アミノハロボランの有機合成化学における応用

菅 沢 勉*

Application of Aminohaloboranes in Organic Synthesis.

Tsutomu SUGASAWA*

Aminohaloboranes, easily prepared from anilines, imines, ketones or alkylnitriles, and boron tri-chloride or diethylaminodichloroborane, were found to be a convenient species for C-C bond formation reaction in both aromatic and aliphatic series. Namely, *N*-anilino-phenylchloroboranes and *N*-alkylaminodichloroboranes reacted smoothly in the presence of triethylamine with benzaldehydes and isocyanides, probably via a cyclic transition state giving 2-aminobenzhydrols and 2-*N*-alkylaminobenzaldehydes, respectively. A simple directed aldol reaction using vinylaminodichloroboranes and diethylaminovinylchloroboranes and a unique aldol-type reaction of alkylnitriles using diethylaminodichloroborane were performed under mild conditions. Using chiral vinylaminodichloroboranes made possible a very simple enantioselective aldol condensation reaction.

1. はじめに

アミノハロボラン 1 は形式的にはアミンとハロゲン化ホウ素の縮合により得られる化合物で主に 1930 年以降¹⁾ 文献に見られるが、すべて無機または物理化学的研究が行われているのみである。またハロボラジン 2a およびボラジン 2b についても合成法および物理化学的研究の文献数²⁾ はきわめて豊富である。

著者は先に図 1 のごとくアニリノジハロボラン 3a, b がトリエチルアミン (1 式) または塩化アルミニウム (2 式) の共存下、主にベンズアルデヒド類またはニトリル類と反応してそれぞれオルト位にのみ反応が起る位置特

Fig. 1

異のフリーデル・クラフツ反応³⁾ について述べた。これらの反応において三塩化または三臭化ホウ素以外の求電子的金属ハライドすなわち塩化亜鉛、塩化アルミニウム、ハロゲン化マグネシウムなどを用いた場合はベンズアルデヒドとの反応ではパラ置換体 6 のみが生成し、ニトリ

* 塩野義製薬 (株) 研究所 ()

* Shionogi Research Laboratories, Shionogi & Co., Ltd., ()

ルを用いたときにはベンゼン核上の置換は全然起らず、窒素上のみに反応が起りアミジン7を与えるのみである。かくのごとくわれわれはハロゲン化ホウ素とアニリンから簡単に得られるアニロジハロボランのみが従来困難であったアニリンのオルト特異的フリーデル・クラフツ反応を可能にする事を見出すことにより1型化合物の有機合成化学への特色ある応用法を見出した。上記反応にて三フッ化ホウ素を用いると対応する3a, b (X=F) がきわめて不安定なためか、目的物はほとんど得られない。今回は文献3に記した以後の展開について述べる。

2. 2-アミノベンズヒドロール8の合成⁴⁾—

(1式) 反応の拡大

(1式)において1級アニリン ($R_1=H$) を原料とするときは2-アミノベンズヒドロール8は得られずシッフ塩基9を与えるという欠点があった(3式)。これを改良するため(4式)のごとき試みを行った。この場合中間に得られるべきアミノハロボラン10の構造から考えて芳香核上aかまたは脂肪族核上bに反応が起る可能性があったが、b上のみ反応が起り目的物8の代りに11が収量57%で得られた。しかし本例でアミノハロボランは脂肪族の炭素—炭素結合反応にも応用し得ることがわかった。これについては後述する。われわれはここで三塩化ホウ素の代りにテトラフェニルスズと三塩化ホウ素から容易に得られるフェニルジクロロボラン12を用いて(5式)の反応を行いアニリンから8を得ることに成功し、(1式)の1級アニリンへの拡大を行った。三塩化ホウ素の代りに12を用いた理由は中間に得られるN-アニロフェニルクロロボラン13が(3式)の中間に得られる3bより安定であろうと想像されたからである。13を蒸留により単離する試みは恐らく13が3分子から脱塩酸して2a ($R=X=Ph$) になるため不可能であったが、室温では安定であるらしくアニリンを12、トリエチルアミン(1:1:2)と条件aで処理後、ベンズアルデヒドと条件bで放置すると単離可能な14をへて目的物8を得ることができた。副産物として9を伴う。従来8はアニリンから3~4工程をへて得られる2-アミノベンゾフェノン5 ($R_2=H$, $R_3=Ph$) を還元して得られていた。5はわれわれの方法³⁾により一段階で得られるようになったが、さらに12を用いることにより8をアニリンから直接、しかもきわめて緩和な条件で得ることが可能となった。

