総合論文

ルテニウム・白金錯体を用いる新触媒反応

渡 部 良 久*・光 藤 武 明*・辻 康 之*

Novel Catalytic Reactions using Ruthenium and Platinum Complexes.

Yoshihisa WATANABE*, Take-aki MITSUDO* and Yasushi TSUJI*

The following novel organic syntheses catalyzed by ruthenium (1-7) and platinum complexes (8-9) which have been disclosed by the authors are reviewed. 1) Activation of alcohols which provides novel synthetic methods for alkylamines and *N*-heterocycles such as piperidines, pyrrolidines, quinolines and indoles. 2) Hydroamidation of olefins. 3) Addition of carboxylic amides to olefins. 4) Addition of aldehydes to olefins to give unsymmetric ketones. The reactions 3) and 4) involve the activation of carbon-hydrogen bond of formyl groups. 5) [2 + 2] Cross cycloaddition of norbornenes with acetylene which provides the synthetic tool for linear polycyclic compounds. 6) Linear codimerization of acetylenes with 1,3-dienes. 7) Addition of carboxylic acids to acetylenes to give enol esters. 8) Reductive carbonylation of nitroarenes to amides, urethanes and ureas. 9) Thermal and photo-chemical carbonylation of alkyl iodides to esters or aldehydes. Even alkyl halides with β -hydrogens are efficiently carbonylated. The mechanisms of these novel reactions are suggested.

1. はじめに

遷移金属錯体触媒を用いる有機合成の最近の発展は目覚ましいものがあり、使用されている金属種も前周期金属から白金族に至るまで多岐にわたっている¹⁾。第8族遷移金属に限ってみると、鉄、コバルト、ニッケル、ロジウムならびにパラジウムについてはレベ反応、オキシソ法、水素化反応、ワッカー反応等それぞれの金属種に特徴ある工業プロセスが開発されており、それらの接触化学は相当詳細に検討されている²⁾。ところがルテニウムならびに白金錯体については1970年代にはこれらの金属種に特徴的な触媒反応は少なく、工業プロセスへの応用例も知られていない²⁾。わずかにルテニウムではRuO₄による酸化反応³⁾、RuH₂(PPh₃)₄およびRuCl₂(PPh₃)₃による水素移動反応や⁴⁾、ハロゲン化アルキルのテロメリゼーションが⁵⁾、また白金についてはヒドロシリル化反応⁶⁾やヒドロホルミル化反応⁷⁾等の先駆的な報告がなされている程度であった。このようなルテニウムならび

に白金錯体の接触化学の立遅れの原因としては、ルテニウムでは1)カルボニル錯体を除くと、0価16電子錯体を発生させる安定な錯体の合成が困難であった、2)ルテニウムは-2~8価まで多様な錯体を生成し、例えば触媒反応が進行してもラジカル種等の発生によって立体選択性の制御が難しいのではないかと予測されたこと、白金に関しては、1)中間体の錯体が安定過ぎて触媒としては作用しにくい、2)高価である等の理由が考えられる。最近では以上のような障害の多くは乗り越えられるとの立場からルテニウムならびに白金錯体についてもその特徴を生かした接触的合成反応が行われるようになってきた。特にルテニウム錯体触媒による選択的水素化⁸⁾、アミン⁹⁾ならびにアルコールの活性化¹⁰⁾、エピペルオキシドの異性化¹¹⁾、ニトリル化合物の活性化¹²⁾、新しいカルボニル化反応¹³⁾ならびに一酸化炭素の水素化による含酸素化合物の合成⁴⁾、や白金錯体によるヒドロホルミル化¹⁵⁾、ハロゲン化アルキルのカルボニル化¹⁶⁾等は注目される。著者らは10年程前から未開発であったルテニウムならびに白金錯体触媒に着目し、有機資源の高度利用のための基礎研究の立場からそれらの金属種に特有な接触的合成反応の探索を行ってきた。本稿ではこれまでの成果をまとめて報告し、これらの錯体触媒の特質を明らかにする。

* 京都大学工学部石油化学教室 ( )

* Department of Hydrocarbon Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University ( )

2. ルテニウム錯体触媒を用いる新触媒反応

2.1. ルテニウム錯体触媒によるアルコールの活性化

ルテニウム錯体触媒の特色の一つは、その高い水素移動能にある。著者らは、ルテニウム錯体触媒がアルコールの活性化に高い活性を示すことを見出して以来^{17,18)}、アルコールを基質として用いる種々の触媒反応を開発してきた。

2.1.1. アミンの *N*-アルキル化反応 芳香族アミンと第一アルコールを $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (1) 存在下反応させると、芳香族アミンは容易に *N*-アルキル化を受ける (式 1)^{17,19)}。第一アミンに対して等モルのアルコールを反応

させることにより、第二アミンを選択的に合成することも可能である。反応速度は、芳香族アミンの濃度に対して0次、触媒初濃度ならびにアルコール濃度に対してそれぞれ一次に依存する。さらに、より塩基性の高いアミンを用いる方がその速度が高いことから、反応はアルコールからの水素移動により生じたアルデヒド中間体に対するアミンの求核攻撃、そして生成した Schiff 塩基の水素化を経て進行しているものと考えられる¹⁹⁾。また、同系でカルボン酸アミドの *N*-アルキル化反応も行いうことが可能である²⁰⁾。脂肪族アミンの *N*-アルキル化反応に対しては、 $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ が高い触媒活性を示す²¹⁾。

