一酸化炭素とヒドロシランを用いる 新しい触媒反応群

村 井 真 二*・園 田 昇*

A Series of New Catalytic Reactions with Carbon Monoxide and Hydrosilane.

Shinji MURAI* and Noboru SONODA*

New catalytic reaction with carbon monoxide and hydrosilane is reviewed. The new reaction allows the conversion of various oxygen-containing compounds into products having one or two additional carbon atom(s) with the aid of cobalt carbonyl as a catalyst. Emphasis is laid on the understanding of the common elementary processes involved in apparently different catalytic transformations.

は じ め に

Repe 反応は水と一酸化炭素を反応試剤として用いる触媒反応であり、また Roelen 反応（いわゆるオキソ反応またはヒドロホルミル化反応）は水素と一酸化炭素を反応試剤としている。前者の反応基質は主にアセチレン類で種々のカルボン酸が合成され、後者はオレフィンや含酸素化合物を反応基質としこれらからアルデヒドやアルコールが得られることは広く知られている。

われわれの研究室で最近ヒドロシラン(HSiR_3)と一酸化炭素とを反応試剤とする新しい触媒反応が見い出された。この新反応は、40 年余の歴史を有し水や水素を反応試剤とする Repe 反応や Roelen (オキソ) 反応とは、工業的重要性は比べるべくもない。しかし、ヒドロシランと一酸化炭素を反応試剤とする新触媒反応は、反応の多様性という点ではこれらの著名な 2 つの反応にはない側面を有している。

ここでいう反応の多様性とは、適用可能な反応基質の幅、生成物の種類、反応基質と生成物との関係の多様性、および生成物の有機合成中間体としての有用性などの点におけるものである。

われわれが、この新しい触媒反応を見出した経緯はすでに 1979 年の総説で詳しく述べた¹⁾。また、そこでは、オレフィンを反応基質とする反応、その反応機構の詳細、

若干の含酸素化合物を基質として用いた反応などを述べ、新反応群が 4 種類の触媒サイクルの組み合わせから成ることを示した。本稿では現在得られつつある知見を含め、反応基質として含酸素化合物を用いた場合を中心に述べる。さらに今回は、一見複雑な多種類の反応に含まれている、共通の素反応、共通の中間体、共通の原理の考察を行い、各反応間の相互関係の理解に重点を置く。

1. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 触媒・ HSiR_3 ・CO を用いる 触媒反応の概要

本触媒反応に用いたヒドロシランは、取り扱いの容易さと生成物の NMR による解析の容易さの点からほとんどの場合ジエチルメチルシラン (HSiEt_2Me , bp 76°C , 水および空気に対しきわめて安定, NMR でメチル基のシングレットが生成物の構造決定や純度の解析に便利) である。またこれらの反応はトリメチルシラン (HSiMe_3 , bp 9°C) やトリエチルシラン (HSiEt_3 , bp 108°C) でも同様に進行する。いずれのシランも市販品があり容易に入手できる。これらを以下では HSiR_3 と略記する。さらに表現の簡略化のため、以下ではケイ素上の置換基とコバルト上の配位子を省略することが多い。(一酸化炭素も、以下 CO と書く。)

* 大阪大学工学部石油化学科 ()

* Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University, ()

1.1. 反応基質と生成物の概要 さて, HSiR_3 と CO を反応試剤とし $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 触媒を用いる反応で, どんなものが反応し何が得られるのか。これを一言で言い表わすことのむずかしさが, とりもなおさず本反応の持つ多様性を端的に示している。現在まで明らかになったところでは, 反応基質としてはアルデヒド, アルキルアセテート, ラクトン, 環状エーテルなどの含酸素化合物とオレフィン類が用い得る²⁾。これらの反応基質と, CO 1分子または2分子, および HSiR_3 1~3分子とが反応し生成物を与える。得られる生成物は反応基質よりも炭素数が1つないし2つ増し, この増加した炭素原子にシロキシ基 ($-\text{OSiR}_3$) などが結合し, 様々な含酸素官能基となる。本反応で導入される官能基の例を次に示す。

すなわち, HSiR_3 と CO を用いる本触媒反応は, 含酸素官能基の形成を伴う新しい型の増炭反応と言える。得られる生成物は, エノール, エンジオール, α -ヒドロキシアルデヒドなど通常不安定か生成困難な化合物の水

酸基がシリル基であらかじめ保護されている形とみなすことができる。これらの化合物は, 種々の官能基変換反応や炭素-炭素結合生成反応の出発物質となり得るので, 有用な有機合成中間体であるといえる。具体的な触媒反応については次項以下で述べるが, 反応の1つの例としてシクロヘキシルアセテートからのシクロヘキサンカルボアルデヒドエノールのシリルエーテルへの触媒的変換を式(1)に示す。反応はオートクレープに, シクロヘキシルアセテート (10 mmol), HSiEt_2Me (30 mmol), $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.4 mmol), および溶媒としてベンゼン (20 ml) を仕込み, CO 加圧 (室温初圧 50 kg/cm²) 下, 200 °C で6時間反応させる。生成物の収率は75%である。生成物中のオキシメチレン基が CO 由来である。

