

学位論文題名

アレーンクロムトリカルボニル錯体の
特性を利用した新反応の開発

学位論文内容の要旨

1. はじめに

我々の研究室では既に、naphthalene·Cr(CO)₃[NP·Cr(CO)₃] 錯体を触媒として用いた部分共役トリエンの異性化反応が、U字型-η⁵-ペンタジエニルヒドリドクロム錯体を経て、位置及び立体特異的に進行し共役トリエンを与える事を見い出している。

本異性化反応の機構は、U字型に完全に固定されたη⁵-クロム錯体の生成が鍵となり(3Z)-1,3-ペンタジエン誘導体の5位の水素が1位に移動することにより異性化が位置及び立体特異的に進行する。本異性化反応は平衡反応であるので、この平衡を生成物側に偏らせる必要がある。先述の部分共役トリエンの場合は孤立した炭素-炭素二重結合がその役割を果していた訳である。

そこで著者は本異性化反応の新展開として、(3Z)-1,3-ペンタジエン誘導体の5位に置換基として酸素あるいは窒素を有するシリルオキシ基、N-カーバメイト基を持つ基質について検討を行った。又、置換基がアセトキシ基の場合にはアセトキシ基が酸化的付加したη⁵-クロム錯体を生成するという事を見出し、このη⁵-クロム錯体の反応性についても検討を加えた。

2. arene·Cr(CO)₃を用いる触媒的異性化反応

i) シリルジエノールエーテルの立体特異的合成法の確立

シリルジエノールエーテルはDiels-Alder反応などの原料として有機合成に於いて広範に使用されている。しかしながら一般にその立体化学を制御した合成は困難であり、中でも(1E,3Z)-1-シリルオキシ-1,3-ペンタジエンの様なタイプのシリルジエノールエーテルの合成は特に困難を極めていた。そこでNP·Cr(CO)₃錯体による異性化反応の知見

に基づき、容易に原料の合成が可能な(2 \underline{Z} ,4 \underline{E})-1-シリルオキシ-2,4-ペンタジエン誘導体から(1 \underline{E} ,3 \underline{Z})-1-シリルオキシ-1,3-ペンタジエン誘導体を立体特異的に合成出来るのではないかと考え検討を行った。実際(2 \underline{Z} ,4 \underline{E})-1-シリルオキシ-2,4-ペンタジエンに対し20mol%のNP·Cr(CO)₃錯体を用い、アセトン中、室温にて4時間攪拌したところ97%という高収率で目的とする(1 \underline{E} ,3 \underline{Z})-1-シリルオキシ-1,3-ペンタジエンをそのオレフィンの立体化学を \underline{E} 、 \underline{Z} に完全に制御して得ることが出来た。基質となる(2 \underline{Z} ,4 \underline{E})-1-シリルオキシ-2,4-ペンタジエン誘導体はシリルオキシアセトアルデヒドと種々のホスホニウム塩とのWittig反応によっても得る事が出来る。この場合少量の2 \underline{E} 体を含む事が予想されるが、本異性化反応は2 \underline{Z} 体のみが反応し2 \underline{E} 体は全く反応しないと考えられるため、 \underline{E} 、 \underline{Z} を分離する事なく反応を試みた。いずれの場合も反応は速やかに進行し、生成したシリルジエノールエーテルと原料の2 \underline{E} 体は極性が大きく異なるためシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより容易に分離する事が可能であった。それ故目的とするシリルジエノールエーテルを高収率で得ることが出来、原料の2 \underline{E} 体を回収する事が出来た。又NP·Cr(CO)₃錯体で異性化反応が進行しないときは、熱安定性のより高いmethyl benzoate·Cr(CO)₃ [MBZ·Cr(CO)₃]錯体を用い、ヘキサン-T H Fの混合溶媒を用いる事により良い結果が得られた。

本反応における生成物はDiels-Alder反応におけるジエンとして用いることが出来る。実際にN-フェニルマレイミドと触媒量の炭酸カリウム存在下反応を行ったところ目的とするエンド付加したDiels-Alder反応体を70%の収率で得ることが出来た。又分子内Diels-Alder反応では、79%の収率でシス-ヒドリندان誘導体を合成することが出来た。

ii) ジエナミン類の立体特異的合成法の確立

ジエナミンはDiels-Alder反応の原料として、特にアルカロイド合成に於いて重要な合成原料となり得る。その合成法は数多く報告されているが、立体化学を完全に制御した合成法は殆ど知られていない。そこで演者はNP·Cr(CO)₃錯体による異性化反応を機軸とし、tert-ブチル N-((1 \underline{E} ,3 \underline{Z})-1,3-ペンタジエニル)カーバメートの様なジエナミン類を立体特異的に合成出来るのではないかと考え種々検討を加えた。