2.1.2. ジオール類とアミンからの *N*-複素環生成反応 アミンと 1,5-ペンタンジオール (2a) をルテニウム錯体

触媒存在下反応させることにより、*N*-置換ピペリジンが高収率で得られた (式 2, 表 1)^{10a)}。触媒活性は触媒系

に用いるホスフィンの塩基性の影響を強く受ける。より塩基性の低い芳香族アミン (共役酸の pK_a 値 < 5; 以下 pK_a は共役酸のものを示す) を基質として用いる場合には、ホスフィンとしてもより塩基性の低いトリフェニルホスフィン ($pK_a = 2.73$) が有効であり、より塩基性の高い脂肪酸アミン ($pK_a > 10$) を基質として用いる場合には、トリブチルホスフィン ($pK_a = 8.43$)、トリエチルホスフィン ($pK_a = 8.69$) 等のより塩基性の高いホスフィンが有効であった。また、ジエチレングリコール (2b) とアミンからは、対応する *N*-置換モルホリン (3b) が、さらに、ジエタノールアミン類 (2c) からは、ピペラジン誘導体 (3c) が得られた (式 2, 表 1)^{10a)}。本環化反応の反応経路をスキーム 1 に示した。反応は、サイクル A により生成する 5-アミノ誘導体 (4) を經由して進行するものと考えられる。実際 4 を単離することも可能である。そして、さらに 4 は、サイクル B により、イミニウム中間体を経て、生成物 3 へ分子内環化するものと考えられる。さらに、同様な反応条件下、アミンは 2-ブチン

Table 1 Synthesis of *N*-heterocycles from amines and 1,5-diols^{a)}.

Amine	Diol	Catalyst ^{b)}	Product (%)
Aniline	1, 5-Pentanediol	A	1-Phenylpiperidine 89
<i>p</i> -Anisidine	1, 5-Pentanediol	A	1-(2-Methoxyphenyl) piperidine 84
Cyclohexylamine	1, 5-Pentanediol	B	1-Cyclohexylamine 59
Laurylamine	1, 5-Pentanediol	B	1-Laurylpiperidine 76
Aniline	Diethylene glycol	A	4-Phenylmorpholine 78
<i>p</i> -Toluidine	Diethylene glycol	A	4-(4-Methylphenyl) morpholine 74
Laurylamine	Diethylene glycol	B	4-Laurylmorpholine 45
Aniline	<i>N</i> -Phenyldiethanolamine	A	<i>N, N'</i> -diphenylpiperazine 44

a) Amine (20 mmol), diol (30 mmol), dioxane (5–10 ml), 180°C, 5 h.

b) A : $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (0.20 mmol); B : $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0.20 mmol) and PBu_3 (0.60 mmol).

Scheme 1

-1,4-ジオール類と反応しピロール誘導体(式3)を, また, 1,4-ブタンジオールと反応しピロリジン誘導体(式4)を与えた²²⁾。

キノリンならびにインドール環は, 天然物中にもよく見られる重要な *N*-複素環である。著者らは, ルテニウム錯体触媒存在下, 芳香族アミンと 1,3-プロパンジオールあるいは, エチレングリコール類とを反応させることにより, キノリンあるいはインドール誘導体が効率よく合成できることを見出した²³⁻²⁵⁾。キノリン誘導体の合成には, 塩化ルテニウムとトリブチルホスフィンを添加した触媒系が有効であった。ジグリム中還流下で反応さ

せることにより, 水素が気相中に発生し, キノリン誘導体が得られた(式5, 表2)²⁵⁾。インドール誘導体合成の

Table 2 Synthesis of quinoline derivatives from aminoarenes and 1,3-propanediol^{a)}.

Aminoarene	Product	Yield ^{b)} (%)
Aniline	Quinoline	76(59)
<i>o</i> -Toluidine	8-Methylquinoline	(59)
<i>p</i> -Toluidine	6-Methylquinoline	78(56)
<i>o</i> -Chloroaniline	8-Chloroquinoline	(48)
<i>p</i> -Chloroaniline	6-Chloroquinoline	63(47)
<i>p</i> -Anisidine	6-Methoxyquinoline	74(53)

a) Aminoarene (50 mmol), 1,3-propanediol (1.4 ml, 20 mmol), $RuCl_3 \cdot nH_2O$ (0.6 mmol)- PBu_3 (1.2 mmol), diglyme (10 ml) under reflux for 5 h.

b) By GLC based on 1,3-propanediol. Figures in parentheses show isolated yields.

場合においても, 水素は気相中に発生し, 水素受容体を反応系に加える必要はない(式6)²⁵⁾。反応は, 上記キノ

リンならびにインドール合成とも, 芳香族アミンがジオールの片方の水酸基により *N*-アルキル化されて生成するアミノアルコール(5)を中間体として進行するものと考えられる(スキーム2)。しかし, これらのアミノアルコール類(5)を出発原料として, 同条件下反応を行ってもキノリンならびにインドール類は生成しなかった。一方, 5 と 1.5 倍モルの芳香族アミンとを共存させて反応を行うと対応するキノリンならびにインドール類が得られることより, 反応はジアミン 6 を経て進行しているものと考えられる。

Scheme 2

2.1.3. インドールの新合成法 2-アミノフェネチルアルコール類7は、ニトロトルエンとホルムアルデヒドより容易に誘導できる工業の見地からも重要な基質である。著者らは、7を $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 存在下トルエン中還流することにより、インドール類が高収率で得られることを見出した(スキーム3)²⁸⁾。脱水素は容易に起こり、