1.2. 触媒活性種 種々の含酸素化合物を反応基質とし CO と HSiR_3 を反応試剤, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を触媒 (厳密には触媒前駆体) とする反応で, 最も重要な役割を果たす触媒活性種は, 触媒反応開始時に次の反応 (式2) に

Fig. 1 Mechanism of the catalytic reaction.
(3a-3e correspond to those in Chart 1)

より系中で生成する³⁾シリルコバルトカルボニル, $R_3SiCo(CO)_4$, であると考えられる。このとき副生する $HCo(CO)_4$

は過剰の $HSiR_3$ が存在すると水素を放ちやはり $R_3SiCo(CO)_4$ に変換される(式3)。またこの式(3)の反応は、触媒反応の最終段階で生成物の形成と同時に副生するコバルト錯体が“ HCo ”のとき、これを再び“ $SiCo$ ”に変換し触媒サイクルを再スタートさせる反応としても重要である。

(3)

このようにして系中で生成するシリルコバルトカルボニルが、反応基質である含酸素化合物と反応する結果、アルキルコバルト錯体を与えるという過程が、本触媒反応の鍵ともいえる重要な部分である。具体的な例として図1に、すでに式(1)で示した反応の全経路を示す。この例では反応基質であるアルキルアセテートのカルボニル酸素がシリルコバルトのケイ素を攻撃し、そのエステル部分が脱離基として活性化されるとともに $Co(CO)_4^-$ を与える。ついで $Co(CO)_4^-$ の求核攻撃により炭素—酸素結合が開裂したシクロヘキシルコバルト錯体 3b を与える。3b はアルキル—アシル転位 (CO 挿入), $HSiR_3$ の酸化的付加の後、還元脱離によりいったんアルデヒド 3c を中間体として与える。3c は 3d を経て、 $HCo(CO)_3$ が β -脱離をし生成物 3e となる。脱離した $HCo(CO)_3$ は $HSiR_3$ と CO と反応し(式3), 元の触媒活性種であるシリルコバルト錯体を再生する。

炭素—遷移金属結合の生成は、一酸化炭素を用いる増炭反応に必須の過程である。Reppe 反応や Roelen (オキソ) 反応では、金属ヒドリド ($H-MLn$) の不飽和結合への付加により、必要な炭素—遷移金属結合が生成する。本触媒反応では、上の例で見たように(図1, 3a→3b), ケイ素—遷移金属結合を持つ触媒活性種の、ケイ素の高い酸素親和性を利用して炭素—遷移金属結合を供給するという、新しい独特の方法論が基盤となっている。シリルコバルト錯体“ $SiCo$ ”のケイ素中心のルイス酸性がきわめ

て高いことは、別途単離された^{3,4)}この錯体と、アルコール^{4b,5)}, 3級アミンやホスフィン⁶⁾, 環状エーテル^{5,7)}

などとの反応が示している。

1.3. 反応経路のパターン 本触媒反応の個々の結果については後に詳しく示すが、ここでは各反応群から代表的な例を選んで示すとともに、これらの反応に共通のパターンを述べる。共通の反応形式を知ることにより、一見複雑な反応群もいくつかの単純な規則により支配されていることが理解できる。さらに主な反応条件(反応基質と $HSiR_3$ のモル比, CO 圧, 温度)が与えられれば反応結果の予測も、現在ある程度可能となってきた。言葉をかえれば、未知の新反応を設計することも可能となりつつある。

チャート1に、 $Co_2(CO)_8$ を触媒とする種々の反応基質とヒドロシランと一酸化炭素との反応の代表的な反応例を示した。各反応間の相互の関係を理解しやすいように、共通の中間体や共通の素反応が縦の同じ位置になるように配列した。従って、チャート1の見出しが本触媒反応の共通のパターンを表わすことになる。たとえば、チャート1の反応 No.3 は、すでに述べた図1のシクロヘキシルアセテートの反応機構を簡略化して示したものであり、図1中、枠で囲んだ構造式 3a~3e がチャート1の 3a~3e に対応している。素反応や中間体のうち、他の触媒反応と比較するときの共通の要素を下に示す。

さて、チャート1に収録した反応は10種類(反応番号 No.1~10)である。この他に、CO を用いない場合のアルデヒドの $Co_2(CO)_8$ 触媒による $HSiR_3$ との反応(反応番号 No.I と II)を参考のために示した。この10個の反応のうち、反応基質としては5種類が含まれており、No.1と2, No.5~7, No.8~10 は同一の反応基質が、異なる反応条件下ではそれぞれ異なる生成物を与える例である。No.3 から No.10 まで(但し No.4 は除く)はいずれも、基質と“ $SiCo$ ”の反応によるアルキルコバルト

Chart 1 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Catalyzed reaction of various substrates with HSiEt_2Me and CO ,
— reaction pathways and intermediates —

