

# 超高压法によるアリル錫を用いたアルデヒドの アリル化反応—第二報

## Allylation of Aldehyde with Allylstannanes under High Pressure Conditions : Part II

板谷 奈美\*・野上 勉\*\*・長南 幸安\*\*

Nami ITAYA\*, Tsutomu NOGAMI\*\* and Yukiyasu CHOUNAN\*\*

### 論文要旨

前回、我々は超高压反応を用いることで、室温、中性という温和な条件におけるアルデヒドのアリル化を報告した。今回、反応剤として用いるアリルスズをモノアリルスズ、ジアリルスズ、トリアリルスズ、テトラアリルスズと順次交換した場合について、反応性の違いを詳細に述べた。その結果、アリル基の数が増えるにつれて反応性の向上があることを見出すことができた。また、超高压におけるアリル化の反応機構について考察した。

キーワード：超高压法，アリル化反応，アリル錫

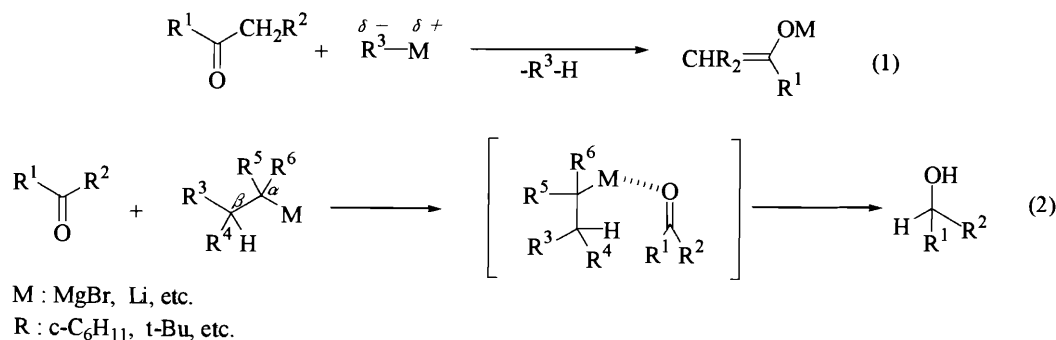
### 1. 序論

超高压を有機合成に利用する長所としては、反応系が中性であるという点である。従来用いられてきた求核剤はリチオ化合物やグリニャール試薬などであるが、これらは強塩基性であり、しばしばエノール化や還元反応などの副反応生成物が得られる欠点がある<sup>1)</sup>。

これはグリニャール試薬などの有機金属化合物が強塩基であるために、 $\alpha$ 位のプロトンを持つケトンの場合、脱プロトン化が起これエノール生成物が得られる場合がある。更には、嵩高い有機金属化合物の場合求核剤からヒドリドが生成し、そ

の結果副生成物としてケトンの還元生成物が得られる<sup>2)</sup>。しかしながら、超高压法を用いることで反応系内を中性条件下で行うことができるために、副反応が起きず目的の生成物のみが得られる。我々は、超高压法を用いることでベンズアルデヒドをアリルスズにより室温、中性という温和な条件下で収率良くアリル化するのに成功したことを報告した。

今回我々は、ベンズアルデヒドを基質とし、アリルスズを種々変更した超高压反応についての詳細を報告する。



\* 弘前大学教育学部自然科学科

Department of Natural Science, Faculty of Education, Hirosaki University

\*\* 弘前大学大学院教育学研究科自然科学科

Department of Natural Science, Graduate School of Education, Hirosaki University

## 2. 結果と考察

基質にはベンズアルデヒドを用いて、モノアリルスズ、ジアリスズ、トリアリスズ、テトラアリスズと種々のアリルスズ化合物を用いて1.0 GPa条件下、基質に対してアリルスズ1当量とし、室温で48時間反応を行った(表1)。モノアリルスズでは反応は進行しなかったが(entry 1)、ジアリスズ、トリアリスズとスズ上のアリル基の数が増加するにつれて収率は44%、53%と向上

