ドデカカルボニル三鉄を用いる合成反応

大 辻 吉 男*

Triiron Dodecacarbonyl in Organic Synthesis.

Yoshio OTSUJI*

Synthetic applications of triiron dodecacarbonyl, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, are described together with its preparation and properties. Treatment of olefinic compounds with $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ can lead to the isomerization of a particular double bond and other synthetically useful transformations through the formation of tricarbonyliron complexes. α , β -Unsaturated ketones and imines undergo various types of cyclodimerizations through the formation of heterodiene tricarbonyliron complexes upon treatment with $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$. These cyclodimerizations afford four-, five-, and six-membered ring systems, depending on the structure of enones and imines. Polynuclear anionic carbonyliron complexes derived from $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ effectively reduce nitro, imino and aldehyde groups.

1. はじめに

近年、有機合成化学の分野では遷移金属錯体を利用する合成反応に関する研究が盛んである。ことに鉄カルボニル錯体は入手が容易なこと、他の金属カルボニル錯体に比べて毒性が少なく、取り扱いが容易なこともあって、古くから合成反応の試剤や触媒として利用されてきた。

ところで、一概に鉄カルボニル錯体といっても、その種類は多い。多核化により多様な構造をとることができるからである。HとCOのみを配位子とする錯体だけをとりあげても表1に示すようなものが知られている¹⁾。これらの錯体はいずれも $\text{Fe}(\text{CO})_5$ から合成することができ、市販されているものもある^{*1)}。

これまで、これらの錯体の特性を利用して多彩な合成反応が開発されてきたが、錯体の構造と反応特性との関

係についてはなお不明の点が多い。したがって有機合成では、これらの錯体の中から適宜適当なものを選んで反応特性を検討し、得られた結果によってその錯体の有効性を判断しているのが実情のように思われる。

本稿では、ドデカカルボニル三鉄 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ を利用する合成反応について概説するが、実を言えば、この錯体でなければ達成できない反応はごく稀である。しかし $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ が他の錯体に比べて有利な反応もまた少なくはない。本稿では、筆者らの経験からそれらの反応を選び、 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ の特性を解説したい。

2. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ の合成と性質

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ は $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ の加熱によって得られる²⁾。しかし、これを試薬として得るには、(1) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ をメタノール中、NaOH水溶液で処理し $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ としたのち、これを活性二酸化マンガンの酸化する方法³⁾、または(2) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ をトリエチルアミン水溶液によって $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ としたのち、これを酸で処理する方法⁴⁾、によって合成するのが普通である^{*2)}。

*1) $\text{Fe}(\text{CO})_5$: \$25/1\text{ kg}, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: \$25/25\text{ g}, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$: \$25/25\text{ g}, $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot 1/2\text{ Dioxane}$: \$99/100\text{ g}, $[\text{Me}_4\text{N}][\text{HFe}(\text{CO})_4]$: \$38/50\text{ g}(以上いずれも Alfa社, 1979年現在)

*2) 筆者らの経験によると、(1)の方法では、活性二酸化マンガンの調製に案外手数がかかる。(2)の方法では、 $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ の状態での長期保存が可能であり、これから必要に応じて適宜 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ を得ることができる。しかも操作も比較的簡単である。したがって、実験室での合成には、(2)の方法が適しているように思われる。

Table 1 Iron carbonyl complexes.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	
$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	$[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$	$[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$
$[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$	$[\text{HFe}_2(\text{CO})_8]^-$	$[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$	$[\text{HFe}_4(\text{CO})_{13}]^-$
$\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$	$\text{H}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8$	$\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$	$\text{H}_2\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}$

* 大阪府立大学工学部応用化学教室 ()

* Department of Applied Chemistry, College of Engineering, University of Osaka Prefecture ()

Fig. 1

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ は緑黒色の固体である：mp 140～150°C (分解)。ほとんどの有機溶媒には少量であるが溶ける。空气中でしばらくは安定であるが、長時間放置すると酸化鉄(Ⅲ)にまで酸化される。アルゴンで置換した褐色瓶に入れ、冷暗所に保存すると、2～3ヶ月間活性は持続する。無水条件下の反応では、常温で減圧乾燥した試薬を用いるのがよい。減圧昇華により精製することもできるが、収率は悪い。

