

FcC≡CHとPdIAr(PPh₃)₂の反応による FcC≡CArの新規合成法

Convenient Synthesis of FcC≡CAr
by the reaction of FcC≡CH with PdIAr(PPh₃)₂

分析センター 佐藤 勝、茂木 恵美子

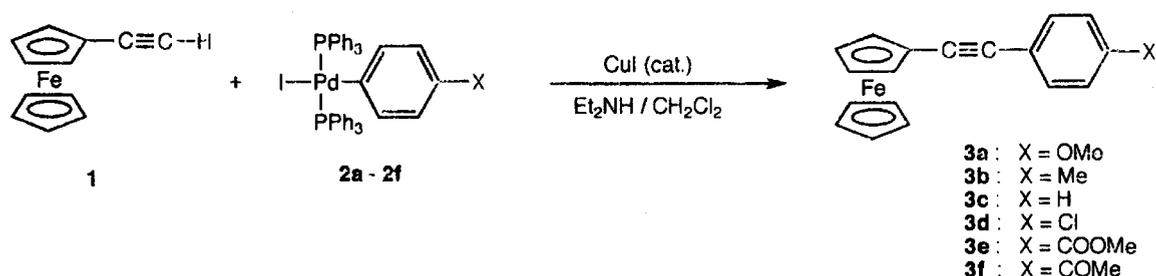
Chemical Analysis Center

Masaru Sato* and Emiko Mogi

Ferrocenylacetylene reacted with PdI (C₆H₄X-p)(PPh₃)₂ (X=MeO, Me, H, Cl, COOMe, COMe) in the presence of catalytic amount of CuI in Et₂NH-CH₂Cl₂ to give FcC≡CC₆H₄X-p in high yields.

フェロセニルフェニルアセチレンは、これまでは銅フェニルアセチリドとヨードフェロセンの反応¹⁾ または銅フェロセニルアセチリドとヨードベンゼンとの反応²⁾ によって合成された。我々は先に、フェロセニルアセチレン(FcC≡CH)(1)とPtIAr(PPh₃)₂の反応で二核錯体FcC≡CPtAr(PPh₃)₂を合成し、報告した³⁾。しかし、その際に、白金錯体のかわりにパラジウム錯体[PdIPh(PPh₃)₂]を用いると、二核錯体は得られずにカップリング生成物であるフェロセニルフェニルアセチレン(FcC≡CPh)(3c)が好収率で得られた。この反応の適用範囲および置換基効果を調べるために、アリール基のパラ位の置換基を種々変化させて検討した。

フェロセニルアセチレン(1)とパラジウム錯体PdI(C₆H₄X-p)(PPh₃)₂(X=MeO, Me, H, Cl, COOMe, COMe)(2a-2f)をジクロロメタンに溶かし、これにジエチルアミンと触媒量のヨウ化銅(I)を加え、室温で攪拌した。なお、パラジウム錯体2a-2fは文献に従ってテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム[(Ph₃P)₄Pd]とp-ヨードアリールをベンゼン中室温で攪拌することにより合成された⁴⁾。20分後反応溶液の溶媒を減圧留去し、得られた固体をアルミナカラムクロマトグラフィーにより精製し、さらにジクロロメタン-ヘキサンで再結晶することにより、目的とする化合物FcC≡CC₆H₄X-p(3a-3f)を赤橙色結晶として得た。収率およびアセチレン結合C≡Cの¹³C化学シフトを表1にまとめて示した。



化合物(3a-3f)の構造決定は、¹H、¹³CおよびIRスペクトルにより行った。化合物3bの構造決定について詳しく述べると、¹H NMRスペクトルでは、δ 2.35にp-tolyl基のメチルプロトンを3H分のsingletとして、δ 4.22にフェロセニル部分のβ位のプロトンを、δ 4.49にα位のプロトンをそれぞれ