し(entry 2, 3)、テトラアリスズの場合ではほぼ定量的に反応は進行した(entry 4)。また、相関係数( $R^2$ ) = 0.9467であり、1に近い値を示した(図1)。これは、アリル基(置換基)の数と収率(反応性)との間に比例関係があることを示している。また、傾き(比例定数)は30.9であり、これはアリル基の数による反応性の向上を表している。

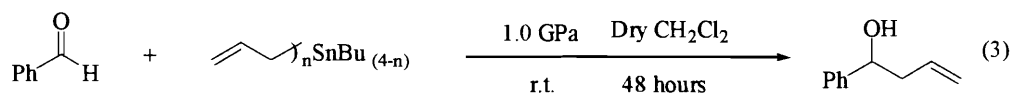
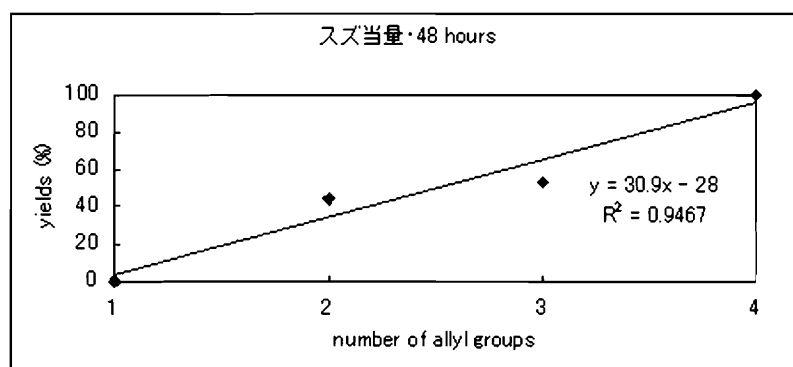


表1. Allylation of Benzaldehyde with Allylstannanes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  under 1.0 GPa

entry	n	yield (%)
1	1	no allylation
2	2	44
3	3	53
4	4	quant

図1. Allylation of Benzaldehyde with Allylstannanes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  under 1.0 GPa



また、同条件で72時間反応を行った(表2)。この場合も48時間と同様、モノアリルスズでは反応は進行しなかったが(entry 1)、ジアリスズ、トリアリスズとスズ上のアリル基の数が増加するにつれて収率は54%、96%と向上し(entry 2, 3)、テトラアリスズの場合ではほぼ定量的に反応は進行した(entry 4)。相関係数( $R^2$ ) = 0.9948であ

り、これも1に近い値を示した(図2)。また、傾き(比例定数)は48であり、48時間反応の場合と比較すると、傾きが大きい。これは傾きが大きい程反応性の向上が大きいことを示すので、この場合48時間反応に比べて72時間反応の方が向上性が高いことを表している。

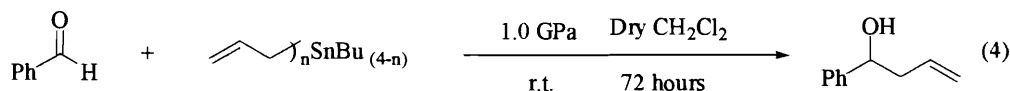
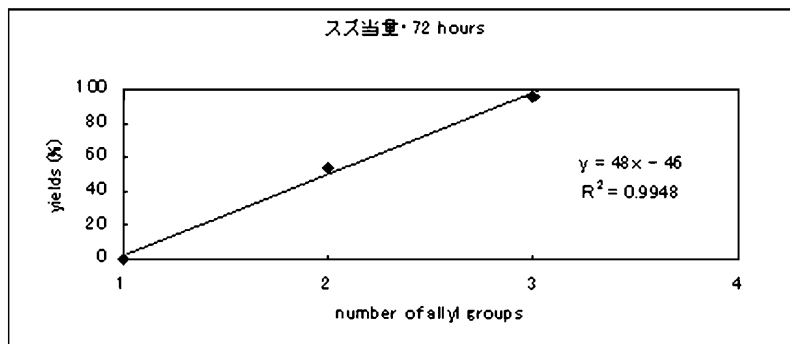