No.	Temp. CO press. Substr. : HSi (mol ratio)	Substrate (a)	Alkyl-Co (b)	Aldehyde (c)	α -Siloxy- alkyl-Co (d)	Product (e)	α -Siloxy- aldehyde (f)	α, β -Disiloxy- alkyl-Co (g)	Product (h)
(I)	(without CO, 10°)								
(II)	(without CO, 135°)								
1.	100° 50 atm 3 : 1 [cat. $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$]								
2.	140° 50 atm 1 : 3 [cat. $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$]								
3.	200° 50 atm 1 : 3								
4.	140° 50 atm 20 : 1								
5.	140° 60 atm 3 : 1								
6.	140° 60 atm 1 : 3								
7.	25° 1 atm 1 : 3								
8.	140° 60 atm 5 : 1								
9.	140° 50 atm 1 : 5								
10.	25° 1 atm 1 : 3								

Yields are based on the limiting reactants (substrates or HSi). *) HCo^* reacts with HSi to regenerate SiCo .

錯体の生成を経て、基質がホルミル化されたアルデヒドを与えている。No. 4 の基質がオレフィンの場合には基質と HCo^+ の反応を経てアルデヒドが生成する。これらのアルデヒド (c) は、そのままの形で生成物として単離される場合 (5c, 8c) と、さらに反応し α -シロキシアニルコバルト錯体 (3d, 4d, 6d, 7d, 9d, 10d) へ進む場合とがある。この (d) のうち、3d, 4d, 6d は β -H 脱離により生成物 (e) を与え、7d, 10d は水素化されて生成物 (e) を与える。9d はさらに CO と反応し第 2 のアルデヒド中間体 9f を経て生成物 9h に至る。この反応において 9c から 9h までの過程は、アルデヒドを出発物質とする No. 2 の反応の 2c から 2h への過程と同一である。やはりアルデヒドを出発物質とする反応 No. 1 では、反応 No. 9 の第 2 のアルデヒド中間体 9f に相当する 1f が生成物として単離される。

チャート 1 をアルデヒド (c と f の欄) を中心に見ると興味深い。アルデヒドは、ある場合には出発物質であり (1c, 2c), 反応中間体であり (2f, 3c, 4c, 6c, 7c, 9c, 9f, 10c), またある場合には生成物である (1f, 5c, 8c)。

つぎに、本触媒反応で種々の生成物がどのような要因で決定されるかについて述べる。チャート 1 にそれぞれの反応の反応条件を示したが、生成物決定の要因で重要なものは、i) 反応基質の構造、ii) 反応基質とヒドロシランのモル比、iii) 反応温度である。CO の圧力の影響については、現在まだ研究が進んでいない。まず、CO が 1 分子取り込まれたアルデヒドが生成物として得られるためには、反応基質を HSiR_3 に対し過剰に用いる必要がある。これは触媒活性種である SiCo^+ が、含酸素官能基を有する反応基質と、生成物であるアルデヒドとのいずれとも反応可能であり、基質と SiCo^+ との反応が優先する必要があるからである (反応 No. 1, 5, 8)。次に β -H 脱離によりエノールエーテルが生成するためには、その前駆体が HCo^+ の脱離に適した構造を持つことが重要である。すなわち、脱離すべきコバルト錯体のコバルトの β 位がメチレンではなくメチン水素が望ましい。チャート 1 において、2g, 3d, 4d, 6d, 9g はこれに相当する。さらにこの HCo^+ 脱離は反応温度の高いときに起り、7d ではコバルトの β -位がメチン水素であるにもかかわらず反応温度が低いので β -脱離は起らない。また 2d と 9d はコバルトの β -位がメチレンであるため、反応温度が高いにもかかわらず β -脱離は起らない。これら 2d と 9d には CO が挿入し反応は β -脱離に適した構造をもつ中間体 (2g や 9g) が現れるまで進むことになる。反応温度が低く CO 圧が低いと、 α -シロキシアニルコバルト錯体はヒドロシランにより水素化をうける

(II d, 7d, 10d)。

以上要約すれば、反応の開始段階では前項で述べたように SiCo^+ によるアルキルコバルト錯体の生成が重要であり、また反応がどのような経路をたどるかについては、チャート 1 に示されるように、中間体である種々のコバルト錯体から β -位の水素とコバルトが β -H 脱離を行うか否かが重要な因子であるといえよう。

2. アルデヒドと HSiR_3 と CO との反応

前項で述べたように、CO のない系ではアルデヒドは $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 存在下 HSiR_3 と反応し、室温以下ではヒドロシリル化が (チャート 1, No. I) 100 °C 以上では脱水素ケイ素化 (チャート 1, No. II) が主反応となる^{2g)}。 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ が、アルコール、カルボン酸、アミドの脱水素ケイ素化の触媒となることが知られており⁹⁾、また桜井、中平らにより、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ と 3 級アミンまたはホスフィンなどの組み合わせが、ケトンと HSiR_3 からエノールシリルエーテルを合成する脱水素ケイ素化の優れた触媒となることが報告されている⁸⁾。