Scheme 3

気相中に H_2 として遊離する。式6の反応によっては、無置換のインドールは得ることが出来なかったが、本反応により合成中間体として重要なインドールが定量的に得られた。

2.2. アミンのカルボニル化ならびにオレフィンのヒドロアミド化反応 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (8) を触媒に用いることにより、第一アミンと一酸化炭素との反応により、選択性よく *N*-置換ホルムアミドが得られた(式7)²⁹⁾。ロジ

ウム触媒を用いた場合はホルムアミドの選択性は低下する。このカルボニル化反応をオレフィンの存在下行うと、オレフィンのヒドロアミド化反応が進行する(式8)。本

反応では、常にホルムアミド誘導体が副生成物として生成すること、また、ヒドロアミド化生成物の選択率が用いたオレフィンのアミンに対するモル比の影響を強く受けること(表3)などから、本反応の反応経路としてヒドリドカルバモイル中間体(9)ならびにヒドリド金属へのオレフィンの挿入を含むものを考えた(スキーム4)。こ

Table 3 Hydroamidation of 1-octene with benzylamine and CO. Effect of molar ratio of olefin to amine^{a)}.

[1-Octene] /[PhCH ₂ NH ₂]	Conv. ^{b)} (%)	Selectivity (%)	
		<i>N</i> -Benzyl ^{c)} C ₉ amide	<i>N</i> -Benzyl formamide
1.0	100	14(79)	84
1.6	78	24(74)	58
3.2	76	88(81)	7
6.3	77	91(81)	trace

a) Benzylamine (40 mmol), $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (0.067 mmol), CO (40 kgcm⁻²) at 120°C for 6 h. b) Conversion of benzylamine determined by GLC. c) Figures in parentheses are the percentages of the linear isomer in the *N*-benzyl C₉-amides.

Scheme 4

の機構は従来提唱されているアシル金属中間体へのアミンの求核攻撃を経るものとは大きく異なっている。スキーム4が正しいとするとヒドリドカルバモイル中間体(9)を発生させることのできる基質、例えばホルムアミド誘導体を用いても同様の反応が進行することが期待される。

2.3. オレフィンへのホルミル化合物の付加反応—ホルミル基の接触的 C-H 結合の活性化 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 触媒存在下、*N*-置換ホルムアミド誘導体は末端ならびに内部オレフィンに付加する(式9, 表4)³⁰⁾。反応には、触

Table 4 Ru₃(CO)₁₂ catalyzed addition of formyl compounds to olefins^{a)}.

Formyl compound	Olefin	Time(%)	Product (Yields %)	n/i
HCONH- <i>n</i> -C ₈ H ₁₇	1-hexene	24	$\left. \begin{array}{l} n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CONH-}n\text{-C}_8\text{H}_{17} \\ n\text{-C}_6\text{H}_9\text{CH(CH}_3\text{)CONH-}n\text{-C}_8\text{H}_{17} \end{array} \right\}$	63
HCONHCH ₃	cyclohexene	24	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁ -CONHCH ₃	87
HCONHCH ₂ Ph	cyclohexene	24	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁ -CONHCH ₂ Ph	73
HCONHCH ₃	cyclopentene	24	<i>cyclo</i> -C ₅ H ₉ CONHCH ₃	90
PhCHO	1-hexene	48	$\left. \begin{array}{l} n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{COPh} \\ n\text{-C}_6\text{H}_9\text{CH(CH}_3\text{)COPh} \end{array} \right\}$	47
PhCHO	cyclohexene	48	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁ COPh	50
<i>p</i> -TolCHO	cyclohexene	48	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁ CO (<i>p</i> -Tol)	54

a) Formyl compound (5 mmol), olefin (40 mmol), Ru₃(CO)₁₂ (0.05 mmol), CO (20 atm), 200°C.

媒活性種の分解を防ぐために 20 気圧程度の一酸化炭素の加圧が必要である。また、反応条件下では、アミド誘導体のアミンと一酸化炭素への分解は全く起こらないことから、アミド誘導体は直接オレフィンに付加するものと考えられる。

さらに、同様の反応条件下、アルデヒド類もオレフィンに付加する(表 4)³¹⁾。副生成物として、アルデヒドの脱カルボニル生成物が得られた。また、¹³C でラベルしたアルデヒドを用いた実験の結果、¹³C のスクランブルが起こっていることが明らかになった(式 10)³¹⁾。

これらのホルムアミドならびにアルデヒドのオレフィンへの付加反応では、ルテニウム触媒によるホルミル基の炭素-水素結合が活性化され、ヒドリドカルバモイルならびにヒドリドアシル錯体を中間体として進行していると考えられる。

2.4. オレフィンとアセチレンとの [2+2] 共環化付加反応 ノルボルナジエン等歪エネルギーの大きなオレフィンは、アセチレンと Ni 触媒存在下共付加反応し、[2+2] 付加物 10 を生成することは知られていたが、ノルボルネンの [2+2] 共付加反応はルテニウム触媒によって初めて実現した^{32,33)}(式 11)。

ノルボルネンは当量のジメチルアセチレンジカルボン酸 11 とルテニウム錯体触媒存在下、ベンゼン中 80-100°C で反応し、対応する [2+2] 共付加物 12 を高収率で生成する。触媒としては RuH₂(PPh₃)₄, RuH₂(CO)(PAr₃)₃, Ru(シクロオクタジエン)(シクロオクタトリエン)[Ru(COD)(COT)]/PBu₃ 等が高い活性を示す。表 5 に数例を示す。本反応はノルボルネン構造を有しさえすれば進行し、選択的に *exo* 異性体が生成する。酸素の架橋を有する化合物も同様に反応する。本反応の応用としてシクロペンタジエンならびにフラン誘導体を 2 倍量のアセチレン 11 と反応させると 3 環化合物 13 が生成する。明らかにまず Diels-Alder 付加物が生成し、続いて [2+2] 共付加反応が起ったものと考えられる。この反

Table 5 [2+2] Cross cycloaddition of norbornenes with dimethyl acetylenedicarboxylate^{a)}.