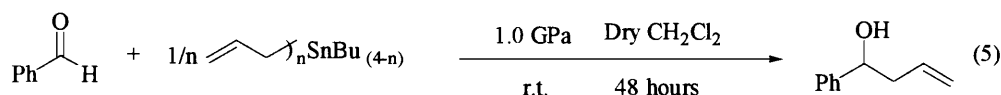
表2. Allylation of Benzaldehyde with Allylstannanes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  under 1.0 GPa

entry	n	yield (%)
1	1	no allylation
2	2	54
3	3	96
4	4	quant

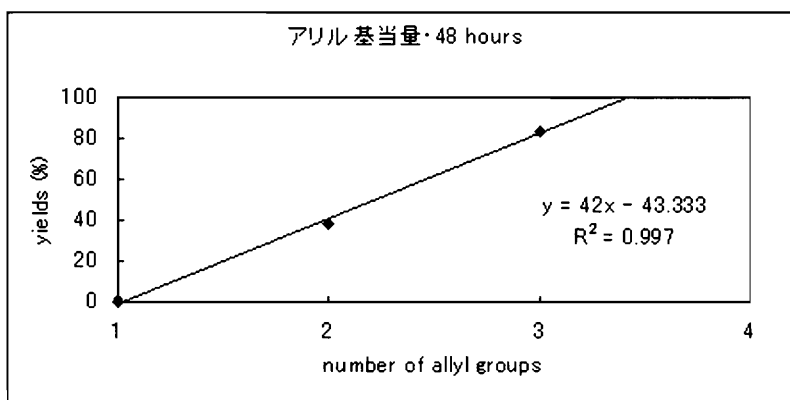
図2. Allylation of Benzaldehyde with Allylstannanes in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> under 1.0 GPa

次に同条件、アリル基当量で48時間反応を行った場合(表3)も、ジアリルスズ、トリアリルスズ、テトラアリルスズとスズ化合物のアリル基が増加するにつれ収率も38% (entry 2), 84% (entry 3), 定量(entry 4)と向上した。相関係数 ( $R^2$ ) = 0.997 で

あり、これも1に近い値を示した(図3)。また、傾き(比例定数)は42であり、アリルスズ当量72時間反応の場合と比較すると、反応性の向上はやや劣ることが表れている。

表3. Allylation of Benzaldehyde with Allylstannanes in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> under 1.0 GPa

entry	n	yield (%)
1	1	no allylation
2	2	38
3	3	84
4	4	quant

図3. Allylation of Benzaldehyde with Allylstannanes in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> under 1.0 GPa

また、同条件、アリル基当量で72時間反応を行った場合(表4)もアリル基の数が増加するにつれて収率が9% (entry 2), 42% (entry 3), 82% (entry 4)と向上している。この場合の相関係数は ( $R^2$ ) =

0.9386であり、これもまた1に近い値を示した(図4)。また、傾き(比例定数)は27.9であり、これもアリルスズ当量72時間反応の場合と比較すると、反応性の向上はやや劣ることが表れている。

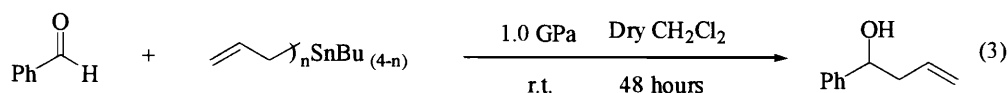
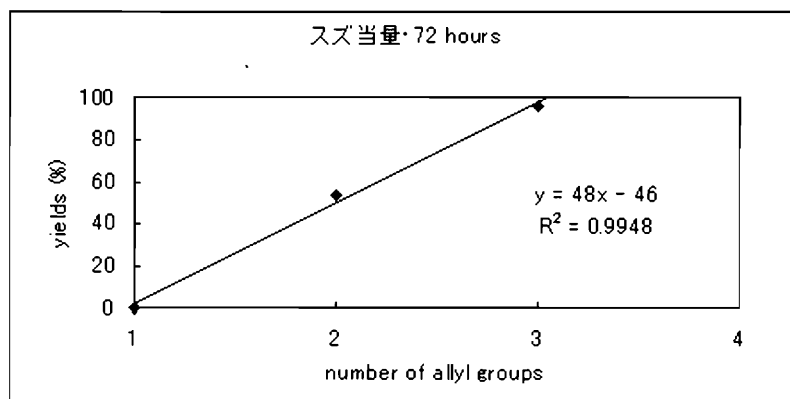