一般例を表1に示す。これから明らかなごとく電子放出基をもつアニリンと電子吸引基をもつベンズアルデヒドの反応がよりよい収量を与える。オルト置換アニリン

a: Et_3N (x 2), CH_2Cl_2 , 0.5 h, -15°

b: PhCHO , 4 h, RT

Fig. 2

(run 13, 14) では電子的または立体的影響によりそれぞれ13に対応する化合物がベンズアルデヒドとの反応を不可能または困難にしていると予想していたが好収量で目的物が得られた。これは対応するN-メチルアニリン

Table 1 Synthesis of 2-aminobenzhydrols (**8**) from anilines and benzaldehydes.

Run	X	Y	Compd.	Yield ^{a,b} (%)
1	H	H	8a	78 (16)
2	H	H	8a	73 ^e (14) ^e
3	H	H	8a	26 ^d (51) ^d
4	H	4-NO ₂	8b	72 (16)
5	H	2-Cl	8c	96 (4)
6	H	4-OCH ₃	8d	62 (29)
7	4-OCH ₃	H	8e	65 (13)
8	4-Cl	H	8f	26 (>50)
9	4-Cl	2-Cl	8g	86 (9)
10	4-Cl	3-NO ₂	8h	55 (17)
11	4-NO ₂	2-Cl	8i	16 ^e (70)
12	4-COOEt	2-Cl	8j	60 (23)
13	2-CH ₃	2-Cl	8k	84 (11)
14	2-OCH ₃	2-Cl	8l	86 (3)
15	3-CH ₃	H	8m^f 8n^g	18 (10) 24
16	3-NO ₂	2-Cl	8o^h 8pⁱ	2 (86) 11

a Isolated yield based on aniline used. b Yield in parenthesis shows that of the corresponding Schiff base (**9**).
 c Yield obtained in the reaction in CH₂Cl₂ and THF (1:1).
 d Reaction using *n*-butyldichloroborane instead of **12**. In this run an epimeric mixture of 2,4-diphenyl-1,3-oxazine (11%) was isolated. e Reaction time 20 hr. f 2-Amino-4-methylbenzhydrol. g 2-Amino-6-methylbenzhydrol. h 2-Amino-2'-chloro-4-nitrobenzhydrol. i 2-Amino-2'-chloro-6-nitrobenzhydrol.

15

Fig. 3

が(6式)のごとくほとんど目的物を与えないことと好対照をなしており、したがって(6式)における不成功は *N*-メチル基とオルト位置換基の立体的影響により中間状態 **15** の平面性が阻害されるためと想像される。

3. 2-アルキルアミノベンズアルデヒドの合成⁵⁾

1級または2級アニリンのオルト位に直接ホルミル基を導入する反応は全く未知である。従って化合物 **16a, b** を得るには図4の方法⁶⁾によっていた。これらはいずれもオルトジ置換体から出発する方法である。最近図5⁷⁾のごとく中間に生ずるアザスルホニウム塩の2,3転位を利用するオルト特異的置換反応が開発されたが、工程が長かつ最後に脱硫反応が必要である。

a: oxidation b: reduction c: NBS d: hydrolysis

Fig. 4 **Fig. 5**

われわれは(7式)のごとく *N*-メチルアニリノジクロロボラン **3a** をイソニトリルと a の条件で処理し **16b** の合成に成功した。本反応は中間に5員環の状態を経る

Fig. 6

Table 2 Synthesis of 2-methylaminobenzaldehyde **16b** from *N*-methylanilindichloroborane **3a** and various isocyanides.