アルデヒドと HSiR_3 と CO との反応は、アルデヒド過剰の系では α -シロキシアニルデヒドが (チャート 1, No. 1), HSiR_3 過剰の系ではさらに α -シロキシアニルデヒドが脱水素ケイ素化されたエンジオールジシリルエーテル (チャート 1, No. 2) を与える。種々のアルデヒドについての結果を表 1 (HSiR_3 過剰の系)^{20, h)} と表 2 (アルデヒド過剰の系)^{2f, h)} に示した。なおこれらの反応に限り PPh_3 を $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ とともに用いた。これは PPh_3 を共存させない場合には、所定の反応温度まで昇温している間にア

Table 1 Conversion of aldehydes to bis-siloxyalkene.

aldehyde	α -siloxyaldehyde (%)
49
50
21
54
39

Reaction conditions ; aldehyde (30 mmol), HSiEt_2Me (10 mmol), $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.4 mmol), PPh_3 (0.4 mmol), CO (50 atm), C_6H_6 (20 ml), 100°, 20 h

Table 2 Conversion of aldehydes to α -siloxyaldehyde

aldehyde	bis-siloxyalkene (%)
71
67
36
40
69
34

Reaction conditions ; aldehyde (10 mmol), HSiEt_2Me (30 mmol), $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.4 mmol), PPh_3 (0.4 mmol), CO (50 atm), C_6H_6 (20 ml), 140° , 20 h.

ルデヒドの単純ヒドロシリル化 (チャート 1, No. I) が起ってしまうためである。(PPh₃ 共存により, チャート 1 の 1d や 2d が配位不飽和となりにくく, 配位不飽和錯体特有の β -脱離や HSiR_3 の酸化的付加が抑えられる結果, CO 挿入が有利になるという効果も考え得る。しかしチャート 1 の 9d から 9f への反応が PPh₃ の共存がなくても起っている, この効果は決定的なものではない。)

これらのアルデヒドのホルミル化反応で注目に値する点は, 筆者らの知る限り, この反応がカルボニル基のカルボニル炭素上で, CO を用いてカルボニル化が触媒的に生起する最初の明快な反応例となっている点であろう。アルデヒドに対するこの型の反応は, Fischer-Tropsch 反応⁹⁾や Union Carbide 社 (UCC) のエチレングリコール合成¹⁰⁾など CO を用いる反応に関連して重要と見なされながら, 現在まで不確実な例¹¹⁾しか知られていない¹²⁾。

この理由は, カルボニル基と何らかの触媒種との反応で, CO 挿入に必要な炭素-遷移金属結合生成の, 適当な手段がこれまで知られていなかったためであろうと考えられる。本触媒反応では, 触媒活性種 $^*\text{SiCo}$ とカルボニル基との反応で, ケイ素の酸素に対する大きな親和性が

炭素-遷移金属結合形成を強制するという, 新しい方法論が新反応の実現に結びついたものと考えられる。

α -ヒドロキシアルデヒドは合成化学上有用な化合物であるが, アルデヒドから炭素を 1 つ増してこれを得ることは通常容易ではなく, このため種々のホルミルアニオン等価体が工夫されている¹³⁾。またエンジオールジシリルエーテル¹⁴⁾も, ヘテロ環^{14a)}, ジカルボニル化合物^{14, 15)}, 置換アシロイン^{14, 15a, 16)}などの合成中間体としての利用価値が高く, これまではエステル縮合による合成法¹⁴⁾など¹⁷⁾が知られているが, これらの方法の欠点は対称に置換されたエンジオールジシリルエーテルのみしか合成できないことにある。本触媒反応はこれらの有用な合成中間体の有効な手段となり得るものと思われる。

3. エステルの反応

3.1. アルキルアセートと HSiR_3 と CO との反応

すでに図 1 とチャート 1 の No. 3 に示したようにシクロヘキシルアセートは炭素数の 1 つ増加したアルデヒドエノールのシリルエーテルを与える。同様に 2 級アル

Table 3 Reaction of *sec*-ROAc with HSiR_3 and CO.

alkyl acetate	product	yield (%)
75
82
	$\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_3$	75
	SiEt_2Me	72
	SiEt_3	92
92
56
91
64
93

Reaction conditions ; ROAc (10 mmol), HSiR_3 (30 mmol), CO (50 atm), $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.4 mmol), in C_6H_6 (20 ml), 200° , 6 h

キルアセートから種々のエノールシリルエーテルが良い収率で合成できる²¹⁾。結果を表3に示した。

1級アルキルアセートを反応基質として用いたときには、表3の生成物に相当するエノールシリルエーテルとともに、一酸化炭素が2分子取り込まれたエンジオールジシリルエーテルが生成し、反応の選択性は良くない(チャート1中の生成物記号で下に示す)。この反応の中

間体は2dと同じであり、コバルトのβ-位がメチン水素でないため、一部反応が2hまで進むものと考えられる。なお3級アルキルアセートでは、単に脱酢酸の起ったオレフィンを与えるのみでCOは取り込まれない。3級アルキルコバルト錯体が生成しないか、生成しても不安定でCO挿入は起らずβ-H脱離するためと考えられる。