表4. Allylation of Benzaldehyde with Allylstannanes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  under 1.0 GPa

entry	n	yield (%)
1	1	no allylation
2	2	9
3	3	42
4	4	82

図4. Allylation of Benzaldehyde with Allylstannanes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  under 1.0 GPa

これまで述べた通り、各図（図1, 2, 3, 4）の相関係数( $R^2$ )はそれぞれ1に近く、アリルスズ上のアリル基の数（置換基）と収率（反応性）との間の比例関係の成立とを示しており、またそれぞれの比例係数は各条件での反応性の向上を示す。よって今回行った4条件のうち最も反応性が高いのはアリルスズ当量で72時間反応を行った場合であることがわかる。この結果は次のように説明できる。アリルスズ化合物を用いたカルボニル化合物のアリル化反応はアリル基のメチレン炭素とスズとの間での結合が開裂することで進行し、そのときに中間体アルコキシスズが生成すると考えられる<sup>3)</sup>。そのため、アリル基数が多いほどスズ-酸素結合が生成しやすく、さらに1つのスズに対して2, 3, 4個とスズ-酸素結合が生成する。この結合が多いほど、酸素の非共有電子対によってスズ上の電子密度が増加し、このことで求核性の増加も考えられる。そのためにアリル基数が多いスズ化合物ほど同じアリル基当量においても反応性が高くなると推測される。

### 3. まとめ

我々は、常圧では通常考えられないアリル化反応が、超高压法を用いることで目的のホモアリルアルコールが得られることを見出した。さらには超高压法における種々のアリル錫化合物の反応性

や反応機構について検討し、これらよりアリル化反応における超高压法の有用性が明らかになった。

### 4. 実験操作について

実験操作は全ての求核剤について同様に行った。代表してベンズアルデヒドとテトラアリルスズ（スズ当量・72時間）との反応について述べる。

始め、ナシ型フラスコにベンズアルデヒド0.20  $\mu\text{l}$  (0.30 mmol)、テトラアリルスズ 0.75  $\mu\text{l}$  (0.31 mmol)、無水塩化メチレン 1.0 ml入れ、よく混合する。その後、内容量1.0 mlのテフロンセルに混合液を入れ、ふたをした。このセルを高圧装置に入れ、1.0 GPaの圧力を加えて反応させた。72時間の反応後圧力を解除し、セルを取り出した。反応混合液を別の容器に移し、飽和  $\text{NaHCO}_3$  水溶液を加えて2時間攪拌しスズを加水分解した。ジエチルエーテルで三回抽出し、有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去した後、粗生成の<sup>1</sup>H-NMRを測定した。次に、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (Hexane:AcOEt=5:1)により塩などを除いて回収原料と生成物のみとした後、再度<sup>1</sup>H-NMRを測定し回収原料と生成物の比を求め、全回収物の重さを考慮して回収率と収率を求めた。

### 参考文献

- 1) 日本化学会編、"実験化学講座 第4版" 丸善

- 1991, 25, 61.
- 2) 湯川泰秀、向山光昭 監訳 “パイン有機化学 [ I ]  
第5版” 廣川書店 1997.
  - 3) Cokley, T. M.; Harvey, P. J.; Marshall, R. L.;  
McCluskey, A.; Young, D. J. *J. Org. Chem.* **1997**,  
62, 1961.