Isonitrile	Reaction time (h)	Yield of 16b (%)
	1.5	72
	22	65
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-N=C}$	20	12
	23	60
	5	72
	8	20
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C(=O)-CH}_2\text{-N=C}$	2	60
$\text{Tos-CH}_2\text{-N=C}^b$	6	21

^a Two equiv. of isocyanide was used.

^b Tosylmethyl isocyanide ("tosmic") was added to a solution of **3a** in dichloromethane and the solution was allowed to stand for 0.5 h at room temperature, then triethylamine was added. Prior mixing of tosmic and triethylamine gave no product.

と想像される。表2に諸種のイソニトリルとの反応例を示す。

本反応を one-pot 法で行うことも可能である。すなわち *N*-モノアルキルアニリンをジクロロエタン中三塩化ホウ素と2時間加熱して対応する *N*-アルキルアニリノジクロロボランとし、冷却後これをシクロヘキシルイソニトリル、トリエチルアミンと室温にて反応せしめる。一般例を表3に示す。

残念ながら本反応を1級アニリンで行うと目的物 **16a**

Table 3 Yield of 2-alkylaminobenzaldehydes by the one-pot procedure.

R	X	Yield (%)
CH ₃	H	51
C ₂ H ₅	H	55
CH ₃	4-OCH ₃	80
CH ₃	5-OCH ₃	67
CH ₃	4-CH ₃	80
C ₂ H ₅	4-OCH ₃	77

は得られずアミジン **17** を得るにとどまった。また **8** を得る時成功したフェニルジクロロボラン **12** を用いても不成功であった。

4. ビニルアミノジクロロボラン **19**, **21** の合成と交叉アルドール反応への応用⁹⁾

アルドール反応は有機合成において炭素-炭素結合反応の手段としてきわめて重要であるが、最近ではできるだけ金属性の少ない金属を用いる方法が開発されつつある⁹⁾。前項まで芳香族アミノハロボランの有機合成への応用について述べたが、われわれは本反応に対応する脂肪族化合物にも拡大する希望をもっていた。たまたま前述のごとく(4式)の事実が見出されたので脂肪族イミ

C₆H₁₁: cyclohexyl

a: BCl₃, Et₃N, CH₂Cl₂, 3 h, Δ

Fig. 7

ンを原料とする交差アルドール反応を検討した。交差アルドール反応は本来脂肪族イミン—リチウムジイソプロピルアミドの系で行われたのが最初¹⁰⁾であるが、われわれはこの方法を中性に近い条件で行ったと言うことになる。すなわちイミン **18** を図 7 a の条件で処理すると対応するビニルアミノジクロロボラン **19** を単離し得る。イミン **20** から同様に **21** が得られる。この型の化合物は文献上未知であり物理恒数を表 4 に示す。

19 をカルボニル化合物と (10 式) a の条件で処理すると交差アルドール反応が進行した。**20** から同様に進行する。一般例を表 5 に示す。

本反応においても one-pot 法が可能である。すなわちイミン、トリエチルアミン、三塩化ホウ素 (1:2:1) を (8 式) a の条件で処理してビニルアミノジクロロボランとし、これを単離することなくカルボニル化合物を

Table 4 Physical constant of vinylamino-dichloroboranes **19** and **21**.

	Yield (%)	Bp °C (Torr)	NMR δ			MS m/e M ⁺
			¹ H	¹³ C		
			Vinyl H	C ₁	C ₂	
19	75	112 ~ 114 (0.3) (mp 45~65)	5.43 (1H, m)	138.67	126.10	259
21	35	69 ~ 73 (0.13)	5.27 (1H, m)	136.80 136.13	123.75 121.77	233

加えて室温放置すると表 6 のごとくアルドール体が得られた。

Table 5 Yield of aldol products obtained from vinylaminodichloroborane (**19** and **21**).