一般にエノールシリルエーテルは、非常に多彩な合成化学的変換の可能な官能基であるが¹⁸⁾、ほとんどの場合カルボニル化合物を出発基質として合成されている。本触媒反応で非カルボニル化合物からこの有用な合成中間体が得られることは意義あるものと考えられる。本反応は見方によってはアセトキシ基の、ひいては水酸基に対するオキシメチレン化である。一般に、アルコキシメチレン基は4級炭素中心を形成するための最も重要な中間体であり、このためWittig系試薬の利用など種々の工夫がなされているが、出発基質はカルボニル化合物に限られる¹⁹⁾。またこの方法でアルコキシメチレン基よりも反応性が高く利用価値の多いシロキシメチレン基の導入が試みられているが成功してなく^{19b), c)}、別ルート多段階を要するシロキシメチレン化の報告があるのみである²⁰⁾。

3.2. ラクトンと HSiR_3 と CO との反応 分子内エステルであるラク톤はアルキルアセートと同様に反応する¹¹⁾。アルキルアセートの反応ではアセトキシ基はシリル酢酸 (R_3SiOAc) として脱離したが、ラク톤では生成物中にシリルエステル部分として残る。触媒量のピリジン共存させることにより反応温度を下げ得ることがわかった。ピリジンの共存がエノールシリルエー

Table 4 Reaction of lactones with HSiR_3 and CO .

lactone	hydrosilane	product	yield (%)
	HSiEt_2Me		88
	HSiEt_2Me HSiEt_3		87 84
	HSiEt_2Me		81
	HSiEt_2Me		53
	HSiEt_2Me		76

Reaction conditions ; lactone (10 mmol), HSiR_3 (30 mmol), CO (50 atm), $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.4 mmol), pyridine (2.0 mmol), C_6H_6 (20 ml), 140° , 6 h

テル生成を助けることは、桜井、中平らによるケトンからのエノールシリルエーテルの合成の際に認められている⁸⁾。ラク톤のアルコール部が3級のときは、アルキルアセートの場合と同様に CO の関与しないオレフィンが生成する。結果を表4に示した。

4. オレフィンの反応

すでに述べたように HSiR_3 と $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ との反応は2種の触媒活性種 $^*\text{HCo}^*$ と $^*\text{SiCo}^*$ とを与える(式2)。この $^*\text{HCo}^*$ はオレフィンと反応しアルキルコバルト錯体を与える。チャート1の反応No.3とNo.4を比べると、オレフィンの反応は、アルキルアセートの反応と同じ過程をたどり同じ生成物を与えることがわかる。しかもオレフィンの反応では、生成物を与える過程で脱離する $^*\text{HCo}^*$ がそのまま触媒活性種が再生した形となる。

Table 5 Reaction of olefins with HSiEt_2Me and $\text{CO}^a)$.

olefin	product	yield (%)
		48
		71 (89) ^{b)}
		74
		69
		45

a) Reaction conditions ; olefin (30 mmol), HSiEt_2Me (10 mmol), $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.2 mmol), CO (80 atm), 140° , 20 h, in C_6H_6 (20 ml).

b) olefin (200 mmol), $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.4 mmol), CO (50 atm).

活性種 $^{\circ}\text{HCo}^{\circ}$ はオレフィンと反応するか、式(3)に従い HSi と対応するかの競争反応となり、 HSiR_3 過剰の反応条件では、 $^{\circ}\text{HCo}^{\circ}$ はすべて $^{\circ}\text{SiCo}^{\circ}$ に変換されてしまい触媒反応は止ってしまう。 $^{\circ}\text{SiCo}^{\circ}$ はオレフィンのヒドロシリル化の触媒とはならないことは既に知られている^{3a)}。結果を表5に示す^{1), 2a-e)}。

オレフィンの反応では、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ のみならず、Ru や Rh 錯体も触媒活性を有することが明らかとなっている^{2e)}。オレフィンの反応機構の中間体にやはりアルデヒドが介在すること¹⁾を考えると、Ru や Rh 系触媒によっても含酸素化合物の HSiR_3 と CO との反応が起り得ると思われ、新触媒の開発は今後の重要な課題の1つである。

5. 環状エーテルと HSiR_3 と CO との反応

5.1. CO 加圧下の反応 すでに述べたアルデヒドの反応でアルデヒドを HSiR_3 に対し過剰に用いれば α -ヒドロキシアルデヒドが得られる場合(表2)と同様に、CO 加圧下環状エーテルを HSiR_3 に対して過剰に用い反応を行うと、開環生成物である ω -シロキシアシルアルデヒドが得られる^{2d)}。シクロヘキセンオキシドとテトラヒドロフランの結果はチャート1のNo.5とNo.8にそれぞれ示した。シクロヘキセンオキシドの場合、生成

Fig. 2 Trans-Ring opening.

