Ni(CO)₄

中山 幹 丈*

Nickel Tetracarbonyl

Mikitake NAKAYAMA*

低酸化状態の遷移金属原子に一酸化炭素を作用させることにより、数多くの金属カルボニルが合成され、それらの構造や性質についても明らかにされてきた。さらに、金属カルボニルを用いて種々の有機遷移金属錯体が合成され、それらの構造、性質の研究も活発に行なわれていることは多くの成書¹⁾や総説²⁾により紹介されている。本稿ではニッケルカルボニルを触媒あるいは試薬として有機合成面に活用された反応について述べるが、反応物質の種類により(1)アセチレン類、オレフィン類などの不飽和有機化合物、(2)有機ハロゲン化物、(3)その他の有機化合物に分類する。Ni(CO)₄を用いるカルボニル化反応は一般に化学量論的にも触媒的にも進行し、前者ではCOの供給源であるNi(CO)₄が化学量論量存在することが必要であり、後者ではNi(CO)₄が高圧COによって再生される。

I. 不飽和有機化合物との反応

一般に不飽和結合をもつアセチレン類やオレフィン類とNi(CO)₄との反応ではその不飽和結合にHとCOORが付加してカルボン酸またはそのエステルが生成する。アセチレン類とNi(CO)₄による α, β -不飽和酸合成の反応はReppeらにより広範囲に研究されており³⁾、酸性水溶液あるいはアルコール溶液中でのアクリル酸(またはそのエステル)の合成反応はすでに工業的に実施されている。さらに1 atm, N₂下約65°Cにおいて塩化銅(II)とアミン塩酸塩を共存させることにより、1,6-ヘキサジエンカルボン酸ジエステルを主生成物とする不飽和ジエステルの生成が見出された⁴⁾。

アセチレン誘導体を用いた反応にはメチルアセチレンおよびフェニルアセチレン類がある。メチルアセチレンと高圧COによるカルボニル化反応はNi(CO)₄触媒により促進され、少量のメタクリル酸とヒドロキノンの共存下、166°Cにおいてメチルメタクリレートとメチルクロトネートの混合物が得られる(転化率99.2%)⁵⁾。

酸性水溶液中におけるアセチレンのモノおよびジフェニル置換体と過剰のNi(CO)₄との反応がJonesらによって報告されている⁶⁾。すなわち、フェニルアセチレンの場合はN₂雰囲気下70°Cにおいてアトロパ酸(48%)と微量のケイ皮酸が生成し、ジフェニルアセチレンからはトランス- α -フェニルケイ皮酸(38%)とそのエステル(10%)が得られた。Sternbergらはこの反応における酸の作用の解明を試みたが、アルカリ条件下(メタノール性水酸化ナトリウム中)においても室温で反応が進行することを見出し、トランス- α -フェニルケイ皮酸(25%)と二量化生成物1,2,3,4-テトラフェニル1,3-ブタジエン(67%)を得た。そして、この反応でのCO供給源が[Ni₂(CO)₈]²⁻アニオンであることを推定した⁷⁾。

ハロゲン化アセチレンとNi(CO)₄の酸性水溶液中での反応では、低収率ではあるが、対応するアレン酸が得られている⁸⁾。この化合物の反応性は不飽和結合に対するハロゲン原子の位置に依存し、ハロゲンが三重結合から離れている化合物ではカルボニル化が進行するが、アセチレン基に直接結合している場合は脱ハロゲン化されたアルキンが得られるにすぎない。

一方、オレフィン類の反応もReppe⁹⁾やBird¹⁰⁾らに

* 東京工業試験所第6部 ()

* Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo ()

より広範に研究され、ハロゲン化水素の存在下でモノオレフィンから飽和のカルボン酸またはそのエステルが得られている。

この反応はアセチレンの場合と比較すると、いずれもかなり苛酷な反応条件 (250~300°C, 200~300 atm) を必要としている。反応機構は $\text{Ni}(\text{CO})_4$ に酸が解離付加してヒドロカルボニルが生成し、

ついでアルキル錯体 $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Ni}(\text{CO})_2\text{X}$, アシル錯体 $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CONi}(\text{CO})_2\text{X}$ を経たのち、水による開裂をうけてカルボン酸が生成するものと考えられている¹¹⁾。なお、水はアルコール、アンモニア、チオアルコールまたはアミンなどに置きかえることができる。このようにモノオレフィンがカルボニル化され難いのは $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -HX 系によるオレフィンの活性化が困難であるためと考えられるが、その意味で紫外線照射下でのオレフィンのヒドロカルボキシル化を試みた Fell らの研究¹²⁾は興味深い。すなわち、水-アセトン溶媒中、HCl 共存下、常圧、55~60°C においてシクロヘキセン、*n*-1-オクテン、シス-*n*-4-オクテンなどと $\text{Ni}(\text{CO})_4$ の反応で対応する飽和カルボン酸が高収率で得られた。