結晶状態では、図1に示すような橋かけ非対称構造をとる⁵⁾。無機酸には比較的安定であるが、塩基や求核試薬に対しては多様な変化をする。図2に若干の例をあげる。

3. 有機合成と鉄カルボニル錯体

鉄カルボニル錯体は有機ハロゲン化物、各種不飽和化合物などと反応して、種々の有機鉄カルボニル錯体を生成する¹¹⁾。これまで有機合成で用いられてきた錯体の主なものを図3に示す(ここに示したのは錯体の基本型であり、配位する有機化合物により、いろいろの構造変化がありうる)。3はFe(Ⅱ)錯体、それ以外はすべてFe(0)錯体であって、いずれも18電子構造をもつ³⁾。有機化合物はこれらの錯体形成により安定化されたり、活性化されたりする。一般に、中性錯体は求電子試薬の攻撃を受け易く、カチオン性錯体は求核試薬の攻撃を受け易い。不飽和化合物の攻撃によりシクロ付加反応を起こすものもある。しかも、これらの反応は位置選択的かつ立体特異的に起ることが多い。さらに、多くの場合これらの錯体はたがいに相互交換が可能である。有機合成では、錯体のこれらの諸性質を利用して合成反応を組み立てる。

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ を用いることによって、図3に示したほとんどすべての錯体を導くことができ、それによって諸種の合成反応を行うことも可能である。しかし、 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ が有効性を発揮するのは、これらのうち、“ $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ”を含む錯体を合成する場合、または $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 錯体を経由

*3) 12は α, α' -ジプロモケトンと $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ とから生成する錯体であるが、1～11のような鉄カルボニル錯体ではない。しかし、有機合成にとっては極めて有用な中間体であるので図3に併記した。12を利用する合成反応については、野依らによる優れた研究がある¹⁸⁾。

Fig. 2 Properties of $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

Fig. 3 Organoiron carbonyl complexes.

する反応を行う場合である。本稿では、紙数の関係で例を余り多くあげることにはできないが、鉄錯体を利用する合成反応一般については、幸いすでに数多くの総説があるので、必要に応じてそれらを参照されたい。ここでは、1975年以降の総説の主なものをあげておく¹¹⁻¹⁹⁾。

4. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ を用いる合成反応

4.1. アルケンとの反応 1-オレフィンを触媒量の $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ とともに加熱すると、アリルヒドリド錯体を経由して、熱力学的に安定な内部オレフィンに異性化する^{20,21)}。

ノルボルナジエン誘導体 13は $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ と反応してジエン錯体 14を生成する²²⁾。

しかし、非共役ジエンの $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 錯体は一般に不安定で、共役ジエンに異性化できる場合は異性化して(共役ジエン) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 錯体になる。このことは、たとえば15→17のような変換に利用できる²³⁾。

(OTHP = tetrahydropyranyl ether)

(共役ジエン) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 錯体は多様な合成反応に利用することができる。ここでは、コレスタジエン18のコレスタトリエン21への変換の例をあげておく²⁴⁾。(共役ジエン) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 錯体はこの他にもいろいろな方法で合成できるが、 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ を用いる場合は、ジエンを $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ とともにベンゼンまたはジメトキシエタン(DME)中で加熱還流することが多い²⁵⁾。また、 $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 錯体を利用する合成反応においては、所要の変換を終ったのち

にも有機化合物はなお $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 錯体となっていることが多い。この $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 基は $\text{Ce}(\text{IV})$ 塩、 FeCl_3 、 CuCl_2 、 MnO_2 、 CrO_3 などの酸化剤で処理して取り除くことができる。この場合、酸化剤の種類によっては共存する官能基に影響を与えることがある。たとえば、分子中に2級アルコールが共存するとき、これを CrO_3 で酸化するとアルコールはケトンに酸化される。このようなとき、トリメチルアミン N -オキsidを酸化剤として使用すると良好な結果が得られることがある²⁶⁾。

4.2. ヘテロジエンとの反応 筆者らは、ベンジリデンアセトフェノンおよびその誘導体22をトルエン中で $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (22: $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ = 3:1)とともに加熱還流すると、シクロペンテン誘導体23が高収率で生成することを見出した²⁷⁾。