物 **5c** はトランス体であり、このことから **5a** と $^{\circ}\text{SiCo}^{\circ}$ との反応は図2に示すように、シリルオキシニウムイオンの $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ によるトランス開環を含んでいるものと考えられる。4員環エーテルのオキセタンも同様にアルデヒドを与えた(式4)^{2j)}。

CO 加圧下過剰の HSiR_3 と環状エーテルを反応させると反応はさらに進む。たとえばテトラヒドロフランではチャート1のNo.9に示すように中間体が β -脱離に適する構造(コバルトの β -位がメチン水素となる**9g**)を持つまで進み、その結果エンジオールジシリルエーテル**9h**が生成する^{2e)}。オキセタンも同様な結果を与える(式4)^{2j)}。ところがシクロヘキセンオキシドの HSiR_3 過

剰の系での反応(チャート1, No.6)は、中間体である α -シロキシアシルコバルト**6d**の段階ですでにコバルトの β -位にメチン水素があり β -脱離で**6e**を、さらにこれが系中で還元され**6e'**を与える。

5.2. 常圧COによる反応 環状エーテルは、常圧・常温付近という温和な条件下でも $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 存在下 HSiR_3 と CO と反応することが明らかになってきた^{2k)}。反応例をチャート1のNo.7とNo.10にあげたが、CO が常圧で反応温度が低いと**7d**や**10d**からCO挿入や β -H脱離は起らず、かわりに水素化され、**7e**や**10e**のように開環シロキシメチル化された生成物が見られる。3~6員環の無置換環状エーテルについて得られた結果を表6に示した。本触媒反応は、COの風船を用い普通のフラスコで簡単に反応できること、形式的には求核的オキシメチル化という通常達成困難な型^{2l)}の反応であるこ

Table 6 Reaction of cyclic ethers with HSiEt_2Me and CO (1 atm)^{a)}.

ether	solvent	temp. (°C)	time (h)	product	yield (%)
	C_6H_6	25	20	$\text{HSiO(CH}_2\text{)}_2\text{OSiH}_3$	90
	<i>n</i> -hexane	25	7	$\text{HSiO(CH}_2\text{)}_3\text{OSiH}_3$	96
	CH_2Cl_2	25	20	$\text{HSiO(CH}_2\text{)}_4\text{OSiH}_3$	86
	C_6H_6	70	40	$\text{HSiO(CH}_2\text{)}_5\text{OSiH}_3$	44

a) cyclic ether/ $\text{HSiEt}_2\text{Me}/\text{Co}_2(\text{CO})_8=10/30/0.4$ (mmol), CO (1 atm); yields are based on the cyclic ethers.

Table 7 Reaction of tetrahydrofuranes with HSiEt_2Me and CO (1 atm)^{a)}.

run		temp. time	yield (%)	products	
				cleavage at 1° carbon	cleavage at 2° or 3° carbon
1		60° 20 h	85
2		40° 20 h	77
3		60° 60 h	95
4		25° 20 h	83
5		25° 20 h	84
6		60° 20 h	81

a) Incorporated CO is marked with broken circle. Reaction conditions; R-THF (10 mmol), HSiEt_2Me (30 mmol), $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.4–1.6 mmol), CO (1 atm), in C_6H_6 .

と、コバルト触媒ではほとんど前例のない²²⁾常圧 CO による反応であること、などの特徴を有している。

置換基の反応経路におよぼす影響を知るため、いくつかの置換テトラヒドロフランの反応を検討した(表7)。反応中心が3級>1級>2級の順に反応性が低下する(表7, run 2と3)。従って反応中心上のメチル基の数が増すとともに、シリルオキシニウムイオンでの C-O 結合の開裂機構が, $\text{S}_{\text{N}}2$ 性から $\text{S}_{\text{N}}1$ 性へ移行するものと考えられる(図3)。この考えに従い、2-メチルテトラヒドロ

フランの2位のメチル基上に電子吸引基をつけると(表7, run 6) 2位での開環は全く見られなくなる。この電子的効果による反応の選択性の制御に加えて、立体的効果による選択性の制御も可能である(表7, run. 4と5)ことは興味深い。なお3級中心が開裂した場合、これまでと同様に CO の取り込みは起らない(表7, run. 3)。

6. 関連する諸反応

本触媒反応をよりよく理解し、またその応用と展開をはかるに際し、重要な関連反応について簡単に述べる。

本反応が HSiR_3 と CO の活性化を含み、また HSiR_3 と H_2 との反応性が類似している¹⁾ことから、当然ながらヒドロシリル化反応²³⁾や Roelen 反応(いわゆるオキシソ反応)²⁴⁾と本反応には共通する素反応が多い。また、すでに述べたように、本反応の触媒活性種 $^*\text{SiCo}^*$ は soft 基と hard 基の組み合わせからなっているので、 $^*\text{SiCo}^*$ の反応挙動は、近年活発に研究されている $\text{Me}_3\text{SiX}^{25)}$ (X は I, CN, SR, SeR などの soft 基)などのそれと類似している。とくに、 $^*\text{SiCo}^*$ と $\text{Me}_3\text{SiI}^{26)}$ の反応挙動は酷似しており(例を図4に示す)参考となるところが大きい。これまで示してきた本反応の例は、活性種 $^*\text{SiCo}^*$ の $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ の部分を「soft なホルミルアニオン等価体」と読み変え得ることを示しており、この点にも合成化学上の新方法論としての意義があるものと考えられる。さ

Fig. 3 $\text{S}_{\text{N}}2$ and $\text{S}_{\text{N}}1$ character in C-O bond cleavage.