非共役ジエン類からはモノ不飽和酸が合成でき、たとえばエタノール-水-酢酸溶媒中での bicyclo[2.2.1]heptadiene の反応は常圧、50°C で進行し、*exo* 酸およびエステルのほかにケトンも生成した¹⁰⁾。

ジエン類の触媒反応例としてアレンからのメタクリルエステル合成があげられる¹³⁾。すなわち、水-メタノール溶媒中で $\text{Ni}(\text{CO})_4$ を触媒とし、温度 210°C, CO 圧力 5~100 atm でアレンはメタクリル酸およびそのエステルに転化した (転化率はそれぞれ 6.4, 23.4%)。

II. 有機ハロゲン化物との反応

オレフィン、アセチレン類のカルボニル化反応は酸、HX, の存在が必要であり、それは HX によりオレフィンなどが活性化されるためと考えられる。しかし、有機ハロゲン化物への CO 付加反応においては、生成する HX を除去することが望ましい。たとえば、ハロゲン化ビニルは $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 触媒、有機酸塩の共存下で高压 CO, アルコールと反応し、アクリル酸エステルを生ずるが、

有機酸塩を加えないと反応はほとんど進行しない¹⁴⁾。金属カルボニルに酸化的に付加して π -アリルニッケル錯体をつくることが知られているアリルハライドは $\text{Ni}(\text{CO})_4$ と多様な反応をすることが Chiusoli らにより明らかにされた¹⁵⁾。塩化アリルは $\text{Ni}(\text{CO})_4$, 水, アルコールおよび酸の存在下、100°C, CO 圧 50 atm でビニル酢酸 (またはそのエステル) を生成する。

この場合 MgO のような HCl の中和剤を共存させると触媒的に反応が進行するが、 MgO を添加しないか、または低圧下においては二量化反応が優先し、1,5-ヘキサジエンが主生成物となる。

[a] 式の反応系にアセチレンを共存させると、 π -アリルニッケル錯体の炭素-ニッケル結合へのアセチレン挿入がまず起り、ついで CO が挿入されて α, β 間および δ, ϵ 間に不飽和結合をもったカルボン酸が選択的に生成する。

アリルハライドと類似構造をもつプロパギルハライドの場合は、アセチレン共存下で同様に反応させてもアセチレン分子の挿入は起らず、プロパギルハライド自身のカルボニル化による 2,3-ブタジエン酸とイタコン酸のみが生成する。

上述したアリルハライド、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ アセチレン系の反応は用いる溶媒によりその生成物にいちぢるしい差異を

生ずる。すなわち、20°Cにおいて少量の水(0.1~0.4%)を含むアセトンなどのケトン性溶媒中では環状ケトン(1)を生じ、水が少ない場合にはラクトン環を用いたケトン RCOR' とがさらに反応して(2)および(3)を生ずる¹⁶⁾。

このケトン性溶媒の影響を検討するために、塩化-2,5-ヘキサジエノイル $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCOCl}$, アセチレン, Ni(CO)_4 をアセトン中で反応させ(1)と(4)が高収率で得られた¹⁷⁾。これは脂肪族, 脂環族, 芳香族の酸ハロゲン化物, RCOX , に通じる反応で, 得られる生成物は β, γ -不飽和- γ -ラクトン(5)である。アリルハライドの不飽和結合に電子吸引性置換基をもつ γ -ブロムクロトン酸メチルでも同様に Reformatsky 型の反応が進行し, (6):(7)=88:12 の割合の生成物が得られた¹⁸⁾。

このようにケトン性溶媒中ではカルボキシル化生成物 $\text{H}_3\text{COOCCH}=\text{CHCH}_2\text{COOH}$ が得られ, アセチレン共存の場合には $\text{H}_3\text{COOCCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCOOH}$ とケトエステル(4)が生成したが, 水酸性溶媒中では水素化分解生成物のみが得られた。しかし, ケトン類がカルボニル化を促進する機構はまだ明らかではない。

アリル性ハロゲン化物のカップリング反応の応用例として, アリル性ジハライド $\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$ からの環状オレフィン合成がある¹⁸⁾。DMF (ジメチルホルムアミド) 溶媒を用い, Ar 気流中, 50°C Ni(CO)_4 共存下で $n=6, 8, 12$ の反応を行ない, 12, 14, 18 員環オレフィンがそれぞれ 59, 74, 84% の収率で得られた。また, α -ブロムケトンも Ni(CO)_4 によりカップリング反応を起し,