Run	Vinylamino-dichloroborane	Carbonyl compound	Aldol product	Yield (%) ^a	Recovered carbonyl compound(%)
1	19	PhCHO		71 (e/t=2)	15
2	19	R-CHO ^b		72 ^c (e/t=1.5)	
3	19	Ph-CH ₂ -CH ₂ -CHO		52 (e/t=1) 7	34
4	19			31	
5	19			28	45
6	21	RCHO		59 (e/t=3) 9 (e/t=1)	36

^a Isolated yield based on the carbonyl compound used. *e*, erythro; *t*, threo. The ratio was determined by the isolated yield coupled with the estimation from NMR analysis by comparing the intensity of the corresponding methine proton adjacent to the hydroxyl group.

^b R *p*-NO₂-Ph.

^c Yield of the reaction in the absence of triethylamine.

Fig. 8

Table 6 Yield of aldol products by "One Pot Procedure".

Run	Imine	Carbonyl compound	Aldol product	Yield (%) ^a
1	18	RCHO ^b		76 (<i>e/t</i> =1.8)
2	18	Ph-CH ₂ -CH ₂ -CHO		39 (<i>e/t</i> =1)
3		PhCHO		7
4		RCHO ^b		37 (<i>ae</i> , 4.4, <i>et</i> , 18.4, <i>ee</i> , 6.4, <i>ae</i> , 8.0)
5		RCHO ^b		29
6		RCHO ^b		17 (<i>e/t</i> =1)
				10 (<i>e/t</i> =1)
				46
				2
				33

^a and ^b See a and b in Table 5

5. キラルなビニルアミノジクロロボラン **25** を用いる簡単な不斉アルドール反応¹¹⁾

現在まで不斉アルドール型反応(エステル基の α 位とケトンまたはアルデヒド基の反応)は数例¹²⁾知られているが、ケトン-ケトン、ケトン-アルデヒド間の不斉アルドール反応例は図9¹³⁾のごとくわずかである。いずれも強塩基、 -80°C 以下の低温を用い、原料または試薬の調製法および反応工程が長い。

a: LDA, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ b: CH_3COCl , $m\text{-Cl-PhCOOH}$, NaOCH_3

a: NH_2X b: BuLi , $\text{R}_2\text{R}_3\text{C=O}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$

c: 30% H_2O_2 or $h\nu/\text{O}_2$, CH_3SCH_3

Fig. 9

われわれは(11式)のごとく容易に入手可能な不斉1級アミンを用い、中間に不斉ビニルアミノジクロロボラン**25**を経る簡単な不斉アルドール反応を行った。すなわち不斉イミン**24a**、三塩化ホウ素、ベンズアルデヒド、トリエチルアミン(2モル比)を塩化メチレン中室温6時間かくはんし、醋酸にて加水分解後アセチル化して**26a**を光学収率47.7%で得た。同様に不斉イミン**24b**とパラニトロベンズアルデヒドの反応を行った。また表7に示すごとく三塩化ホウ素-トリエチルアミン系(run 2)とグリニャール試薬(run 3)、リチウムジイソプロピルアミド(run 4)を用いた場合の結果を比較したが、金属性の弱い金属を用いた方がよりよい化学および光学収率を与えた。これは中間状態にてホウ素の方がアルカリおよびアルカリ土金属に比してより強固な状態

Fig. 10

Table 7 Enantioselective aldol reaction via vinylaminodichloroborane vs. via Mg and Li salts of imine.

26b

a: BCl_3 , Et_3N , CH_2Cl_2 , 6 h, RT

b: EtMgBr , THF, 3 h, Δ

c: LDA, ether, 2 h, RT

Run	Chiral imine	Chiral aldol 26b		
		Yield ^a (%)	% ee ^b	$[\alpha]_D^{26}$ (c 1, CHCl_3)
1	24a	33.8	41.5	+ 27.1
2	24b	41.5	34.5	+ 22.5
3	24b	6.3	19.1	- 12.5
4	24b	15.2	7.0	+ 4.6

^a Isolated yield based on the chiral imine used.

^b Calculated from the optically pure aldol, mp $128\sim 129^{\circ}\text{C}$ (ether), $[\alpha]_D +65.3$ (c 1, CHCl_3). The sample was obtained by repeated recrystallization ($\times 6$, from ether) of the product in run 2 until the sample showed no further absorption due to the antipodal benzylic methine proton in the NMR spectrum with the shift reagent tris [3-(heptafluoropropylhydroxymethyl)ene] d camphorato] europium (III).