種々の *tert*-ブチル N-((2*Z*,4*E*)-2,4-ペンタジエニル) カーバメート
を20mol%のNP·Cr(CO)₃錯体と共に、アセトン中、室温で攪拌したと
ころいずれの場合も目的とする立体化学を有するジエナミン類を高収
率で合成することが出来た。

次に異性化反応によって合成したジエナミン類を用いた分子内
Diels-Alder反応について検討を行ったところ、目的とするシス-オ
クタヒドロキノリン誘導体を79%の収率で得る事が出来た。

3. arene·Cr(CO)₃錯体を用いる炭素-炭素結合生成反応

(2*Z*,4*E*)-1-アセトキシ-2,4-ペンタジエン誘導体の異性化反応を検
討すべくアセトン中NP·Cr(CO)₃と共に加熱したところ少量のアセトン
とのカップリング体が得られた。本結果はジエンアセテートとNP·Cr
(CO)₃から求核的なU字型-η⁵-ペンタジエニルアセトキシクロム錯体
が生成し、カップリング体を与えたものと思われる。この様な事実は
現在までに全く報告されておらず、著者はこのη⁵-クロム錯体の反
応性に興味を持ち検討を行った。

まず求核剤としてアルデヒドとの反応を試みた。反応はより高温で
ある方が収率がよく、そのため錯体としてはMBZ·Cr(CO)₃を用い、生
成物の分解を防ぐため炭酸カリウム存在下反応を行い63%の収率で目
的物を得る事が出来た。

又本カップリング系中にZnCl₂を添加する事により、位置選択性が
変化する事を見い出した。これは恐らくZnCl₂を添加した場合ジエニ
ル亜鉛錯体を經由しているものと思われる。更に本反応を分子内反応
に適用したところ、双環性化合物が収率良く得られた。

4. まとめ

Ar·Cr(CO)₃を触媒とした異性化反応を用いる事により従来法では合
成が困難とされていたタイプのシリルジエノールエーテル、及びジエ
ナミン誘導体の立体特異的合成法を開発することに成功した。更にこ
れらの化合物合成的有用性を示すべくDiels-Alder反応を行った。又
Ar·Cr(CO)₃とジエンアセテートから求核的なη⁵-クロム錯体が生成
する事を見い出し、本錯体を用いた新しい炭素-炭素結合形成反応を
開発した。塩化亜鉛が本反応の反応性に影響を及ぼすことも見い出し
た。更に分子内反応に適用する事により双環性化合物を合成した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 林 民 生
副 査 教 授 柴 崎 正 勝
副 査 助 教 授 森 美 和 子
副 査 助 教 授 小 澤 文 幸

学 位 論 文 題 名

アレーンクロムトリカルボニル錯体の
特性を利用した新反応の開発

1. はじめに

我々の研究室では既に、naphthalene·Cr(CO)₃ [NP·Cr(CO)₃] 錯体を触媒として用いた部分共役トリエンの異性化反応が、U字型- η^5 -ペンタジェニルヒドリドクロム錯体を経て、位置及び立体特異的に進行し共役トリエンを与える事を見い出している。

本異性化反応の機構は、U字型に完全に固定された η^5 -クロム錯体の生成が鍵となり(3Z)-1,3-ペンタジェン誘導体の5位の水素が1位に移動することにより異性化が位置及び立体特異的に進行する。本異性化反応は平衡反応であるので、この平衡を生成物側に偏らせる必要がある。先述の部分共役トリエンの場合は孤立した炭素-炭素二重結合がその役割を果していた訳である。

そこで著者は本異性化反応の新展開として、(3Z)-1,3-ペンタジェン誘導体の5位に置換基として酸素あるいは窒素有するシリルオキシ基、N-カーバメイト基を持つ基質について検討を行った。又、置換基がアセトキシ基の場合にはアセトキシ基が酸化的付加した η^5 -クロム錯体を生成するという事を見い出し、この η^5 -クロム錯体の反応性についても検討を加えた。