THF (テトラヒドロフラン) 中では約 50°C で 1,4-ジケトンを生成するが, 極性の大きい DMF 中では β -エポキシケトンを生じ, さらに加熱すると非対称置換フランが得られた¹⁹⁾。

前述したハロゲン化水素のアクセプターを共存させる

ことにより, 芳香族ハロゲン化物のカルボニル化も Ni(CO)_4 触媒で促進され, カルボ

ン酸が高収率で得られる²⁰⁾。すなわち, 等モル量の有機酸塩を加えることにより, ハロゲン化ベンゼンおよびそのメチル置換体やハロゲン化ナフタレンなどが 200~250°C, 150~200 atm, 1.5 hr でほぼ定量的に対応するカルボン酸に転化する。ヨードベンゼンはなかでも反応性が高く, メタノール溶媒中, N_2 雰囲気下, 50°C で化学量論量の Ni(CO)_4 と激しく反応して安息香酸メチルが得られた²¹⁾。Corey らはアルコキサイドを共存させて過剰の Ni(CO)_4 による種々のハライドのカルボニル化を行ない, $t\text{-BuO}^-$ を用いた場合にはヨウ化アルキルのカルボニル化さえも可能であることを見出した²²⁾。Bauld はヨードベンゼンと Ni(CO)_4 の反応を THF 中で行ない, 次式のように α -ジケトンが生成することを報告した²³⁾。これは合成的に有意義な反応であろう。

ベンジルハライドの場合には極性の大きいアルコールや DMF 溶媒中で CO 挿入反応が起り, フェニル酢酸エステルとジベンジルケトンが生成する²⁴⁾。また, 臭化(または塩化)ベンジルからは THF またはヘキサン中で

スチルベンジオールジエステル(8)が 40% 収率で得られた²⁵⁾。Chiusoli らは前述したアリル基, アセチレンおよび Ni(CO)_4 のケトン性溶媒中での反応との関連で塩化ベンゾイルとベンジルからジエノールエステルを合成した¹⁷⁾。

この反応を含水アセトン中で行なうと安息香酸のベンゾインエステル PhCH(OCOPh)-

COPhが主生成物となる。

ヨードベンゼンのカルボニル化もアリルハライド、アセチレン、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ の反応も緩和な条件下で進行したが、アセチレン挿入を伴うヨードベンゼンからの α -ケト酸(またはエステル)の合成は30 atm, 120~140°Cではじめて進行し、生成物として飽和のベンゾイルプロピオネートが得られた²⁵⁾。

スチレン、アクリロニトリルなどのオレフィンを共存させた場合には、ベンゼン中、50~60°Cで次式の反応が進行し、このほかにラクトンも得られている²⁶⁾。

III. その他の有機化合物との反応

飽和アルコール類も直鎖オレフィンと同様に $\text{Ni}(\text{CO})_4$ によりカルボニル化されてカルボン酸を生ずるが、この反応は一般にオレフィンを經由して進行するものと考えられており、事実、直鎖オレフィンよりもかなり高い反応温度を必要とする。不飽和アルコールではアリルアルコールの場合にアリルハライドと同じくアセチレン挿入を伴ったカルボニル化が進行し、不飽和の酸およびエステル合成が可能である¹⁹⁾。

溶媒は水/アセトンで収率はハライドの場合より高く、(85%)、また、アルコールのほかアリルエーテル、アリルエステルにも適用できる。さらに、不飽和アルコールからの不飽和エステル合成として、シス-2-ブテン-1,4-ジオールの反応がある²⁷⁾。

この反応は強酸では進行せず、弱酸(酢酸, リン酸)-無機ハロゲン化物(LiCl , NaBr)の組み合わせの添加剤が有効で、反応温度は45~56°C、生成物はヒドロキシエステル(9)とジエステル(10)の混合物として得られる。

(9)はブタジエンモノオキシサイド $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ からもほぼ同じ条件で得られ、7-ナイロンの中間体原料とな

る。 C_7 および C_{10} のエステル合成法として興味ある反応であろう。

有機リチウム化合物は $\text{Ni}(\text{CO})_4$ に対して高い反応性を持ち、-70~-30°Cの低温でアニオニックなアシルニッケルカルボニル錯体 $\text{Li}[\text{RC}-\text{Ni}(\text{CO})_3]$ を生成す

