との反応で生ずるアニオンラジカルから、比較的良好な脱離基である Cl⁻ が脱離しうることがジアミン生成の要因である。この反応でジアミンがまったく生成しないことは、このようなアニオンラジカルを経由しないことを支持する。

(2) ハロゲンベンゼンの中で $S_{RN}1$ 反応に対してもっとも効率よく反応が進行するとされているヨードベンゼンはまったく反応が進行しなかった。

これらのことから、本反応は $S_{RN}1$ とは異なる機構で進み、DNB やヒドロキノンの添加による収率の低下は添加剤によるパラジウム錯体の不活性化によるものと考えられる。

比較のため $S_{RN}1$ 反応において用いられる液体アンモニア中のカリウムアミドの反応条件にない¹²⁾、ジエチルアミン中カリウムジエチルアミドとプロモベンゼンとの反応を行なった。

N,N-ジエチルアニリンは15%の低収率で生成した。DNB を20% 添加すると生成物は微量となった。この反応を *p*-クロロ

12) J. F. Bunnett, C. E. Meyer Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1183(1971).

ロモベンゼンについて試みると、臭素のみが反応した *N,N*-ジエチル-*p*-クロロアニリンとともに $S_{RN}1$ 反応において塩化物イオンが脱離して生成する *p*-(ジエチルアミノ)フェニルラジカルが水素を引き抜いたと思われる *N,N*-ジエチルアニリンが検出

された。これはジエチルアミノ基の $\alpha\text{-C-H}$ 結合がアリールラジカルの水素引き抜きに対して活性であるためと考えられ、*p*-(ジエチルアミノ)フェニルラジカルが求核試剤と反応せずに水素引き抜きを行なったと考えられる。

このようなアリールラジカルによる水素引き抜きはプロモベンゼンとカリウムジエチルアミドとの反応でも起こりうるので、これが *N,N*-ジエチルアニリンの生成が低収率であった原因と考えられる。

以上の結果はこの反応がパラジウム触媒を用いるアミノスズ化合物による新しいアミノ化であることを示唆する。その機構についての詳細は目下のところ不明の点はあるが、有機スズ化合物とハロゲン化物間の Pd-接触カップリングの場合¹⁸⁾と同様に考えている。

3 実験の部

3.1 測定

生成物の構造決定、定量につぎの分析機器を使用した。日立 EPI-G 3, 日本分光 A-100 赤外分光計, Varian EM-360 A 核磁気共鳴装置, 大倉 802 ガスクロマトグラフ。なお、記載してある沸点、融点は未補正の値である。

3.2 試薬

臭化アリール、ビニル型臭化物は大部分既報に記載してある試料を用いた²⁾¹³⁾。(E)-および(Z)- β -プロモスチレンは常法により合成した¹⁴⁾。触媒は既報に記載したもの²⁾、および既知の方法により合成したものを使用した¹⁵⁾。アミノスズ化合物は文献既知の方法¹⁶⁾¹⁷⁾により合成した。

3.3 反応方法

パラジウム触媒を用いるアミノスズ化合物と臭化アリールとの反応はつぎのように行なった。Dimroth 冷却管、滴下漏斗を付けた 20 ml ナス形フラスコに臭化アリール (3 mmol), PdCl₂[P(*o*-tolyl)₃]₂ (0.03 mmol), 溶媒としてトルエンあるいは *m*-

キシレン (1 cm³) を入れ、アルゴン気流下 100°C あるいは 120°C で、アミノスズ化合物 (4.5 mmol) のトルエン (1 cm³) 溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後 3 時間加熱かきまぜる。反応混合物を分液漏斗に移し、希塩酸で洗い、水層を水酸化ナトリウム水溶液でアルカリ性としたのち、エーテルで抽出した。エーテル溶液は無水硫酸ナトリウムで乾燥後、エーテルを留去し、減圧蒸留により生成物を得た。生成物の構造は既知の ¹H-NMR, IR の比較により決定した。スペクトルデータのないものは ¹H-NMR, IR スペクトルから推定した。

ビニル型臭化物の反応は臭化アリールとの反応の 1/3 のスケールでガラス反応管で、脱気封管したものを反応させた。反応混合物を直接 GLC により分析し、収率を求めた。構造は生成物を GLC で分取し、¹H-NMR, IR スペクトルから推定した。

ジエチルカリウムアミドと臭化アリールとの反応は報告されているカリウムアミドとハロゲン化アリールとの反応にしたがった¹²⁾。

3.4 生成物¹⁸⁾¹⁹⁾

生成物の多くは既知であり、¹H-NMR; IR スペクトルが報告されているものと一致した¹⁸⁾¹⁹⁾。以下の生成物の ¹H-NMR, IR スペクトルを記載する。

N,N-ジエチル-*o*-メチルアニリン:

¹H-NMR (CCl₄) δ : 1.00 (t, 7 Hz, 6 H, CH₃), 2.93 (q, 7 Hz, 4 H, CH₂), 2.27 (s, 3 H, CH₃), 6.7~7.3 (m, 4 H, aromatic)

N,N-ジエチル-*p*-メチルアニリン:

¹H-NMR (CCl₄) δ : 1.10 (t, 7 Hz, 6 H, CH₃), 3.23 (q, 7 Hz, 4 H, CH₂), 2.20 (s, 3 H, CH₃), 6.43, 6.83 (ABq, 9 Hz, 4 H, aromatic)