この反応では、22と $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ との反応によってまず(エノン) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 錯体24が生成し、ついで2分子の24がたがいに反応して23が生成する。この場合、24は加熱によってアリルアニオン錯体25に変化し、これが24と反応し、23を生じたものと考えられる(24と25との反応は、脱酸素を伴う(4π+2π)電子の関与する[2+3]型環化付加である²⁸⁾。

(実験例) 2-メチル-4,5-ジフェニル-3-プロピオニルシクロヘキサノン (**31b**) の合成

封管中に1-フェニル-1-ペンテン-3-オン **30** **9 g** (30mmol), 乾燥トルエン 10 ml を加え凍結脱気する。これに, (PhCH=CHCOEt)Fe(CO)₃ **32 b** 30 mg (0.1 mmol) を加え, アルゴン置換-凍結-脱気を繰り返したのち封管し, 110°C で 20 時間加熱する。反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶媒: ベンゼン) に付し, **31 b** 7.5 g (収率, 83 %) を得る: mp 99-100°C。同時に未反応の **30 b** が回収される。

このように, (エノン)Fe(CO)₃ の Fe(CO)₃ 基は動き易い。たとえば, 平面型共役ジエンが存在すると容易に配位子を交換, 安定な (共役ジエン)Fe(CO)₃ 錯体を生成する。したがって, **32 a** はシクロオクタトリエン **34** をその異性体 **35** に変換する反応に利用することもできる³⁴⁾。この他にも, **32 a** は温和な条件下で種々の (不飽和化合物)Fe(CO)₃ 錯体を合成する試薬として利用でき, それによっていろいろの合成反応に活用することができる³⁵⁻³⁶⁾。

一方, **30** のトリメチルシリルエノール化体 **36** をトルエン中で Fe₃(CO)₁₂ (**36**: Fe₃(CO)₁₂=3:1) とともに加熱還流すると, **31** とは別のシクロヘキサノン誘導体 **37** が高収率で生成する³³⁾。この反応は, 鉄エノラート **38** を経由するものと考えられ, **38** と **36** との間の [2+4] 型環化付加とみることができる。なお, この反応では, (エノン)Fe(CO)₃ 錯体は触媒として作用しない。

しかし, クロトノフェノンから導いたシリルエノールエーテル **39** の場合は, これを DMF 中で Fe₃(CO)₁₂ (**39**: Fe₃(CO)₁₂=3:1) とともに加熱すると, [2+2] 環化付加反応が起ってシクロブタン誘導体 **40** が生成する²⁸⁾。

以上のようにヘテロジエンの場合には, その構造によって反応挙動が微妙に異なる。

5. アニオン性鉄カルボニル錯体の関与する反応

図 2 に示したように, Fe₃(CO)₁₂ は水またはメタノールと反応してアニオン性錯体 [HFe₃(CO)₁₁]⁻ に変化する。この多核アニオン性錯体はいろいろの合成に利用することができる。

オレフィン, CO, 水からアルコールを生成する Reppe 反応では, この錯体が触媒になるといわれている³⁸⁾。

アニオン性錯体では, 多核化に伴って求核性は減少する傾向にあるが¹⁾, その還元性は強い。したがって [HFe₃(CO)₁₁]⁻ は, たとえばニトロベンゼン³⁸⁾, Schiff 塩基やジアジン³⁹⁾, エナミン⁴⁰⁾, ニトロキシラジカル⁴¹⁾ の還元利用することができる。

[HFe₃(CO)₁₁]⁻ は相間移動触媒⁴²⁾, またはクラウンエーテル⁴³⁾ の存在下, Fe₃(CO)₁₂ を水酸ナトリウム水溶液で処理しても得られる。この試薬系を用いると, ニトロベンゼンをアニリンに効率よく還元できる。

Fe₃(CO)₁₂ をピリジン中で加熱すると, アニオン性錯体 [Fe(C₅H₅N)_n] [Fe₂(CO)₈] が生成する^{9,10)}。この錯体は芳香族アルデヒドと反応して, 1,2-ジアリール-1,2-エタンジオールを主生成物として与える⁴⁴⁾。

