ジプロピニルトリメチルアンチモン(V)と酸塩化物の パラジウム触媒反応

(1986年10月31日受理)

山本陽介・沖中隆明・中谷雅行・秋葉欣哉*

1 緒 言

第三周期以降の典型元素は容易に原子価を拡張できる (hyper-valency) という特徴を有する¹⁾。著者らはこれまで硫黄を中心とした化合物において原子価拡張能に起因する結合交換²⁾やスルフラン形成³⁾などの新規な性質が発現することを報告してきた。さらにこれらの配位数および原子価の変動に関する研究が炭素化合物の化学と遷移金属の化学の橋渡しとして位置づけられるとの観点に立ち、より金属性が高くかつ小さい結合エネルギーをもつ五配位有機アンチモン化合物の合成と反応に関する研究を開始した。これらの化合物は水などに対する不安定性のために例は少ないがおもに三方両錐構造をとることが知られている⁴⁾。この場合アピカル結合が hypervalent 結合 (三中心四電子結合) を形成しておりエクアトリアル結合より長くて弱い、そのようなアピカル結合の弱さに着目して反応性の研究を行なった例はほとんどない。そこで著者らはまず三方両錐構造であることがX線構造解析により確認されているジプロピニルトリメチルアンチモン(V) [1]⁵⁾を取り上げた。本論文では [1] と酸塩化物とのパラジウム触媒存在下での反応について報告する。

2 実 験

ジプロピニルトリメチルアンチモン(V) [1] は文献の方法⁵⁾にしたがいトリメチルアンチモンジクロリドとプロピニルリチウムから合成し昇華精製を行なった。収率 80%, 昇華温度 70°C/0.3 mmHg。¹H-NMR (C₆D₆) δ: 1.55 (s, 9H), 1.63 (s, 6H)。[1] は空气中ですみやかに分解してトリメチルアンチモンオキシドとプロピンを生成する。¹H-NMR (CD₃OD) δ: 1.52 (s)。

広島大学理学部化学科, 730 広島市中区東千田町

- 1) J. C. Martin, *Science*, **221**, 509(1983); R. R. Holmes, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 257(1979).
- 2) K-y. Akiba, T. Kobayashi, S. Arai, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5857(1979); Y. Yamamoto, K-y. Akiba, *ibid.*, **106**, 2713(1984); K-y. Akiba, K. Kashiwagi, Y. Ohyama, Y. Yamamoto, K. Ohkata, *ibid.*, **107**, 2721(1985).
- 3) K-y. Akiba, K. Takee, K. Ohkata, F. Iwasaki, *ibid.*, **105**, 6965(1983); K-y. Akiba, K. Takee, Y. Shimizu, K. Ohkata, *ibid.*, **108**, 6320(1986).
- 4) M. Wieber, "Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry Sb Part I" p. 16, Springer-Verlag, Berlin(1981).
- 5) N. Tempel, W. Schwarz, J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, **154**, 21(1978).

Pd(PPh₃)₄ [2]⁶⁾ および PhCH₂PdCl(PPh₃)₂ [3]⁷⁾ は文献の方法にしたがってそれぞれ PdCl₂ および [2] から合成した。¹H-NMR は日立 R-90 HNMR (90 MHz) を用いて測定した。

3 結果と考察

3.1 [1] と酸塩化物の反応

[1] に対する塩化アセチルや *p*-置換ベンゾイルクロリドの反応を C₆D₆ 溶媒中で ¹H-NMR により追跡した。60°C 4日間加熱したのち、TLC で生成物の単離を試みたが、*p*-クロロベンゾイルクロリドの場合にプロピニルケトン [4b] が19%の収率で得られただけで、その他の場合は生成物は確認できなかった。

3.2 [1] と Pd(0) との反応

そこで Pd を触媒として用いた酸塩化物とのカップリング反応を起こすことを考えた。まず [1] と Pd(0) の反応をブランクとして試みた。[1] と Pd(PPh₃)₄ [2] (0.4 当量) を C₆D₆ 溶液として ¹H-NMR 追跡した。10 分後には δ 0.5 に Me₃Sb に特徴的な吸収を認め、5時間後には Me₃Sb を含む複雑な混合物に完全に分解した。同様の還元的脱離反応は Me₃SbCl₂ と [2] (0.4 当量) でも確認できたが、この場合は 0.4 当量分の Me₃Sb に分解した段階で反応は終了した。これは PdCl₂ が形成された段階で触媒として機能しなくなったためと考えられる。これらの実験事実、五配位アンチモン化合物は Pd(0) によりすみやかに Sb(III) へ還元的脱離反応を起こすことを示しており、機構としては Pd(0) に Sb(V) が酸化的付加して Me₃Sb(X)-PdX を形成し引きつづき Me₃Sb と PdX₂ となるものと考えられる。

3.3 Pd を触媒として用いた場合の [1] と酸塩化物の反応

まず、Pd 触媒として Pd(PPh₃)₄ [2], PhCH₂PdCl(PPh₃)₂ [3] をそれぞれ 5 モル%用いて [1] と塩化ベンゾイル [5a] の反応を CD₃CN 中で ¹H-NMR により追跡した。どちらの場合もまったく同様のスペクトルが得られ、プロピニルケトン [4a] が生成した。メチル基と反応したアセトフェノンはまったく確認できなかった。反応速度は [3] を用いた方が速くまた [3] の取り扱いがより容易であるため以後 [3] を用いて置換基の効果などの検討を行なった。その結果を表 1 に示した。[5a] との反応において [5a] を 2 当量以上用いると収率が向上している。また、¹H-NMR で Me₃Sb が生成していることが観測できるが、そ

6) D. R. Coulson, *Inorg. Synth.*, **13**, 121(1972).