Run	Norbornenes	Catalyst (mmol)	R. Temp. (°C)	R. Time (h)	Product	Yield ^{b)}
1	Norbornene	$\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ (0.2)	80	24		52(65)
2	Norbornene	$\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$ (0.1) $-\text{PBu}_3$ (0.2)	100	6		(99)
3		$\text{RuH}_2(\text{CO})[\text{P}(\text{p-PhF})_3]_3$ (0.24)	100	6		(88)
4		$\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$ (0.4) $-\text{PBu}_3$ (0.8)	100	6		67
5 ^{c)}		$\text{RuH}_2(\text{CO})[\text{P}(\text{p-PhF})_3]_3$	100	8		54

a) Benzene 10 ml, norbornenes 10 mmol, dimethyl acetylenedicarboxylate 10 mmol, $\text{E}=\text{CO}_2\text{Me}$.

b) Isolated yield (GC yield). c) Dimethyl acetylenedicarboxylate 20 mmol.

応を応用して一連の線型多環化合物(梯状化合物)の合成が可能になった。例えばヘプタシクロ化合物 14³³⁾およびテトラデカシクロ化合物 15³⁴⁾が本反応により合成さ

れた。本反応は(式13)に示したようなノルボルネンが *exo* 配位した 0 価の錯体 16 の環化により生成する *exo*-ルテナシクロペンテン錯体 17 を経由して進行するものと推定される。

2.5. アセチレンと1,3-ジエンとの選択的直鎖共二量化反応 0 価のルテニウム錯体は酸化的付加反応を起しやすく、適当な炭化水素(R-H)を反応させると炭素-水素結合が酸化的付加反応し $\text{R}-[\text{Ru}]^{\text{II}}-\text{H}$ 種 18 が生成

する。ここで R-Ru または Ru-H 結合に不飽和炭化水素 [un] を挿入させ生成した 19 または 20 の還元脱離を起させると接触的な増炭反応が可能になる(スキーム5)。

Scheme 5

ここでは R-H として末端アセチレン, [un] として 1, 3-ジエンを選び直鎖共二量化物が得られることを見出した。アセチレンまたは 1,3-ジエンのホモオリゴメリゼー

ションや両者の環化コオリゴメリゼーションは知られているが直鎖共二量化反応は $\text{RuH}_2(\text{PR}_3)_4$ または $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})-\text{PR}_3$ (R=アルキル) 系触媒を用いることにより初めて可能になった^{33,35)}。代表例を表6に示す。脂肪族末端アセチレンと1,3-ブタジエンとの反応では生成物の収率はほぼ定量的であり位置ならびに立体選択性も非常に高い(Run 1~3)。代表的な反応例を次に示す。

Table 6 Linear co-dimerization of acetylenes and 1,3-dienes by Ru complexes.

Run	Acetylene	Diene	Catalyst	Temp (°C)	Time (h)	Product	Yield (%)
1	1-Hexyne	1, 3-Butadiene	$\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})-\text{PBu}_3$	80	4		94
2	3, 3-Dimethyl-1-butyne	1, 3-Butadiene	$\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})-\text{PBu}_3$	80	4		96
3	3, 3-Dimethyl-1-butyne	1, 3-Butadiene	$\text{RuH}_2(\text{PBu}_3)_4$	60	4		100
4	3, 3-Dimethyl-1-butyne	Isoprene	$\text{RuH}_2(\text{PBu}_3)_4$	140	6		55 a/b=85/15
5	1-Pentyne	Methyl (E)-2, 4-pentadienoate	$\text{RuH}_2(\text{PBu}_3)_4$	60	10		63 a/b=60/40
6	4-Methyl-1-pentyne	Methyl (E)-2, 4-pentadienoate	$\text{RuH}_2(\text{PBu}_3)_4$	100	6		68
7	Phenylacetylene	1, 3-Butadiene	$\text{RuH}_2(\text{PBu}_3)_4$	80	4		31

1-オクテン, 10 mmol, 1,3-ブタジエン, 20 mmol, $\text{RuH}_2(\text{PBu}_3)_4$ 0.1 mmol, ベンゼン 5 ml をアルゴン下封管に加え, 80°C で 2 時間攪拌した。反応溶液の蒸留により共役エンインである (E)-3-ドデセン-5-イン 1.44 g (収率 88 %) を得た。

この反応はアセチレンならびにジエン上の置換基の影響を大きく受ける。1,3-シクロヘキサジエンおよびソルビン酸エステルとの反応では (Run 6) では非共役エンインのみが位置選択的に生成する。1-フェニル-1,3-ブタジエンおよびペンタジエン酸メチルの場合 (Run 5) は共役エンインと非共役エンインとの混合物が得られる。イソプレンの反応は少し高い反応温度を必要とする (Run 4)。フェニルアセチレンと 1,3-ブタジエンとの反応では共二量化物の収率は低く, フェニルアセチレンの二量体が主生成物となる。