2. arene·Cr(CO)₃を用いる触媒的異性化反応

i) シリルジエノールエーテルの立体特異的合成法の確立

シリルジエノールエーテルはDiels-Alder反応などの原料として有機合成に於いて広範に使用されている。しかしながら一般にその立体化学を制御した合成は困難であり、中でも(1E,3Z)-1-シリルオキシ-1,3-ペンタジエンの様なタイプのシリルジエノールエーテルの合成は特に困難を極めていた。そこでNP·Cr(CO)₃錯体による異性化反応の知見に基づき、容易に原料の合成が可能な(2Z,4E)-1-シリルオキシ-2,4-ペンタジエン誘導体から(1E,3Z)-1-シリルオキシ-1,3-ペンタジエン誘導体を立体特異的に合成出来るのではないかと考え検討を行った。実際(2Z,4E)-1-シリルオキシ-2,4-ペンタジエンに対し20mol%のNP·Cr(CO)₃錯体を用い、アセトン中、室温にて4時間攪拌したところ97%という高収率で目的とする(1E,3Z)-1-シリルオキシ-1,3-ペンタジエンをそのオレフィンの立体化学をE、Zに完全に制御して得ることが出来た。基質となる(2Z,4E)-1-シリルオキシ-2,4-ペンタジエン誘導体はシリルオキシアセトアルデヒドと種々のホスホニウム塩とのWittig反応によっても得る事が出来る。この場合少量の2E体を含む事が予想されるが、本異性化反応は2Z体のみが反応し2E体は全く反応しないと考えられるため、E、Zを分離する事なく反応を試みた。いずれの場合も反応は速やかに進行し、生成したシリルジエノールエーテルと原料の2E体は極性が大きく異なるためシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより容易に分離する事が可能であった。それ故目的とするシリルジエノールエーテルを高収率で得ることが出来、原料の2E体を回収する事が出来た。又NP·Cr(CO)₃錯体で異性化反応が進行しないときは、熱安定性のより高いmethyl benzoate·Cr(CO)₃[MBZ·Cr(CO)₃]錯体を用い、ヘキサン-THFの混合溶媒を用いる事により良い結果が得られた。

本反応における生成物はDiels-Alder反応におけるジエンとして用いることが出来る。実際にN-フェニルマレイミドと触媒量の炭酸カリウム存在下反応を行ったところ目的とするエンド付加したDiels-Alder反応体を70%の収率で得ることが出来た。又分子内Diels-Alder反応では、79%の収率でシス-ヒドリندان誘導体を合成することが出来た。

ii) ジエナミン類の立体特異的合成法の確立

ジエナミンはDiels-Alder反応の原料として、特にアルカロイド合成に於いて重要な合成原料となり得る。その合成法は数多く報告されているが、立体化学を完全に制御した合成法は殆ど知られていない。そこで演者はNP·Cr(CO)₃錯体による異性化反応を機軸とし、tert-ブチル N-((1E,3Z)-1,3-ペンタジエニル)カーバメートの様なジエナミン類を立体特異的に合成出来るのではないかと考え種々検討を加えた。種々のtert-ブチル N-((2Z,4E)-2,4-ペンタジエニル)カーバメートを20mol%のNP·Cr(CO)₃錯体と共に、アセトン中、室温で攪拌したところいずれの場合も目的とする立体化学を有するジエナミン類を高収率で合成することが出来た。

次に異性化反応によって合成したジエナミン類を用いた分子内Diels-Alder反応について検討を行ったところ、目的とするシス-オクタヒドロキノリン誘導体を79%の収率で得る事が出来た。

3. arene·Cr(CO)₃錯体を用いる炭素-炭素結合生成反応

(2Z,4E)-1-アセトキシ-2,4-ペンタジエン誘導体の異性化反応を検討すべくアセトン中NP·Cr(CO)₃と共に加熱したところ少量のアセトンとのカップリング体を得られた。本結果はジエンアセテートとNP·Cr(CO)₃から求核的なU字型-η⁵-ペンタジエニルアセトキシクロム錯体が生成し、カップリング体を与えたものと思われる。この様な事実は現在までに全く報告されておらず、著者はこのη⁵-クロム錯体の反応性に興味を持ち検討を行った。

まず求核剤としてアルデヒドとの反応を試みた。反応はより高温である方が収率がよく、そのため錯体としてはMBZ·Cr(CO)₃を用い、生成物の分解を防ぐため炭酸カリウム存在下反応を行い63%の収率で目的物を得る事が出来た。

又本カップリング系中にZnCl₂を添加する事により、位置選択性が変化する事を見出した。これは恐らくZnCl₂を添加した場合ジエニル亜鉛錯体を經由しているものと思われる。更に本反応を分子内反応に適用したところ、双環性化合物が収率良く得られた

4. まとめ

Ar·Cr(CO)₃を触媒とした異性化反応を用いる事により従来法では合成が困難とされていたタイプのシリルジエノールエーテル、及びジエ

ナミン誘導体の立体特異的合成法を開発することに成功した。更にこれらの化合物合成的有用性を示すべくDiels-Alder反応を行った。又 $\text{Ar}\cdot\text{Cr}(\text{CO})_3$ とジエンアセテートから求核的な η^5 -クロム錯体が生成する事を見出し、本錯体を用いた新しい炭素-炭素結合形成反応を開発した。塩化亜鉛が本反応の反応性に影響を及ぼすことも見出した。更に分子内反応に適用する事により双環性化合物を合成した。