6. おわりに

以上 Fe₃(CO)₁₂ を利用する合成反応について, 私どものこれまでに得た知見を中心に, その概略を紹介してきた。紙数の関係で, 重要であるが割愛した事項も多い。また, 独断による誤りがあるかも知れない。実を言えば, Fe₃(CO)₁₂ は真の意味では“新しい試薬”ではない。これまで汎用されなかつただけである。しかし, Fe₃(CO)₁₂ を実際試薬として使ってみると, 案外有用であったり, 時には思わぬ結果が得られることがある。本稿が新しく

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ を試用されようとする方にご参考になれば望外の幸である。

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ のみならず、クラスター化した錯体の反応特性についてはまだわからないことが多い。現在、金属クラスターの化学に関しては極めて活発な研究が行われているので、今後この方面の研究からも合成化学的に重要な知見が得られることが期待される。

最後に本稿をまとめるに当たり、文献調査、原稿の作成その他の面で多大のご協力を頂いた上田龍雄修士に厚く感謝します。

(昭和55年5月30日受理)

文 献

- 1) E. W. Abel, F. G. A. Stone, *Quart. Rev.*, **24**, 498 (1970)
- 2) H. G. Cuthforth, P. W. Selwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2414 (1943)
- 3) R. B. King, F. G. A. Stone, *Inorg. Synth.*, **7**, 193 (1963); R. B. King, "Organometallic Syntheses", Vol. 1, Academic Press, New York (1978), p. 95; 新実験化学講座, **12**, 丸善(1978) p. 145 Werner.
- 4) W. McFarlane, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, **8**, 181 (1966)
- 5) F. A. Cotton, J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4155 (1974)
- 6) R. B. King, F. G. A. Stone, *Inorg. Synth.*, **2**, 197 (1963)
- 7) W. Hieber, J. Sedlmeier, R. Werner, *Chem. Ber.*, **90**, 278 (1957)
- 8) W. Hieber, G. Brendel, *Z. anorg. allg. Chem.*, **289**, 324, 338 (1957)
- 9) W. Hieber, N. Kahlen, *Chem. Ber.*, **91**, 2234 (1958)
- 10) W. Hieber, R. Werner, *Chem. Ber.*, **90**, 286 (1957)
- 11) E. A. K. von Gustorf, F. W. Grevels, I. Fischler, "The Organic Chemistry of Iron", Vol. 1, Academic Press, New York (1978)
- 12) J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 342 (1975)
- 13) E. Weissberger, P. Laszlo, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 209 (1976)
- 14) A. P. Kozikowski, H. F. Wetter, *Synthesis*, **1976**, 561
- 15) A. J. Birch, I. D. Jenkins, "Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis", Vol. 1, H. Alper Ed., Academic Press (1976), Chap. 1
- 16) I. Wendor, P. Pino, "Organic Syntheses via Metal Carbonyls", Vol. 2, John Wiley & Sons, New York (1977)
- 17) S. Sarel, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 204 (1978)
- 18) R. Noyori, "Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis", Vol. 1, H. Alper Ed., Academic Press (1976), Chap. 2; 高谷秀正, 野依良治, 有合化, **35**, 615 (1977); 野依良治, 化学総説, **19**, "新しい有機合成反応", 139 (1978); R. Noyori, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 204 (1978); 野依良治, 早川芳宏, 現代化学, No. 108, 14 (1980)
- 19) 渡辺良久, 武上善信, 有合化, **35**, 585 (1977); 渡辺良久, 有合化, **37**, 1053 (1979)
- 20) T. A. Manuel, *J. Org. Chem.*, **27**, 3941 (1962); D. Bingham, B. Hudson, D. E. Webster, P. B. Wells, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1974**, 1521
- 21) C. P. Casey, C. R. Cyr, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2248 (1973)
- 22) N. S. Nametkin, V. D. Tyurin, A. I. Nekhaev, V. I. Ivanov, F. S. Bayaouva, *J. Organomet. Chem.*, **107**, 377 (1976)
- 23) E. J. Corey, G. Moinet, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7185 (1973)
- 24) H. Alper, C.-C. Huang, *J. Organometal. Chem.*, **213** (1973)
- 25) W. McFarlane, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, **8**, 184 (1966); R. E. Bamks, T. Harrison, R. N. Haszeldine, A. B. P. Lever, T. F. Smith, J. B. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1974**, 30
- 26) Y. Shvo, E. Hazum, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1974**, 336
- 27) 上田龍雄, 中西三郎, 大辻吉男, 日化第38秋季年会, 1978年10月, 名古屋, 3G 22
- 28) 上田龍雄, 中西三郎, 大辻吉男, 第26回有機金属化学討論会, 1979年10月, 京都, B 113
- 29) A. M. Brodie, B. F. G. Johnson, P. L. Josty, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1972**, 2031; J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, P. L. Josty, J. Lewis, *J. Organometal. Chem.*, **39**, 329 (1972)
- 30) G. Cardaci, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1412 (1975)
- 31) S. Otsuka, T. Yoshida, A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, **6**, 20 (1967)
- 32) 大辻吉男, 上田龍雄, 中西三郎, 日化第38秋季年会, 1979年10月, 福岡, 3J 09
- 33) 上田龍雄, 川喜田正之, 大辻吉男, 日化41春季年会, 1980年4月, 大阪, 3O 09
- 34) C. R. Graham, G. Scholes, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1180 (1977)
- 35) J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, P. L. Josty, J. Lewis, *J. Organometal. Chem.*, **39**, 329 (1972)
- 36) E. Vogel, D. Kerimis, N. T. Allison, R. Zellerhoff, J. Wassen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **18**, 545 (1979)
- 37) N. Kutepow, H. Kinder, *Angew. Chem.*, **72**, 802 (1960); E. Z. Gildeberg, A. L. Lapidus, *Kinetics & Cat.*, **18**, 1021 (1977)
- 38) J. M. Landesberg, L. Katz, C. Olsen, *J. Org.*