れ2H分の triplets として、 δ 4.23に無置換Cp環のプロトンを5H分の singlet として、さらにアリアル基のプロトンを δ 7.12と7.38にそれぞれ2H分の doublets として観察した。 ^{13}C NMRスペクトルでは、2つのアセチレン炭素のシグナルが δ 65.82と87.42に観測された。IRスペクトルにおいては、2222と2207 cm^{-1} に、アセチレンの $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸縮振動が観測された。このような $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸縮振動の分裂は比較的珍しく、Fermi共鳴によるものと考えられる。表1に示された ^{13}C 化学シフト値のうち、Fc基の結合した炭素原子の化学シフトにはほとんど変化は見られないが、Ar基に結合した炭素原子のそれは、フェニル基上の置換基の電気的性質に従って規則的に変化しており、Hammettの δp 定数と直線関係を示した($R=0.984$)。

Table 1. Yields and ^{13}C Chemical Shifts of Acetylenic Carbons for complex **3a–3f**

Complex	Yield(%)	^{13}C Chemical shift (δ)	
3a	95.5	85.55	86.57
3b	81.3	85.82	87.42
3c	79.1	85.73	88.27
3d	74.5	84.64	89.47
3e	76.4	85.29	91.94
3f	66.1	85.25	92.54

白金錯体 $[\text{PtI}(\text{Ar})(\text{PPh}_3)_2]$ との反応では、二核錯体が形成されるのに対して、パラジウム錯体 $[\text{PdI}(\text{Ar})(\text{PPh}_3)_2]$ との反応では二核錯体が生成されることなく配位子同士のカップリングした生成物が得られるのは、一般に白金錯体では金属上で還元的脱離が起こりにくいものに対して、パラジウム錯体では比較的還元的脱離反応が起こりやすい⁵⁾ことを反映したものであると考えられる。また、表1に見られるように、電子供与基を持つ生成物ほど収率がよい傾向がみとめられるが、これも、中間に生成すると考えられるパラジウム錯体 $\text{FcC}\equiv\text{CPd}(\text{Ar})(\text{PPh}_3)_2$ においてPd原子上の電子密度が高いほど還元的脱離反応が早いという理論的予測⁵⁾とも一致している。現在、この反応が、触媒反応として利用出来るかを検討している。

実験の部

フェロセニル(p-アニシル)アセチレン(3a)(一般操作)。フェロセニルアセチレン(105mg、0.5mmol)、トランス-ヨード(p-アニシル)ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(432mg、1.5mmol)のジクロロメタン(20ml)–ジエチルアミン(20ml)溶液に、ヨウ化銅(I)(0.1equiv)を加え、室温で30分間攪拌した。溶媒を減圧留去して得られる固体をアルミナカラムクロマトグラフィーで分離した。ヘキサン–ジクロロメタン(1:2)溶出部から赤橙色結晶を得た。これをジクロロメタン–ヘキサンから再結晶した。収率: 152mg(95.9%)。融点: 126°C。Found: C, 72.41; H, 5.08%. Calcd: C, 72.16; H, 5.10%. IR(KBr): 2223, 2211 cm^{-1} 。 ^1H NMR(CDCl_3): δ 3.81(s, 3H, OCH_3)、4.21(t, $J=1.9\text{Hz}$, 2H, Cp- β .), 4.23(s, 5H, Cp-unsub.), 4.47(t, $J=1.9\text{Hz}$, Cp- α), 6.85(d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 7.42(d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H, C_6H_4)。 ^{13}C NMR(CDCl_3): δ 85.55(Fc-C \equiv), 86.57(Ar-C \equiv)。

フェロセニル(p-トリル)アセチレン(3b)。赤橙色結晶。収率：81.3%。融点：109–110°C。Found：C, 76.05；H, 5.37%。Calcd：C, 76.02；H, 5.37%。IR(KBr)：2222、2207 cm^{-1} 。 ^1H NMR(CDCl_3)： δ 2.35(s, 3H, CH_3)、4.24(bs, 7H, Cp- β 、Cp-unsub.)、4.49(t, $J=1.9\text{Hz}$, Cp- α)、7.12(d, $J=8.2\text{Hz}$, 2H, C_6H_4)、7.38(d, $J=8.2\text{Hz}$, 2H, C_6H_4)。 ^{13}C NMR(CDCl_3)： δ 85.82(Fc-C \equiv)、87.42(Ar-C \equiv)。