Fig. 4 Reactions of Me_3SiX with oxygenates.

らに、最近 Gladysz らは、 $\text{Me}_3\text{SiMn}(\text{CO})_5$ と含酸素化合物との量論反応を行い、筆者らが示してきた反応機構の妥当性を次々と裏づけつつある(例を図4に示す)²⁷⁾。

おわりに

以上、現在まで得られた結果を、反応相互間の関係に重点をおいて述べた。今後に残された課題は多い。たとえば、反応基質の拡大、合成反応としての精密化と応用、第3物質共存系での反応、新しい反応パターンの開発、新しい触媒の開発、化学量論的反応の検討、などのいずれもが今後の発展に結びつくものと期待される。

筆者らの考えの誤りや、気付いていない点が多いことと思われる。ぜひご教示とご批判を賜りたい。なお、本研究に用いたシラン類の原料は信越化学工業(株)のご厚意によるものである。記して謝意を表したい。

(昭和55年11月11日受理)

文 献

- 1) S. Murai, N. Sonoda, *Angew. Chem.*, **91**, 896 (1979); *ibid.*, *Int. Ed. Engl.*, **18**, 837 (1979)
- 2a) Y. Seki, A. Hidaka, S. Murai, N. Sonoda, *ibid.*, **89**, 196 (1977); *ibid.*, *Int. Ed. Engl.*, **16**, 174 (1977)
- b) Y. Seki, A. Hidaka, S. Makino, S. Murai, N. Sonoda, *J. Organomet. Chem.*, **140**, 361 (1977)

- c) Y. Seki, S. Murai, A. Hidaka, N. Sonoda, *Angew. Chem.*, **89**, 919 (1977); *ibid.*, *Int. Ed. Engl.*, **16**, 881 (1977)
- d) Y. Seki, S. Murai, I. Yamamoto, N. Sonoda, *ibid.*, **89**, 818 (1977); *ibid.*, *Int. Ed. Engl.*, **16**, 789 (1978)
- e) Y. Seki, S. Murai, N. Sonoda, *ibid.*, **90**, 139 (1978); *ibid.*, *Int. Ed. Engl.*, **17**, 119 (1978)
- f) S. Murai, T. Kato, N. Sonoda, Y. Seki, K. Kawamoto, *Angew. Chem.*, **91**, 421 (1979); *ibid.*, *Int. Ed. Engl.*, **18**, 393 (1979)
- g) 村井, 関, 加藤, 上利, 園田, 日本化学会第37春季年会(東京)講演要旨集, 1L48 (1978)
- h) 村井, 加藤, 園田, 未発表
- i) 茶谷, 村井, 園田, 有機合成総合研究発表講演会(東京)要旨集 p.83 (1980)
- j) 関, 村井(利昭), 村井, 園田, 未発表
- k) 土岐, 村井, 園田, 日本化学会第42秋季年会(仙台)講演要旨集, 特3F05 (1980); 畑山, 土岐, 村井(利昭), 村井, 園田, 第27回有機金属化学討論会(東京)講演要旨集, B114 (1980); および未発表データ
- 3a) A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1640 (1967)
- b) Y. L. Baay, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.*, **8**, 986 (1969)
- 4a) D. L. Morrison, A. P. Hagen, *Inorg. Synth.*, **13**, 65 (1972)
- b) L. H. Sommer, J. E. Lyons, H. Fujimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7051 (1969)
- 5) A. J. Chalk, *Chem. Commun.*, **1970**, 847
- 6a) H. G. Ang, P. T. Lau, *Organomet. Chem. Rev.*, **A8**, 235 (1972)
- b) C. S. Cundy, R. M. Kingston, M. F. Lappert, *Adv. Organomet. Chem.*, **11**, 253 (1973)
- 7) W. H. Ingle, G. Preti, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 497; B. K. Nicholson, B. H. Robinson, J. Simpson, *J. Organomet. Chem.*, **66**, C3 (1974); B. K. Nicholson, J. Simpson, *ibid.*, **155**, 237 (1978)
- 8) H. Sakurai, K. Miyoshi, Y. Nakadaira, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 2671
- 9a) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.*, **88**, 144 (1976); *ibid.*, *Int. Ed. Engl.*, **15**, 136 (1976)
- b) C. Masters, *Adv. Organomet. Chem.*, **17**, 61 (1979)
- 10) R. L. Pruett, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **295**, 239 (1977)
- 11) T. Yukawa, H. Wakamatsu, *B. P.*, 1408857 (1974); S. K. Bhattacharyya, S. K. Palit, A. D. Das, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **9**, 92 (1970); 化学量論的反応の例, J. A. Roth, M. Orchin, *J. Organomet. Chem.*, **172**, C27 (1979)
- 12) 溝呂木 勉, 触媒, **19**, 90 (1977)