をとり得るからと想像できる。われわれの方法は不斉アミン部を工夫することによりさらによい結果を得られる可能性をのこしていると考えられる。

6. アミノビニルオキシクロロボラン 30, 31, 32 の合成とその交叉アルドール反応への応用¹⁴⁾

ビニルオキシジクロロボラン型化合物 27 は恐らく不安定な性質のためほとんど文献上¹⁵⁾ 見出されないが、われわれは 27 の 1 つのクロル原子をジエチルアミノ基で置換したジエチルアミノビニルオキシクロロボラン 28 は単離可能な化合物であることを見出した。たとえばシクロヘキサノン 29 をジエチルアミンと三塩化ホウ素から容易に得られるジエチルアミノジクロロボラン 23 と (12 式) a の条件で処理すると化合物 30 が得られる。反応温度が 10℃ 以上になると 29 の自己縮合物が混在してくる。シクロペンタノン、*n*-ブチルアルデヒドからも対応する 31, 32 が得られる。これらは 0℃ で 2, 3 ヶ月安定に存在する。物理恒数を表 8 に示す。

$R_1, R_2, R_3 = \text{alkyl, hydrogen}$

27 $X = Cl$

28 $X = NEt_2$

a: Et_2NBHCl_2 , 23, Et_3N , CH_2Cl_2 , 4°-8°, 20 h

Fig. 11

われわれは得られた 30 を図 12 a の条件で簡単な交叉アルドール反応を行った。31, 32 についても同様に行い表 9 の結果を得た。1 モルのトリエチルアミンの存在は収量およびエリスロ, スレオ体の比に大きな影響を及ぼす。すなわち run1a, b と run3a, b をそれぞれ比較するとトリエチルアミンの非存在下 b では, 存在下 a に比しアルドール体の収量が低下しかつエリスロースレオ体の

Table 8 Physical constant of aminovinyl oxy-chloroboranes 30, 31 and 32.

	Yield (%)	Bp. °C (Torr)	NMR δ			MS e/m M^+
			1H	^{13}C		
			Vinyl H	C ₁	C ₂	
30	56	112 (8)	5.0 (1H, br, t)	150.23	108.63	215
31	52	66~73 (2)	4.9 (1H, br, t)	154.06	107.69	201
32	43	68~73 (10)	4.6 (1H, q, $J=6Hz$) 6.5 (1H, td, $J=2Hz, 6Hz$)	137.83	113.46	—

比が逆転している。この理由は次のごとく説明し得るであろう。すなわち 30 は最初 House ら¹⁶⁾ の交叉アルドール反応と同様に主にスレオ体 36 の前駆体 33 を与える。33 は脱塩酸により一部ボロンエノレート 34 となるが、この際生ずる塩酸により 30 が分解して 29 となり両者で自己縮合体 35 を与えるため交叉アルドール体の収量は減少する。しかしトリエチルアミンの存在はこの塩酸を中和しかつ 33→34 の移行を促進する。34 のプロトン化が主に環の後側から起れば主にエリスロ体 37 を与える。従って動力学的に生じたジアステレオマー 33 が塩基の存在でエナンチオマー 34 となり、これのプロトン化の方向により他のジアステレオマー 37 が得られると説明される。

本反応も one-pot 法が可能である。すなわちカルボニル化合物、トリエチルアミン, 23, アルデヒド類 (1: 2: 1: 1) を塩化メチレン中 20 時間室温でかくはんすると目的物が得られる。詳細は文献 14 を参照されたい。

7. アセトニトリル類のアルドール型反応¹⁷⁾

われわれは (1 式) の反応を塩化メチレンまたはベンゼンなどの溶媒で行っているが、非プロトン性極性溶媒中でも可能かどうかを見るため *N*-メチルアニリノジクロロボラン 3a, トリエチルアミンをアセトニトリル中混合すると直ちに白色沈殿が生じ、これがトリエチルアミン塩酸塩 40 であることを知った。図 13 に示すごとく 40 が生じるためには一方にアニリノケテンイミノボラン 41 のごとき化合物が生成しているはずと考え 40 をろ過後、ろ液残査の IR をとると 2, 120 cm^{-1} に強い吸収をみとめた。残念ながら NMR では 41 に相当する吸収

Fig. 12

Table 9 Yield of aldol products obtained from diethylaminovinylchloroboranes.

