N-フェニル-2-(ジ-*t*-ブチルホスフィノ)ピロール(CataCXium®PtB)

杉 清明*

N-phenyl-2-(di-*t*-butylphosphino)pyrrole

Kiyooki Sugi*

Buchwald-Hartwig アミネーション反応¹⁾は、アミン化合物とハロベンゼン等の化合物から、アニリン骨格を持つ窒素原子が導入された鍵中間化合物の合成方法として注目されている。

近年デグサ触媒部では、「C-X カップリング反応用、均一系錯体触媒：CataCXium®」の開発に重点をおき、十種類以上のリガンド群の権利化に至っている。本稿では、トリアルキルホスフィンリガンド(配位子)の1つのアルキル基に、様々な*N*-置換-ヘテロアリルを有する「CataCXium® P」リガンド(配位子)群からなるパラジウム錯体が、Buchwald-Hartwig アミネーション反応²⁾および Suzuki カップリング反応³⁾に特に有用であることを見出し、ここに多様なリガンド(配位子)が合成できる調製方法、および、Buchwald-Hartwig アミネーション反応における性能について解説する。

1. 製法

CataCXium® PtB (*N*-phenyl-2-(di-*t*-butylphosphino)pyrrole)

図1に示すように、*N*-置換-ヘテロアリル化合物(既知化合物)をブチルリチウムおよび*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)で処理した後に、種々のジアルキルクロロホスフィン化合物(既知化合物)と反応させることで、選択的に*N*-アリル化合物のα位と結合したトリアルキルホスフィンリガンド類が調製できる(図1)。ジ-*t*-ブチルクロロホスフィンと*N*-フェニルピロールからは、CataCXium® PtB(*N*-phenyl-2-(di-*t*-butylphosphino)pyrrole)、また、ジ-*t*-ブチルクロロホスフィンと*N*-フェニルインドールからは、CataCXium® PIntB(*N*-phenyl-2-(di-*t*-butylphosphino)

indole)が、同様に、ジ-*t*-シクロヘキシルクロロホスフィンと*N*-フェニルインドールから、CataCXium® PInCy(*N*-phenyl-2-(di-*t*-cyclohexylphosphino)indole)が各々合成できる(図2)。

Fig. 1 CataCXium PtB リガンド群の合成方法

Fig. 2 CataCXium PtB およびその類似リガンドの調製

2. 性質

外観：白黄色，粉末
分子式：C₁₈H₂₆NP
融点：92 °C
その他：Air sensitive

3. 暫定規格

外観：白黄色，粉末
純度：>90%

* デグサ ジャパン株式会社

* Degussa Japan Co., Ltd.

4. 用途

CataCXium® PtB は、パラジウム塩共存下に、Buchwald-Hartwig アミネーション反応³⁾ および Suzuki カップリング反応²⁾ にて触媒として作用し、高い反応性を示す。

4.1 Buchwald-Hartwig アミネーション反応例

表 1 では、トルエン溶媒に、0.5 mol% の酢酸パラジウム、1 mol% の種々のトリアルキルホスフィンリガンド、および *t*-ブトキシナトリウムを混合し、120 °C にてクロロベンゼンとアニリンのモデルカップリング反応を行った結果を示した。この結果では、CataCXium® PtB が、従来から報告されている Buchwald 型錯体触媒と、おおむね同等の結果が得られることを見出した。

表 2 では、脂肪族アミン化合物を含む種々のアミン化合物と芳香族クロロ化合物を適用した結果を示した。この結果では、CataCXium® P シリーズの PIntB または、PInCy などに可変したリガンドを用いると、脂肪族アミンを含む様々な基質に対して、高い収率を与える。このことは、有用なリガンド種が、適用する基質によって変化していることを示唆している。

5. 取り扱い上の注意

空気(酸素)、湿気、火気、熱源および直射日光を避け、密封して冷暗所で保管する。

取り扱いの際には、保護めがね、保護手袋を着用し、窒素雰囲気下にて取り扱う。

万一、引火した場合は、粉末消火剤、二酸化炭素を用いて消火する。

Table 1 Pd 錯体触媒を用いた Buchwald-Hartwig アミネーション反応結果

Ligand	Conv. (%)	Yield (%)	TON
tri- <i>t</i> -butylphosphine	99	92	184
butyl di-1-adamantylphosphine (CataCXium A)	96	85	170
CataCXium PInCy	13	9	18
CataCXium PIntB	100	95	190
CataCXium PtB	100	95	190

Table 2 CataCXium P の Buchwald-Hartwig アミネーション反応への適用例

alkylchloride (1)	+ amine (2)	0.5 mol% Pd(OAc) ₂ 1 mol% Ligand, NaOtBu toluene 120°C	amine (3)	Conv. (%)	Yield (%)
				100	95
				100	60
				100	99
				100	99

6. 識別名番号

CAS Reg. No. 672937-61-0

問い合わせ先:

デグサジャパン(株)触媒部 杉 清明

Tel. [REDACTED], Fax [REDACTED]

e-mail: [REDACTED]

文献

- Reviews: J. F. Hartwig "Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis" Wiley-Interscience, New York, 2002, p 1051
- A. Zapf, R. Jackstell, F. Rataboul, T. Riermeier, A. Monsees, C. Fuhrmann, N. Shaikh, U. Dingerdissen, M. Beller, *Chem. Commun.* 2004, 38
- F. Rataboul, A. Zapf, R. Jackstell, S. Harkal, T. Riermeier, A. Monsees, U. Dingerdissen, M. Beller, *Eur. J.*, [投稿中]

(2004 年 9 月 21 日受理)

PROFILE

杉 清明 デグサ ジャパン(株)触媒部
マーケティングマネジャー
〔経歴〕1991 年(米)University of Notre
Dame Chemistry and Biochemistry Dept.
Ph. D. in Organic Chemistry 修了。1998 年
デグサジャパン(株)入社。触媒部技術サー
ビスに従事。2004 年 7 月よりデグサ不均一系
触媒のマーケティングを担当する。〔専門〕
有機合成、触媒科学。〔連絡先〕e-mail:
[REDACTED]