- 13a) O. W. Lever, Jr., *Tetrahedron*, **32**, 1963 (1976)
 b) D. Seebach, *Angew. Chem.*, **91**, 259 (1979);
ibid., *Int. Ed. Engl.*, **18**, 239 (1979)
 c) M. Schlosser, Z. Brich, *Helv. Chim. Acta*, **61**,
 1903 (1978)
 14a) K. Rühlmann, *Synthesis*, **1971**, 236
 b) J. J. Bloomfield, D. C. Owsley, J. M. Nelke,
Org. React., **23**, 259 (1976)
 15a) J. Strating, S. Reiffers, H. Wynberg,
Synthesis, **1971**, 209, 211
 b) Y. Ito, S. Fujii, T. Saegusa, *J. Org. Chem.*,
41, 2073 (1976)
 c) M. F. Semmelhack, B. P. Chong, L. D. Jones,
J. Am. Chem. Soc., **94**, 8629 (1972)
 16) T. Wakamatsu, K. Hashimoto, M. Ogura, Y.
 Ban, *Synth. Commun.*, **8**, 319 (1978)
 17) S. Murai, I. Ryu, Y. Kadono, H. Katayama, K.
 Kondo, N. Sonoda, *Chem. Lett.*, **1977**, 1219;
 D. R. Anderson, T. H. Koch, *J. Org. Chem.*,
43, 2726 (1978); M. T. Reetz, G. Neumeier,
Chem. Ber., **112**, 2209 (1979)
 18) J. K. Rasmussen, *Synthesis*, **1977**, 91
 19a) E. Wenkert, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 27 (1980)
 b) S. F. Martin, G. W. Phillips, T. A. Puckette,
 J. A. Colapret, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5866
 (1980)
 c) A. F. Kluge, I. S. Cloudsdale, *J. Org. Chem.*,
44, 4847 (1979)
 20) E. J. Corey, M. A. Tius, J. Das, *J. Am. Chem.*,
Soc., **102**, 1742 (1980)
 21) M. W. Rathke, R. Kow, *J. Am. Chem. Soc.*,
94, 6854 (1972); D. Seebach, N. Meyer,
Angew. Chem., **88**, 484 (1976); *ibid.*, *Int.*
Ed. Engl., **15**, 438 (1976); N. Meyer,
 D. Seebach, *Chem. Ber.*, **113**, 1290 (1980);
 H. Paulsen, E. Sumfleth, V. Sinnwell,
 N. Meyer, D. Seebach, *ibid.*, **113**, 2055 (1980)
 22) J. J. Brunet, C. Sidot, B. Loubinoux,
 P. Caubee, *J. Org. Chem.*, **44**, 2199 (1979)
 23) J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.* **17**, 407
 (1979)
 24) R. L. Pruett, *ibid.*, **17**, 1 (1979)
 25) G. M. Rubottom, *J. Organometal. Chem.*
Library, **10**, 277 (1980)
 26) M. E. Jung, A. B. Mossman, M. A. Lyster, *J.*
Org. Chem., **43**, 3698 (1978); M. E. Jung,
 M. A. Lyster, *ibid.*, **42**, 3761 (1977)
 27) J. A. Gladysz, D. L. Johnson, *J. Am. Chem.*
Soc., **101**, 6433 (1979); *idem*, *ibid.*, in
 press; K. C. Brinkman, J. A. Gladysz, *Chem.*
Commun., in press; A. J. Blakeney, K. C.
 Brinkman, J. A. Gladysz, 2nd Chem. Congr.
 N. Amer. Continent, Abstr. ORGN 204, San
 Francisco, Calif. (Las Vegas, Nev.), Aug.
 (1980)

『有機合成化学協会誌』合本用ファイル

「有機合成化学協会誌」合本ファイル1部に1カ年分(12冊)がとじられるようになっています。

合本ファイル 1部500円 (送料実費下表参照) の上, 前金にてお申込み下さい。

小包料金表

(昭和55年10月1日送料改訂実施)

地 帯 別	地 帯 別 都 道 府 県 名	1 ~ 4 部 1 kg まで	5 ~ 9 部 2 kg まで	10~14 部 3 kg まで	15~19 部 4 kg まで
第 1 地帯	東京都 23 区内	400 円	460 円	520 円	580 円
	東京都下, 山形, 宮城, 福島, 栃木, 茨城, 群馬, 埼玉, 千葉, 神奈川, 新潟, 長野, 山梨, 静岡, 富山, 石川, 岐阜, 愛知, 滋賀, 三重	500 円	580 円	660 円	740 円
第 2 地帯	青森, 岩手, 秋田, 福井, 京都, 奈良, 兵庫, 大阪, 和歌山, 鳥取, 島根, 岡山, 広島, 四国 4 県	650 円	730 円	810 円	890 円
第 3 地帯	北海道, 山口, 九州 7 県, 沖縄	800 円	880 円	960 円	1,040 円