Run	Diethylamino-vinyloxy-chloroborane	Carbonyl compound	Aldol ^a product	Yield ^b (%)
1 a	30	4-NO ₂ -PhCHO		74 ($e/t=2.4$)
1 b				57 ^c ($e/t=0.2$)
2	30	Ph-CH ₂ -CH ₂ -CHO		53 ($e/t=1$)
				8
3 a	31	4-NO ₂ -PhCHO		73 ($e/t=3.5$)
3 b				21 ^c ($e/t=0.7$)
				17 ^c
				8 ^c
4	31	Ph-CH ₂ -CH ₂ -CHO		21
				14
				3
5	32	PhCHO		17

^a R₂: $p\text{-NO}_2\text{-Ph-CHOH}$.^b Isolated yield based on the carbonyl compound used, *e*, *erythro*; *t*, *threo*.^c Yield obtained in the reaction in the absence of triethylamine.

は見出し得なかった。41 を加熱して 2-アミノアセトフェノンを得ることを期待したがほとんど得られなかった。しかし 41 はアセトニトリルのアルドール型反応に用いられると予想し、これにベンズアルデヒドを加え 42 を得ようとしたが予想に反し 2-メチルアミノベンズヒドロール 4 のみが 69% で得られた。これは a 位の炭素より b 位の炭素がベンズアルデヒドを求核攻撃したためである。

そこで不確実ではあるが 41 型化合物をアセトニトリルのアルドール型縮合反応に用いるためには 3a の代りに脂肪族アミノクロボラン 23 を用いて得られると考えられる化合物 43 を用いることを試みた。すなわち図 14 のごとくアセトニトリルと三塩化ホウ素の付加物に塩化メチレン中トリエチルアミンを加えても三塩化ホウ素-トリエチルアミンの付加物に変化するだけであるが、アセトニトリルと 23 の付加物にトリエチルアミンを加えるとやはり 40 が定量的に生じ、ろ液には IR にて $2,200\text{ cm}^{-1}$ に強い吸収を示す 43 と想像される化合物の生成を認めた。41 と同様減圧蒸留による単離も不成功で、NMR においても 43 に相当する吸収は見出せなかった。しかしこれにベンズアルデヒドを加えると (14 式) のごとくアセトニトリルのアルドール型縮合が起った。期待した 42 は得られなかったが主生成物 44 の他に副生成物として 45, 46, 47 が得られた。トリエチルアミンがさらに 1 モル存在すると理由は不明であるが、収量は向上するため 2 モルのトリエチルアミンの存在下塩化メチ

レン中室温または還流下反応を行った。44 のジエチルアミノ基は 45 をジエチルアミンまたは 23 と処理しても得られないので、どのような経路で入ったか目下不明である。46, 47 の生成はそれぞれ図 15 に示す実験で証明された。一般例を表 10 に示す。

本反応においても one-pot 法が可能で三塩化ホウ素、2 級アミン、トリエチルアミン、アセトニトリル、ベンズアルデヒド (1:1:3:1:1) を塩化メチレン中 5 時間還流して表 11 の結果が得られた。

以上述べた反応は機構もほとんど不明でありかつ収量も不満足であるが、アセトニトリルのアルドール縮合は従来低温でブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミドなどの強塩基¹⁸⁾を用いて行うのが普通であるが、

Table 10 Reaction of acetonitrile or phenylacetonitrile with benzaldehydes in the presence of diethylaminodichloroborane **23** and triethylamine.