触媒としては $\text{RuH}_2(\text{PBu}_3)_4$ および $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})-\text{PBu}_3$ が適当である。このうち前者は合成がやや難しく, 原料の $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の品質により収量が大きく変化する等問題点がある。一方 $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$ は最近合成法が確立された上, 加えるホスフィン配位子を自由に選択できるという長所がある。芳香族ホスフィン配位子とする $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ を触媒として末端アセチレンと 1,3-ブタジエンとの反応を行うと, 生成物は劇的に変化しジエンイン 21 のみが得られる。この反応は酸化的共二量化反応であり, 1 分子の水素がブタジエンに移動し, 対応する量のブテンが生成する (15 式)。しかしこの反応は 5 モル % の触媒を用いたとき収率は 34 % であり触媒の

失活が認められた。

本反応の応用例としてテルペン類の合成例を示す。4-メチル-1-ペンチンとソルビン酸メチルとの反応により 22 が 68 % の収率で得られるが, 22 の三重結合をシス水素化することにより, これまで報告されていない 23 が好収率で合成できる。

これらの共二量化反応の機構は D 化アセチレン等を用いて検討され, 0 価 $\rightleftharpoons$ 2 価の触媒サイクルで進行するものと推定された³⁵⁾。

2.6. アセチレンへのカルボン酸の付加反応によるエノールエステルの合成 エノールエステルは有機合成化学において重要な中間体であり、種々の合成法がある。その中でアセチレンへのカルボン酸の付加反応も重要な方法であるが、主として有毒な水銀塩を用いる他、適用できる官能基にも制限があった。著者らはビス(シクロオクタジエニル)ルテニウム(24)—三級ホスフィン—無水マレイン酸系触媒がこの反応に極めて高い活性を示すことを見出した³⁶⁾。代表例を表7に示し、合成例に次に示す。

オクタデカン酸 10 mmol, *t*-ブチルアセチレン 10 mmol, 24 0.1 mmol, トリブチルホスフィン 0.2 mmol, 無水マレイン酸 0.2 mmol, トルエン 5 ml をアルゴン下封管に加え、80°C で4時間攪拌した。反応溶液の減圧蒸留により2,3-ジメチル-1-ブテン-2-イルオクタデカノエートを88%の収率で得た。

本反応ではアセチレンの2位が位置選択的にエステル化され25が主生成物となる。しかし、ホスフィンを加

えない系では位置選択性は逆転し、アセチレンの1位がエステル化されたものが主生成物となる。即ちホスフィンが位置選択性を支配している。酢酸の α 位の水素がアルキル基に置換されたカルボン酸はすべて高い収率で生成物を与える。

α , β -不飽和酸および安息香酸誘導体のときは無水マレイン酸は不要である。この場合はカルボン酸自身が無水マレイン酸の役割、つまり π -酸として作用するものと考えられる。この反応の適用範囲は広く、ケトン、水酸基、アミド基、プロモフェニル基、アミノフェニル基等の官能基を有するカルボン酸にも適用できる。またフェニルアセチレンの場合は $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が触媒として適当である³⁷⁾。

プロパルギル誘導体は対応するエノールエステルを極めて高い位置選択性で生成する³⁸⁾。炭酸プロパルギル27より生成する28は炭酸アリル類であり、これらは辻らにより開発されたパラジウム触媒による炭素求核試薬のアリル化反応の試剤として有用であり容易に29を好収率で合成できる(スキーム6)³⁸⁾。このことはルテニウ

Scheme 6

Table 7 Ruthenium catalyzed addition of carboxylic acids to acetylenes^{a)}.

Run	R' (of R'CO ₂ H)	Acetylene	Catalyst ^{a)}	Temp. (°C)	Time (h)	Product yield (%)	
						$\begin{matrix} \text{O}_2\text{CR}' \\ \\ \text{R}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{O}_2\text{CR}' \\ \\ \text{RHC}=\text{C}-\text{H} \end{matrix}$
1	H-	1-hexyne	A	80	4	49	—
2	CH ₃ -	1-hexyne	B	80	4	99	1
3	<i>t</i> -Bu-	1-hexyne	B	80	4	(69)	7
4	1-Adamantyl-	1-hexyne	B	80	4	91	2
5	<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₅ -	ethyne	B	80	96	77	—
6	CH ₂ =CMe-	1-pentyne	C	80	4	93	4
7	Ph-	1-pentyne	C	80	4	99(75)	0
8	PhC*H(OH)-	1-hexyne	B	80	4	60(ee 94%)	4
9	Et ₂ NH+CO ₂	1-hexyne	D	100	48		62 (E/Z=8/92)
10	Pr-NHCH ₂ C≡CH+CO ₂		E	100	8		80

a) A, Ru (COD)(COT)/PBu₃/Maleic anhydride; B, Ru (Cyclooctadienyl)₂/PBu₃/Maleic anhydride; C, Ru (Cyclooctadienyl)₂/PBu₃; D, Ru (COD)(COT)/PCy₃; E, Ru (COD)(COT)/PPh₃

ムとパラジウム両触媒に特有な接触反応を組み合わせることにより新しい有機合成ルートを開発できることを示している。

上記の反応の応用として、炭酸ガスとアミンとの反応により生じるカルバミン酸のアセチレンへの付加反応が効率良く進行することを見出した³⁹⁾。この反応は Dix-

neuf らが最初に報告した反応であるが⁴⁰⁾、アルキルアセチレンについては収率、立体選択性共に低いものであった。Ru(COD)(COT)-PR₃ を触媒とすると、収率、選択性共に著しく改善され、有機合成法として確立された。N-プロパルギルアミン 30 は炭酸ガスと反応し、環化生成物 31 を与える³⁹⁾。本反応は銅錯体を用いると中程度