る。堤、梁らはこの錯体の反応性を利用した種々の有用な反応を見出している²⁸⁾。詳細は梁自身の総説²⁹⁾を参照されたい。同じアニオニックなニッケル錯体を利用した1,4-ジカルボニル化合物の合成法がCoreyらによって開発された²⁹⁾。

-50°Cで有機リチウム試薬と $\text{Ni}(\text{CO})_4$ から生成する錯体と α, β -不飽和カルボニル化合物との反応で、たとえば、メシチルオキシサイドからは4,4-ジメチル-2,5-ノナンジオンが89%収率で得られた。

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ を用いる芳香族カルボン酸の合成法の一つにジアゾニウム塩の反応がある³⁰⁾。

反応は四フッ化ホウ素塩共存下、常温、常圧で進行し、含水溶媒(エタノール, アセトン, 酢酸)が用いられる。これは他に加水分解され易い置換基をもつ化合物の場合には好適な反応である。

以上 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ の反応例のいくつかをあげたが、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ は激しい毒性を持ち、また、反応中間体の多くが不安定であるため反応機構の解明が困難な場合が多い。しかし、今回触れなかったホスフィンなどの錯体を含めて、ニッケルカルボニルの反応性を利用した新しい有機合成反応は今後も開発されていくものと考えられる。(昭和47年1月6日受理)

文 献

- 1) I. Wender, P. Pino, "Organic Syntheses via Metal Carbonyl" Vol. 1, Interscience Publishers, New York (1968); C.W. Bird, "Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis" Logos Press, London (1966)
- 2) 梁, 辻, 大野, "金属錯体による新しい合成反応" 化学の領域増刊 89 (1970), p. 93
- 3) W. Reppe, *Ann.* **582** 1 (1953)
- 4) W. Reppe, A. Magin, *GP* 1, 215, 139; *Chem. Abs.* **65** 8766 (1966)
- 5) T. Happel, T.H. Blanck, Y. Sakakibara, *FP* 1, 559, 503; *Chem. Abs.*, **72** 31256 d (1970)
- 6) E.R.H. Jones, T.Y. Shen, M.C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1950** 230; **1951** 48
- 7) H.W. Sternberg, R. Markby, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 3638 (1960)
- 8) P.J. Ashworth, G.H. Whitham, M.C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1957** 4633; E.R.H. Jones, G.H. Whitham, M.C. Whiting, *ibid.* **1957** 4628
- 9) W. Reppe, H. Kröper, *Ann.* **582** 38 (1953)
- 10) C.W. Bird, R. C. Cookson, J. Hudec, R. O. Williams, *J. Chem. Soc.* **1963** 410
- 11) R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 2013 (1963)
- 12) B. Fell, J.M.J. Tetteroo, *Angew. Chem.* **77** 813 (1965)
- 13) S. Kunichika, Y. Sakakibara, *USP* 3, 466, 324; *Chem. Abs.* **71** 101335 j (1969)
- 14) 中山, 久保, 真壁, 日化24年会要旨集Ⅲ, p. 1243 (1971)
- 15) G.P. Chiusoli, L. Cassar, *Angew. Chem.* **79** 177 (1967)
- 16) L. Cassar, G.P. Chiusoli, *Tetrahedron Letters* **1965** 3295
- 17) L. Cassar, G.P. Chiusoli, *Tetrahedron Letters* **1966** 2805
- 18) E.J. Corey, E.K.W. Wat, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 2757 (1967)
- 19) E. Yoshisato, S. Tsutsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 4488 (1968)
- 20) M. Nakayama, T. Mizoroki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42** 1124 (1969)
- 21) M. Nakayama, T. Mizoroki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43** 569 (1970)
- 22) E.J. Corey, L.S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 1233 (1969)
- 23) N.L. Bauld, *Tetrahedron Letters* **1963** 1841
- 24) E. Yoshisato, S. Tsutsumi, *J. Org. Chem.* **33** 869 (1968)
- 25) G.P. Chiusoli, S. Merzoni, G. Mondelli, *Tetrahedron Letters* **1964** 2777
- 26) E. Yoshisato, M. Ryang, S. Tsutsumi, *J. Org. Chem.* **34** 1500 (1969)
- 27) J.B. Mettalia Jr, E.H. Specht, *J. Org. Chem.* **32** 3941 (1967)
- 28) S. Tsutsumi, M. Ryang, N. Sonoda, *Bull. Japan Petroleum Insti.* **12** 60 (1970)
- 29) E.J. Corey, L.S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 4926 (1969)
- 30) J.C. Clark, R.C. Cookson, *J. Chem. Soc.* **1962** 686