Run	Nitrile	Aldehyde R-CHO	Reaction ^a conditions	Product and Yield ^b %				
				R-CHCH ₂ CN NEt ₂	R-CH=CHCN	R-CH=CHCHCH ₂ CN NEt ₂	R-CHCH ₂ CN OH	R-CH ₂ OH
1	CH ₃ CN	R: Ph	A	51	10 (<i>t/c</i> =3) ^e	3 (<i>t</i>)		7
2	CH ₃ CN	R: Ph	B	45	11 (<i>t/c</i> =3)	3		8
3	CH ₃ CN	R: <i>p</i> -Cl-Ph	B	33	9 (<i>t/c</i> =1)	2 (<i>t</i>)		15
4	CH ₃ CN	R: <i>p</i> -NO ₂ -Ph	A	7	9 (<i>t/c</i> =2)		2	20
5 ^d	CH ₃ CN	R: <i>p</i> -CH ₃ O-Ph	B	61	12 (<i>t/c</i> =2)			2
6 ^e	CH ₃ CN	R: <i>p</i> -(CH ₃) ₂ N-Ph	B		29 (<i>t/c</i> =2)		3	
7 ^f	PhCH ₂ CN	R: Ph	B	28 ^g	32 ^h		16 ⁱ	

^a A: 3 days at room temperature. B: in refluxing dichloromethane for 5h. ^b Isolated yield. ^c The ratio of *trans* and *cis* isomers was estimated from NMR analysis by comparing the corresponding vinyl protons. ^d *p*-CH₃O-PhCH=CHCHO was obtained (3%). ^e *p*-(CH₃)₂N-PhCHO was recovered (58%). ^f PhCH₂CN was recovered (16%). ^g Yield of a diastereoisomeric mixture of 3-diethylamino-2,3-diphenylpropionitrile (PhCHNEt₂CHCNPh). ^h Yield of *trans*- α -cyanostilbene. ⁱ Yield of a diastereoisomeric mixture of 3-hydroxy-2,3-diphenylpropionitrile (PhCHOHCHCNPh).

Table 11 Reaction of acetonitrile and benzaldehyde in the presence of secondary aminodichloroborane and triethylamine (one-pot procedure).

Amine	Nitrile	Aldehyde	Product and Yield (%)				
			PhCHCH ₂ CN R	PhCH=CHCN	PhCH=CHCHCH ₂ CN R	PhCH=CHCHO	PhCH ₂ OH
HNEt ₂	CH ₃ CN	PhCHO	R: NEt ₂ 44	4	R: NEt ₂ 2	3	7
HN(CH ₂) ₄	CH ₃ CN	PhCHO	R: N(CH ₂) ₄ 42	5 (<i>t/c</i> =7)			5

われわれの方法はほぼ中性でかつ室温の条件下行えるところに特色がある。

8. おわりに

以上のごとく今日まで無機および物理化学的研究のみ行われていたアミノハロボラン化合物の有機合成化学への応用について述べた。芳香族においては従来困難であった1級および2級アニリン類のオルト位にのみ炭素鎖を導入する際に窒素の保護、強塩基性試薬の使用、保護基の脱離^{7,19)}の操作を用いず緩和な条件下直接導入する方法が可能となった。脂肪族においては従来文献上未知のビニルアミノおよびビニルオキシハロボランを簡単に合成し、これらを用いて交叉アルドール反応を行った。最近向山-正宗^{9b)}によりジアルキルボロントリフレートを用いる交叉アルドール反応が開発された。この方法は収量、立体選択性ともにきわめて優秀でマクロライド、ポリエーテルの天然物合成にも応用可能である。われわ

れの方法はこれに比し劣るが、ポピュラーな試薬を用いて簡単な不斉アルドール反応が可能となったこと、立体選択性が生成物のボロンエノレートのプロトン化により規制される可能性のあることが今のところは特色と言える。最後に本研究にあたり実験、アイデア両面にわたり熱心に協力していただいた豊田達郎、笹倉和幸、浜名洋、足立 誠の諸氏に厚く感謝します。

(昭和55年6月7日受理)