フェロセニルフェニルアセチレン(3c)。赤橙色結晶。収率：79.1%。融点：125–126°C。IR(KBr)：2225、2209 cm^{-1} 。 ^1H NMR(CDCl_3)： δ 4.24(bs, 7H, Cp- β 、Cp-unsub.)、4.50(t, $J=1.9\text{Hz}$, 2H, Cp- α)、7.29–7.34(m, 3H, C_6H_5)、7.46–7.51(m, 2H, C_6H_5)。 ^{13}C NMR(CDCl_3)： δ 85.73(Fc-C \equiv)、88.27(Ar-C \equiv)。

フェロセニル(p-クロロフェニル)アセチレン(3d)。赤橙色結晶。収率：74.5%。融点：140–142°C。Found：C, 67.50；H, 4.09%。Calcd：C, 67.43；H, 4.08%。IR(KBr)：2228、2213 cm^{-1} 。 ^1H NMR(CDCl_3)： δ 4.24(bs, 7H, Cp- β 、Cp-unsub.)、4.50(t, $J=1.8\text{Hz}$, Cp- α)、7.28(d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H, C_6H_4)、7.41(d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H, C_6H_4)。 ^{13}C NMR(CDCl_3)： δ 84.64(Fc-C \equiv)、89.47(Ar-C \equiv)。

フェロセニル(p-カルボメトキシフェニル)アセチレン(3e)。赤橙色結晶。収率：76.5%。融点：126–127°C。Found：C, 70.48；H, 5.06%。Calcd：C, 70.41；H, 5.06%。IR(KBr)：2204(C \equiv C)、1713(C=O) cm^{-1} 。 ^1H NMR(CDCl_3)： δ 1.39(t, $J=7.1\text{Hz}$, 3H, CH_3)、4.24(s, 5H, Cp-unsub.)、4.26(t, $J=1.9\text{Hz}$, 2H, Cp- β .)、4.38(q, $J=7.1\text{Hz}$, 2H, CH_2)、4.51(t, $J=1.9\text{Hz}$, Cp- α)、7.51(d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H, C_6H_4)、7.98(d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H, C_6H_4)。 ^{13}C NMR(CDCl_3)： δ 85.29(Fc-C \equiv)、91.94(Ar-C \equiv)。

フェロセニル(p-アセチルフェニル)アセチレン(3f)。赤橙色結晶。収率：66.1%。融点：150°C。Found：C, 73.20；H, 4.86%。Calcd：C, 73.19；H, 4.91%。IR(KBr)：2207(C \equiv C)、1677(C=O) cm^{-1} 。 ^1H NMR(CDCl_3)： δ 2.60(s, 3H, CH_3)、4.25(s, 5H, Cp-unsub.)、4.28(t, $J=1.8\text{Hz}$, 2H, Cp- β .)、4.53(t, $J=1.8\text{Hz}$, Cp- α)、7.55(d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H, C_6H_4)、7.91(d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H, C_6H_4)。 ^{13}C NMR(CDCl_3)： δ 85.25(Fc-C \equiv)、92.54(Ar-C \equiv)。

文献

- 1) M. D. Rausch, A. Siegel, and L. P. Klemann, *J. Org. Chem.*, **31**, 2703 (1966).
- 2) M. Rosenblum, N. Brawn, J. Papenmeier, and M. Applebaum, *J. Organomet. Chem.*, **6**, 173 (1966).
- 3) M. Sato, E. Mogi, and M. Katada, *Organometallics*, **14**, 3157 (1995)
- 4) N. Sugita, V. J. Minkiewicz, and R. F. Heck, *Inorg. Chem.*, **17**, 2809 (1978).
- 5) K. Tatsumi, R. Hoffman, A. Yamamoto, J. K. Stille, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1857 (1981).