7) K. S. Y. Lau, P. K. Wong, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5832(1976).

Table 1 Reaction of [1] with acid chlorides ([5]: RCOCl) in the presence of PhCH₂PdCl(PPh₃)₂ ([3]) in concentrated CD₃CN^{a)}

Entry	R	Molar ratio [5]:[1]	Yield(%)	
			[4] ^{b)}	Me ₃ Sb ^{d)}
1	Ph	1:1.3	36 ^{b)}	54
2	Ph	2.3:1	113 ^{c)}	8
3	EtO ₂ CCH ₂ CH ₂	2.1:1	50 ^{c)}	25
4	Me ₂ CHCH ₂	2.5:1	0	85

a) 1~1.5 molar solution in CD₃CN in the presence of 1~2 mol% of Pd.

b) Based on [5].

c) Based on [1].

d) Based on [1] (NMR yield).

Table 2 Reaction of [1] with *p*-substituted benzoyl chlorides [5] (*p*-RC₆H₄COCl) in the presence of [3] in diluted C₆D₆^{a)}

Entry	R	Molar ratio [5]:[1]	Yield(%)	
			[4] ^{b)}	Me ₃ Sb ^{c)}
1	Me	1.9:1	49	28
2	MeO	1.2:1	53	21
3	Cl	2.0:1	61	17
4	MeO ₂ C	2.0:1	80	0

a) 0.15~0.30 molar solution in C₆D₆ in the presence of 2 mol% of Pd.

b) Based on [1].

c) Based on [1] (NMR yield).

の NMR からの収率は単離したプロピニルケトン [4] の収率とはほぼ反比例していることがわかる。Me₃Sb とともに生成しているはずの MeC≡C-C≡CMe はその揮発性のため単離確認はできなかったが、[4] と Me₃Sb の生成は競争反応になっていると考えられる。これはベンゼン環の置換基の効果を明確にするために行

なったやや希薄の C₆D₆ 溶液の実験においても明らかである (表 2)。この場合は希薄溶液のために [4] の収率が減少し Me₃Sb の生成が増加しているが、置換基が電子求引的になるほど [4] の生成が有利になっていることがわかる。これらの実験事実と前項の Pd(0) による [1] の還元的脱離の結果を考えあわせると、つぎのような機構が考えられる。触媒として [2] と [3] を用いた場合にはほぼ同様の結果が得られることから Pd(0) が触媒種と考えられ [3] からは PhCH₂PdC≡CMe(PPh₃)₂ を経て Pd(PPh₃)₂ が生成するものと考えられる。これは Pd(PPh₃)₄ に比較してより活性であるため、反応速度が大きいのであろう。このようにして生成した Pd(0) に対し、[1] が酸化的付加して Me₃Sb(C≡CMe)PdC≡CMe [6] が生成し、[6] から (i) Me₃Sb と MeC≡C-C≡CMe を形成する Sb(V) から Sb(III) への還元的脱離反応と (ii) 酸塩化物との反応による Me₃Sb(C≡CMe)Cl [7] と RC(O)C≡CMe [4] の生成が競争しているものと考えられる。このように考えると電子求引性の高い酸塩化物を用い、濃厚溶液としたときに [4] の収率が高いことが説明できる。条件によっては [7] がさらに酸塩化物と反応してアルキニルケトンを与えるため表 1 の Entry 2 のように収率が 100% を越える場合もあるものと考えられる。これらの機構は通常のスズ化合物と酸塩化物の Pd 触媒反応において受け入れられている機構、すなわち酸塩化物が Pd(0) に酸化的付加したのちスズからのトランスメタル化が起こるという機構⁸⁾とは異なっている。これは五配位アンチモン化合物の hypervalent 結合がエクアトリアル結合より反応性に富み、還元的脱離などの反応を起こしやすいことを示している。これらの高い反応性に基づいた hypervalent アンチモン化合物の熱的還元的脱離反応の検討も行っており、近く発表する予定である⁹⁾。

8) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4992(1979).9) K-y. Akiba, T. Okinaka, M. Nakatani, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, **28**, in press (1987).

Special Articles on

Organic Chemistry of Heteroatoms—Note—

Reaction of Dipropynyltrimethylantimony(V) with Acid Chlorides in the Presence of Pd

Yohsuke YAMAMOTO, Takaaki OKINAKA, Masayuki NAKATANI
and Kin-ya AKIBA*Department of Chemistry, Faculty of Science, Hiroshima University;
Higashisenda-machi, Hiroshima-shi 730 Japan

In the presence of catalytic amount of palladium (Pd(PPh₃)₄, PhCH₂PdCl(PPh₃)₂), coupling reaction of dipropynyltrimethylantimony(V) [1] with acid chlorides took place to give only propynyl ketones [4] without concomitant formation of methyl ketones. An initial step of the coupling reaction may be the oxidative addition of [1] to Pd(0) at the propynyl-anti-