文 献

- 1) H. Steinberg, R. J. Brotherton, "Organoboron Chemistry" Vol. 2, p. 71, 1966, Interscience Publishers
- 2) *ibid.*, p. 190
- 3) 菅沢 勉, 有合成, **36**, 480 (1978); *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4842 (1978); *J. Org. Chem.*, **44**, 578 (1979); *J. Heterocyclic Chem.*, **16**, 445 (1979) 参照

- 4) T. Toyoda, K. Sasakura, T. Sugawara, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 173 (1980)
- 5) T. Sugawara, H. Hamana, T. Toyoda, M. Adachi, *Synthesis*, **1979**, 99
- 6a) L. I. Smith, J. W. Opie, *Org. Syn.*, Coll. Vol. **3**, p. 56 (1955)
- b) J. J. Brown, R. K. Brown, *Can. J. Chem.*, **33**, 1819 (1955)
- c) M. Green, P. A. Tasker, *J. Chem. Soc.*, (A) **1970**, 2531
- 7) P. G. Gassman, H. R. Drewes, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3002 (1974)
- 8) T. Sugawara, T. Toyoda, K. Sasakura, *Synth. Commun.*, **9**, 515 (1979)
- 9a) 奈良坂紘一, 有合化, **37**, 307 (1979)
- b) 鈴木 章, 化学, **35**, 406 (1980)
- 10) G. Wittig, H. Reiff, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **7**, 7 (1968)
- 11) T. Sugawara, T. Toyoda, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 1423
- 12a) J. D. Morrison, H. S. Mosher, "Asymmetric Organic Reaction", p. 197, Prentice-Hall
- b) I. Ojima, K. Yoshida, S. Inaba, *Chem. Lett.*, **1977**, 429
- c) A. I. Meyers, P. J. Reider, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2501 (1979)
- 13a) D. Seebach, V. Ehrig, M. Teschner, *Liebigs Ann. Chem.*, **1976**, 1357
- b) H. Eichenauer, E. Friedlich, W. Lutz, D. Enders, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **17**, 206 (1978)
- c) D. Seebach, W. Langer, *Helv. Chim. Acta*, **62**, 1701 (1979)
- 14) T. Sugawara, T. Toyoda, K. Sasakura, *Synth. Commun.*, **9**, 583 (1979)
- 15) H. Steinberg, "Organoboron Chemistry", Vol. 1, p. 11, 523 (1964), Interscience Publishers
- 16) H. O. House, D. S. Crumrine, A. Y. Teranishi, H. D. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3310 (1973)
- 17) T. Sugawara, T. Toyoda, *Synth. Commun.*, **9**, 553 (1979)
- 18a) E. M. Kaiser, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, **33**, 3402 (1968)
- b) M. Larchevêque, T. Cuvigny, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 3851
- 19) W. Fuhrer, H. W. Gschwend, *J. Org. Chem.*, **44**, 1133 (1979)

書 評

Electroorganic Chemistry

—電子を用いる新しい有機化学— (化学増刊 86)

長・庄野・本多 共編

化学同人発行

190 ページ, 2,900 円

有機合成の新しい手段として、電極との電子の授受によって反応を起こさせる研究の進歩が著しいが、本書はコルベ反応を代表とする古典的有機電解反応のカテゴリーに入らないこの新しい分野について、多くの著者の協力によってまとめられたものである。内容を的確に表現する術語が見当たらないとのことで英語をそのまま標題としてある。化学反応が電子の授受によって起こることを考えると副題から内容を正確に捕えることも難しい。

本書は 12 章から成り立っており、基礎概念、合成化学の手段、光エネルギー変換などの基礎的な章とファインケミカルズ合成、工業的立場、特許からの観点など実

用化に力点を置いた章がバランスよく編成されており、若干範疇の異なる有機電導体の一章も関連分野として含まれている。この辺りに構成についての編者の苦心を伺うことができる。章が多いため、かえって各章の内容が膨大にならず、この分野の全体像を知るという意味からは通読するのに非常に読みやすい構成となっていると言える。本書が契機となり、この分野の研究がさらに進展し、可能性として語られたことが実現されるようになることを期待したいものです。

[児嶋高和]