の収率で生成物が得られると特許に報告されているが⁴¹⁾、ルテニウム錯体を用いると高い収率で反応が進行する。

3. 白金錯体を用いる新触媒反応

遷移金属触媒が一酸化炭素の活性化に高い触媒能を示すことはよく知られている^{42,43)}。しかし、用いられる触媒としては、Co, Rh, Pd, Ru などの第Ⅷ族ならびに第二遷移系列の金属が中心である。白金錯体触媒については、織方らが、オキシ反応に高い活性を示すことを見出したが^{15a)}、見るべき研究例は少ない。これは、周期律表を下がるほど、炭素-金属の結合エネルギーが大きくなり⁴⁴⁾、白金錯体を触媒として用いた場合、触媒サイクル中の触媒中間体が安定化しすぎるためではないと思われる。著者らは、白金錯体触媒が芳香族ニトロ化合物の還元的 N-カルボニル化反応に高い活性を示すことを見出し、これを用いる種々の変換反応を開発した。

3.1. 芳香族ニトロ化合物の還元的 N-カルボニル化反応

3.1.1. ウレタン合成 有機工業的に重要な芳香族イソシアナートは、現在、対応する芳香族アミンとホスゲン

との反応によって合成されている。しかし、この方法は、猛毒のホスゲンを使用しなければならないこと、また、反応に際して大量の塩化水素が副生することなどから、プロセスの改良が望まれている。著者らは、PtCl₂(PPh₃)₂-SnCl₄-Et₃N なる触媒系が、芳香族ニトロ化合物の還元的 N-カルボニル化反応によるウレタン合成に高活性を示すことを見出した (式 20)^{45,46)}。反応は、

ナイトレンを経てそのカルボニル化により生成するイソシアナートを中間体として進行しているものと考えられる (スキーム 7)。

Scheme 7

3.1.2. 芳香族ニトロ化合物の還元反応 また、この触媒系は、水性ガス転化反応条件下 (一酸化炭素、水) における芳香族ニトロ化合物の還元反応にも高活性を示した (式 21)⁴⁷⁾。反応は、芳香族ニトロ化合物に対して官能

基選択的であり、脂肪族ニトロ化合物、アセチレン類、アルデヒドなどは全く水素化を受けない。この選択性は、芳香族ニトロ化合物からのイソシアナート中間体を考えることにより理解できる⁴⁷⁾。

3.1.3. ニトロ化合物の還元的 *N*-アシル化反応 ニトロ化合物をカルボン酸とともに一酸化炭素加圧下反応させることにより、対応するアミドが得られた(式22)⁴⁸⁾。

反応後、ニトロ化合物に対して3倍モルの二酸化炭素の発生が確認されたことから、ナイトレン中間体の存在が示唆される。生成物のアミドは、ナイトレンのカルボニル化により生成したイソシアナートとカルボン酸との反応により脱炭酸を伴い生成するものと考えられる。カルボン酸の代りにアミンと反応させると尿素誘導体が合成できる(式23)⁴⁹⁾。

以上、これらの反応はすべて、白金錯体触媒存在下、芳香族ニトロ化合物の還元的 *N*-カルボニル化反応により生成したイソシアナート中間体を利用する変換反応と考えることが出来る(スキーム7)。また、白金錯体触媒はアミンのアルキル交換反応^{50a)}、アミンの *N*-アリル化、*N*-アルキル化反応^{50b)}、さらには、アセチレンのカルボニル化反応⁵¹⁾にも高い活性を示した。

3.2. アルキルヨウ化物のカルボニル化反応 ハロゲン化合物のカルボニル化反応に関する研究は、Pd 触媒を中心として非常に多くの研究が行われている^{52,53)}。しかし、一般に σ -アルキル遷移金属錯体は速度論的に不安定であり β -水素脱離などにより分解しやすい⁵⁴⁾。このため、カルボニル化反応に用いられるハロゲン化合物も β -水素を有しないアリール、アリル、ベンジルならびにビニル等のものに限られ、有機合成上の大きな制約があった。著者らは、白金 σ -アルキル錯体が Pd などの他の遷移金属錯体に比べその安定性の高いことから、白金錯体触媒を用いるアルキルヨウ化物のカルボニル化反応を試みた。

$\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ を触媒に用いることにより、 β -水素を有するアルキルヨウ化物も容易にカルボニル化を受け、表8に示すようにメタノール中ではエステル(式24)が、水素を用いるとアルデヒド(式25)がよい収率で得られ

Table 8 Platinum catalyzed carbonylation of organic iodides.

Substrate	Conditions ^{a)}	Product	Yield (%) ^{b)}
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ I	CO/H ₂	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ CHO	86
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ I	CO/H ₂	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ CHO	61
Ph(CH ₂) ₂ I	CO/H ₂	Ph(CH ₂) ₂ CHO	53
cyclo-C ₆ H ₁₁ I	CO/H ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁ CHO	78
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ CH(Me)I	CO/H ₂	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ CH(Me)CHO	51
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ I	CO/MeOH	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ COOMe	79
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ I	CO/MeOH ^{c)}	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ COOMe	68
PhI	CO/MeOH	PhCOOMe	57
(<i>Z</i>)-EtCH=CHC ₂ H ₄ I	CO/MeOH	EtCH=CHC ₂ H ₄ COOMe ^{d)}	66
cyclo-C ₆ H ₁₁ I	CO/MeOH	cyclo-C ₆ H ₁₁ COOMe	(74) ^{e)}
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ CH(Me)I	CO/MeOH	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ CH(Me)COOMe	(76) ^{e)}

a) CO/H₂: Iodide (10 mmol), $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.5 mmol), K₂CO₃ (12 mmol), dioxane (15 ml), CO (50 kgcm⁻²) and H₂ (50 kgcm⁻²) at 120°C for 9 h. CO/MeOH: Iodide (10 mmol), $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.5 mmol), K₂CO₃ (6 mmol), MeOH (60 mmol), dioxane (15 ml), CO (70 kgcm⁻²) at 120°C for 9 h. b) By GLC. c) MeOH (120 mmol). d) (*Z*): (*E*)=4:1. e) Isolated yields.