N,N-ジエチル-*p*-(ジメチルアミノ)アニリン:

¹H-NMR (CCl₄) δ : 1.07 (t, 7 Hz, 6 H, CH₃), 3.17 (q, 7 Hz, 4 H, CH₂), 2.78 (s, 6 H, CH₃), 6.62 (s, 4 H, aromatic)

N,N-ジエチル-*p*-アセチルアニリン:

¹H-NMR (CCl₄) δ : 1.20 (t, 7 Hz, 6 H, CH₃), 3.43 (q, 7 Hz, 4 H, CH₂), 2.40 (s, 3 H, CH₃), 6.55, 7.75 (ABq, 10 Hz, 4 H, aromatic)

IR (neat) cm⁻¹: 1670 (C=O)

N,N-ジエチル-*p*-シアノアニリン:

¹H-NMR (CCl₄) δ : 1.23 (t, 7 Hz, 6 H, CH₃), 3.42 (q, 7 Hz, 4 H, CH₂), 6.57, 7.37 (ABq, 10 Hz, 4 H, aromatic)

IR (neat) cm⁻¹: 2225 (C≡N)

N,N-ジエチル-1-ナフチルアミン:

¹H-NMR (CCl₄) δ : 1.05 (t, 7 Hz, 6 H, CH₃), 3.20 (q, 7 Hz, 4 H, CH₂), 7.0~8.6 (m, 7 H, aromatic)

1-フェニルピペリジン:

¹H-NMR (CCl₄) δ : 1.67 (s, 6 H, CH₂), 3.17 (s, 4 H, NCH₂), 6.8~7.4 (m, 5 H, aromatic)

13) 小杉正紀, 石川高広, 野上達哉, 右田俊彦, 日化, 1985, 520.

14) S. J. Cristol, W. P. Norris, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2645(1953); L. J. Dolby, C. Wilkins, T. G. Frey, *J. Org. Chem.*, 31, 1110(1966).

15) 村橋俊一, 細川隆弘, 有合成, 37, 1086(1979) に引用されている文献.

16) J. Jones, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, 1965, 1944.

17) W. Drenth, J. C. Willemsens, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.*, 2, 279(1964).

18) C. J. Pouchert, "The Aldrich Library of Infrared Spectra", 2nd ed., (1975); C. P. Pouchert, J. R. Campbell, "The Aldrich Library of NMR Spectra", (1974).

19) "Atlas of Spectra Data and Physical Constants for Organic Compound", J. G. Grasselli, W. M. Ritchey ed., CRC Press (1975).

1-フェニルピロリジン：

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ : 1.97 (m, 4 H, CH_2), 3.20 (m, 4 H, NCH_2), 6.3~7.3 (m, 5 H, aromatic)

N,N-ジフェニルエチルアミン：

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ : 1.20 (t, 7 Hz, 3 H, CH_3), 3.72 (q, 7 Hz, 2 H, CH_2), 6.6~7.4 (m, 10 H, aromatic)

N-ブチルアニリン：

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ : 0.67~1.80 (m, 7 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.03 (t, 4 Hz, 2 H, NCH_2), 3.33 (s, 1 H, NH), 6.2~7.2 (m, 5 H, aromatic)

IR (neat) cm^{-1} : 3420 (NH)

N-*t*-ブチルアニリン：

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ : 1.33 (s, 9 H, Bu^t), 3.13 (s, 1 H, NH), 6.4~7.3 (m, 5 H, aromatic)

IR (neat) cm^{-1} : 3420 (NH)

N,N-ジエチル-2-メチル-1-プロペニルアミン：

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ : 0.93 (t, 7 Hz, 6 H, CH_3), 2.50 (q, 7 Hz, 4 H, CH_2), 5.00 (m, 1 H, $=\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{--}$), 1.63 (s, 6 H, $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$)

(*E*)- β -(ジエチルアミノ)スチレン：

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ : 1.17 (t, 7 Hz, 6 H, CH_3), 3.17 (q, 7 Hz, 4 H, CH_2), 5.07 (d, 14 Hz, 1 H, $=\text{CHN}^{\text{H}}$), 6.60 (d, 14 Hz, 1 H, $=\text{CHPh}$), 7.10 (s, 5 H, aromatic)

IR (neat) cm^{-1} : 1635 (C=C), 1600 (C=C aromatic), 935 (trans)

この研究は文部省科学研究費 (58540299) の補助を受けた。ここに感謝の意を表する。

Special Articles on

Chemistry of Organometallic Compounds and Applications

Palladium-catalyzed Aromatic Amination of Aryl Halides by Means of Aminotin Compounds

Masanori KOSUGI*, Masayuki KAMEYAMA, Hiroshi SANO
and Toshihiko MIGITA

Department of Chemistry, Faculty of Technology, Gunma University,
Kiryu-shi 376 Japan

The reaction of (diethylamino)tributyltin with aryl bromides in the presence of a catalytic amount of $\text{PdCl}_2[\text{P}(o\text{-tolyl})_3]_2$ gave *N,N*-diethylaniline derivatives. The reaction was a new kind of amination different from ones through aryne or $\text{S}_{\text{RN}}1$ mechanism. The scope and limitation of the reaction were surveyed. Application to the reaction of a variety of aminotin compounds has some limitations, and the relationship between the structure of aminotin compounds and the yield of the product was not cleared.