- Chem.*, **37**, 930 (1972)
- 39) H. Alper, *J. Org. Chem.*, **37**, 3972 (1972);
idem, *J. Organometal. Chem.*, **50**, 209 (1973)
- 40) T. Mitsudo, Y. Watanabe, M. Tanaka, S. Atsuta, K. Yamamoto, Y. Takegami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 1506 (1975)
- 41) H. Alper, *J. Org. Chem.*, **38**, 1417 (1973)
- 42) H. des Abbayes, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 98 (1977)
- 43) H. Alper, D. D. Roches, H. des Abbayes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **16**, 41 (1977)
- 44) 伊藤諂二, 中西三郎, 大辻吉男, 日化第40秋季年会, 1979年10月, 福岡, 2G 05

協会誌バックナンバー在庫表

下記バックナンバーが在庫致しておりますので、ご希望の方は代金・送料（現金書留）を添えてお申し込み下さい。第28巻以前のバックナンバーも多少在庫していますのでご照会下さい。

（昭和55年12月現在）

巻 数	年 号	在 庫 月 号	定 価	送 料
第29巻	昭和46年 '71	1 2 — 4 5 6 7 8 9 — 11 12	400円/冊	41円/冊
30	47 '72	1 2 — 4 5 6 7 8 9 10 11 12 記	500 "	"
31	48 '73	(全号欠本です)	—	—
32	49 '74	1 — 3 — 5 6 — 8 9 — 11 12	700 "	(送料共)
33	50 '75	— — 3 — — — 7 8 9 — — —	"	"
34	51 '76	— 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	800 "	"
35	52 '77	1 2 3 4 — 6 7 8 9 10 11 12	"	"
36	53 '78	— 2 3 — 5 — — — — 11 12	900 "	"
37	54 '79	— — 3 4 5 — — 8 9 10 11 12	"	"
38	55 '80	— — — 4 5 6 — 8 — — 11 12	"	"

特 集 号	記	「30周年特別記念号」(別冊)	1,000円/冊	41円/冊
	34—5	「有機合成における炭酸ガスの利用」	1,500	(送料共)
	11	「有機合成における金属酵素」	"	"
	35—12	「最近の炭素骨格変換法」	"	"
	36—11	「有機合成のための反応の場」	2,000	"
	37—12	「有機合成に用いられる金属化合物の合成と性質」	"	"
	38—6	「新製品・新プロセス開発の背景」	"	"
	11	「医薬品開発をめぐる生理活性物質の合成」	"	"