Table 9 Platinum complex-catalyzed photocarbonylation of alkyl iodides^{a)}

Alkyl iodide	Product	Yield (%)
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{I}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CO}_2\text{Me}$	67
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{I}$	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}_2\text{Me}$	76
$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{I}$	$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{CO}_2\text{Me}$	84
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{I}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Me}$	46
$(\text{CH}_3)_3\text{CI}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2\text{Me}$	63

a) Catal. Pt (CO)₂(PPh₃)₂ (0.25 mmol), alkyl iodide (5 mmol), MeOH (30 mmol), K₂CO₃ (3 mmol), CO (1 atm), THF (7.5 ml), 200 W high pressure Hg lamp, rt, 10 h.

た¹⁶⁾。反応はβ-水素脱離することなく進行し、ヨウ素がアルコキシカルボニル基あるいはホルミル基で置換されたものが生成する。他の異性体は得られなかった。また、第二アルキルヨウ化物からも良好な収率で生成物が得られた。

3.3. アルキルヨウ化物の光カルボニル化反応 前節で述べたカルボニル化反応は、表8に示したように、反応温度 120°C、一酸化炭素加圧 50 気圧程度の反応条件が必要であった。著者らは、同様の反応を紫外線照射下行うと、常温、一酸化炭素常圧下の非常に温和な反応条件下でカルボニル化反応が進行することを見出した(式26, 表9⁵⁵⁾)。これにより、第三アルキルヨウ化物のカルボニル化反応も可能となった。

4. おわりに

以上述べてきたようにルテニウムならびに白金錯体触媒の化学はこれらの金属種の特徴を示しつつ発展している。即ちルテニウムでは水素移動を伴う官能基の変換や炭素-炭素または炭素-ヘテロ原子結合生成反応が効率良く進行し、白金ではアルキル-白金錯体がβ-水素脱離を起さず接触反応が進行するところに極立った特色がある。この分野では最近になって多数の研究者によってホットな研究が行われるようになってきており、パラジウムの化学に匹敵する多様な触媒化学の発展が期待される。これらの研究の一部は文部省科学研究費の助成を受けて行った。ここに記して謝意を表します。

(昭和63年1月8受理)

文 献

- 1a) J.P. Collman, L.S. Hegeudus, J.R. Norton, R.G. Finke "Principle and Applications of Organotransition

Metal Chemistry", p.100 (1987), University Science Books

- b) 大塚齊之助, 中村晃, 山崎博史, 錯体触媒化学の進歩, (1986) 化学同人
 2) G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, "Comprehensive Organometallic Chemistry" (1982) Pergamon, Oxford
 3) H. Gopal, T. Adams, R.M. Moriarty, *Tetrahedron*, **28**, 4259 (1972)
 4) H. Imai, T. Nishiguchi, K. Fukuzumi, *Chem. Lett.*, **1975**, 807; Y. Sasson, J. Blum, *J. Org. Chem.*, **40**, 1887 (1975)
 5) H. Hashimoto, T. Nikaido, Y. Nagai, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 899
 6) Ref. 2), Vol. II, pp.117-121
 7) B. Cornis, "New Syntheses with Carbon Monoxide" (J. Falbe ed) p.1 (1980) Springer
 8) H. Takaya, T. Ohta, N. Sano, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, S. Inoue, I. Kasahara, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1596 (1987); Y. Ishii, T. Ikariya, M. Saburi, S. Yoshikawa, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 365 (1986)
 9) R.B. Wilson, R.M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 361 (1985)
 10a) Y. Tsuji, K.T. Huh, Y. Ohsugi, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.*, **50**, 1365 (1985)
 b) S. Murahashi, T. Naota, K. Ito, W. Maeda, H. Taki, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 5327 (1981); *J. Org. Chem.*, **53**, 4319 (1987) and references cited therein
 c) H. Tomioka, K. Takai, K. Ohshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 1605 (1981)
 11) M. Suzuki, R. Noyori, N. Hamanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2024 (1982)
 12) S. Murahashi, T. Naota, E. Saito, *ibid.*, **108**, 7846 (1986)
 13) M. Hidai, A. Fukuoka, Y. Koyasu, Y. Uchida, *J. Mol. Cat.*, **35**, 29 (1986); A. Bau, S. Bhaduri, H. Khwaja, *J. Organomet. Chem.*, **319**, C28 (1987)
 14) M. Tanaka, Y. Kiso, K. Saeki, *J. Organomet. Chem.*, **329**, 99 (1987) and references cited therein
 15a) T. Hayashi, Y. Kawabata, T. Isoyama, I. Ogata,

- Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 3438 (1981)
- b) G. Parrinello, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7122 (1987)
- 16) R. Takeuchi, Y. Tsuji, Y. Watanabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 351
- 17) Y. Watanabe, Y. Tsuji, Y. Ohsugi, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 2667 (1981)
- 18) Y. Tsuji, T. Ohta, T. Ido, H. Minbu, Y. Watanabe, *J. Organomet. Chem.*, **270**, 333 (1984)
- 19) Y. Watanabe, Y. Tsuji, H. Ige, Y. Ohsugi, T. Ohta, *J. Org. Chem.*, **49**, 3359 (1984)
- 20) Y. Watanabe, T. Ohta, Y. Tsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2647 (1983)
- 21) S. Murahashi, K. Kondo, T. Hakata, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 229 (1982)
- 22) Y. Tsuji, Y. Yokoyama, K.T. Huh, Y. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3456 (1987)
- 23) Y. Tsuji, H. Nishimura, K.T. Huh, Y. Watanabe, *J. Organomet. Chem.*, **286**, C44 (1985)
- 24) Y. Tsuji, K.T. Huh, Y. Watanabe, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 377 (1986)
- 25) Y. Tsuji, K.T. Huh, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.*, **52**, 1673 (1987)
- 26) Y. Watanabe, Y. Tsuji, Y. Ohsugi, J. Shida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2452 (1983)
- 27) Y. Watanabe, Y. Tsuji, J. Shida, *ibid.*, **57**, 435 (1984)
- 28) Y. Tsuji, K.T. Huh, Y. Yokoyama, Y. Watanabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1575
- 29) Y. Tsuji, T. Ohsumi, T. Kondo, Y. Watanabe, *J. Organomet. Chem.*, **309**, 333 (1986)
- 30) Y. Tsuji, S. Yoshii, T. Ohsumi, T. Kondo, Y. Watanabe, *ibid.*, **331**, 379 (1987)
- 31) T. Kondo, Y. Tsuji, Y. Watanabe, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 6229 (1987)
- 32) T. Mitsudo, K. Kokuryo, Y. Takegami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 772; T. Mitsudo, K. Kokuryo, T. Shinsugi, Y. Nakagawa, Y. Watanabe, Y. Takegami, *J. Org. Chem.*, **44**, 4492 (1979)
- 33) For a review, T. Mitsudo, Y. Hori, Y. Watanabe, *J. Organomet. Chem.*, **334**, 157 (1987)
- 34) R.N. Warrener, I.G. Pitt, D.N. Butter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 1340
- 35) T. Mitsudo, Y. Nakagawa, Y. Watanabe, H. Watanabe, K. Misawa, Y. Watanabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 496; T. Mitsudo, Y. Nakagawa, K. Watanabe, Y. Hori, H. Misawa, H. Watanabe, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.*, **50**, 565 (1985); T. Mitsudo, Y. Hori, Y. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3201 (1986)
- 36) T. Mitsudo, Y. Hori, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.*, **50**, 1566 (1985); T. Mitsudo, Y. Hori, Y. Yamakawa, Y. Watanabe, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 2125 (1986); T. Mitsudo, Y. Hori, Y. Yamakawa, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.*, **52**, 2230 (1987)
- 37) C. Ruppin, P.H. Dixneuf, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 6323 (1986)
- 38) Y. Hori, T. Mitsudo, Y. Watanabe, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 5389 (1986); *J. Organomet. Chem.*, **321**, 397 (1987)
- 39) T. Mitsudo, Y. Hori, Y. Yamakawa, Y. Watanabe, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4417 (1987)
- 40) Y. Sasaki, P.H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 790; R. Mahe, P.H. Dixneuf, S. Lecolier, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 6333 (1986); Y. Sasaki, P.H. Dixneuf, *J. Org. Chem.*, **52**, 314 (1987)
- 41) P. Dimroth, H. Pasedach, *Ger. P.*, **1,164,411**; *Chem. Abs.*, **60**, 14510 d (1964)
- 42) 渡部良久, 辻康之, *化学*, **40**, 148 (1985)
- 43) P.C. Ford, Ed. "Catalytic Activation of Carbon Monoxide" (1981) ACS symposium Series 152, Am. Chem. Soc.
- 44) Ref. 1a) p.100.
- 45) Y. Watanabe, Y. Tsuji, R. Takeuchi, N. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3343 (1983)
- 46) Y. Watanabe, Y. Tsuji, R. Takeuchi, *ibid.*, **57**, 3011 (1984)
- 47) Y. Watanabe, Y. Tsuji, T. Ohsumi, R. Takeuchi, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 4121 (1983); *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2867 (1984)
- 48) Y. Watanabe, Y. Tsuji, T. Kondo, R. Takeuchi, *J. Org. Chem.*, **49**, 4451 (1984)
- 49) Y. Tsuji, R. Takeuchi, Y. Watanabe, *J. Organomet. Chem.*, **290**, 249 (1985)
- 50a) Y. Tsuji, J. Shida, R. Takeuchi, Y. Watanabe, *Chem. Lett.*, **1984**, 889
- b) Y. Tsuji, R. Takeuchi, H. Ogawa, Y. Watanabe, *ibid.*, **1986**, 293
- 51) Y. Tsuji, T. Kondo, Y. Watanabe, *J. Mol. Catal.*, **40**, 295 (1987)
- 52) J.K. Stille, P.K. Wong, *J. Org. Chem.*, **40**, 532 (1975)
- 53) A. Schoenberg, R.F. Heck, *ibid.*, **39**, 3327 (1974)
- 54) A. Yamamoto "Organotransition Metal Chemistry" chap.3 (1986), Willey-Interscience.
- 55) T. Kondo, Y. Tsuji, Y. Watanabe, *Tetrahedron Lett.*, in press.