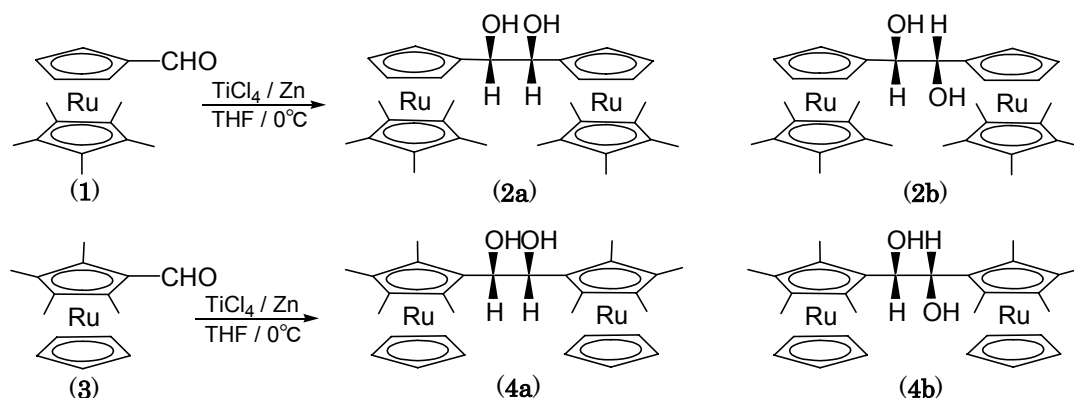


## ホルミルルテノセン誘導体の還元的カップリング

理学部基礎化学科 佐藤 勝

カルボニル化合物を四塩化チタンと亜鉛末還元的にカップリングさせてオレフィンまたはジオールを合成する反応は簡便で、かつ重要な反応として知られている。<sup>1)</sup> 有機金属化合物についても多くの例が知られているが、ルテノセン誘導体に適用した例は少ない。我々は以前、ホルミル- およびアセチルルテノセン誘導体を室温で四塩化チタンと亜鉛末によってカップリングさせてビス(ルテノセニル)エチレン誘導体の合成を報告している。<sup>2)</sup> 今回、同様な反応を氷冷下で反応を行ったところ、高収率でジオール誘導体を得たので報告する。

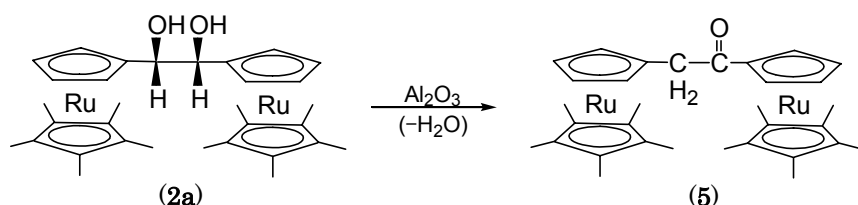
1-ホルミル-1',2',3',4',5'-ペンタメチルルテノセン(**1**)を 0 °C で四塩化チタンと亜鉛末と反応させたところ、2 種類の 1,2-ビス(1'',2'',3'',4'',5''-ペンタメチルルテノセニル)-エタン-1,2-ジオール(**2a**)と(**2b**)がそれぞれ 42 および 50%の収率で得られた。同様な反応で、1-ホルミル-2,3,4,5-テトラメチルルテノセン(**3**)からも 2 種類の 1,2-ビス(2',3',4',5'-テトラメチルルテノセニル)-エタン-1,2-ジオール(**4a**)と(**4b**)がそれぞれ 38 および 44%の収率で得られた。



シリカゲルクロマトグラフィーでは **2** と **4** は共に **a** の方が異性体 **b** よりも先に溶出してくるが、ジオールの 2 つの異性体 **a** と **b** の <sup>1</sup>H NMR スペクトルは非常によく似ておりその構造を区別できない。例えば、**2a** の <sup>1</sup>H NMR スペクトルでは、メチルプロトンが  $\delta$  1.93(30H)に、水酸基のプロトンが  $\delta$  1.86(2H)に、またメチンプロトンは  $\delta$  4.00(2H)に一重線で、シクロペンタジエニル(Cp)環のプロトンは  $\delta$  4.12(2H), 4.14(2H), 4.20(2H), 4.34(2H)に三重線で観測された。一方、**2b** の <sup>1</sup>H NMR スペクトルでは、メチルプロトンが  $\delta$  1.92(30H)に、水酸基のプロトンが  $\delta$  2.11(2H)に、またメチンプロトンは  $\delta$  4.00(2H)に一重線で、シクロペンタジエニル(Cp)環のプロトンは  $\delta$  3.99(2H), 4.03(2H), 4.10(2H), 4.31(2H)に三重線で観測された。そこで、**2b** について単結晶 X-線構造解析を行った。結晶は斜方晶系であり、格子定数は、 $a = 8.654(5)$ ,  $b = 12.011(3)$ ,  $c = 14.687(3)$ ,  $\alpha = 95.13(2)$ ,  $\beta = 98.05(3)$ ,  $\gamma = 97.65(4)^\circ$  で、空間群  $P-1$ .  $R = 0.075$ . 化合物 **2b** の ORTEP 図を図 1 に示す。図から明らかのように、C-C 結合の周りの立体配座はこの化合物が *dR*-体であることを示している。また、2 つの 1',2',3',4',5'-ペンタメチルルテノセニル基と 2 つの水酸基が互いにゴーシュ配置になる立体配座を採用している。この結果から、もう一つの異性体 **2a** はメゾ体であると結論できる。優位立体配座を考えると、*dR*-体では水酸基が互いにゴーシュ位にあるのに対してメゾ-

体では水酸基が互いにトランス位にあるので、*dl*-体の方がメゾ-体よりもシリカゲルに強く配位できるので、クロマトグラフィーではメゾ-体の方が早く溶出してくると予想され、実験事実と一致している。この類推から、**4a** はメゾ体、**4b** は *dl*-体と結論して問題はなさそうである。

化合物 **2a** をアルミナを触媒にして加熱脱水すると、1',2',3',4',5'-ペンタメチルルテノセニル(1',2',3',4',5'-ペンタメチルルテノセニルメチル)ケトン(**5**)が81%の収率で得られた。一方、化合物 **2b** を同様の条件で反応させたが、反応はほとんど進行しなかった。反応時間を長くすると生成物が複雑になった。これは、メゾ体 **2a** では、脱水の遷移状態で2つのルテノセニル基がトランス位を占める一方で、*dl*-体ではシス位を占めるため立体障害のため反応が不利になるためと考えられる。



## 実験

**1,2-ビス(1',2',3',4',5'-ペンタメチルルテノセニル)-エタン-1,2-ジオール(2a)と(2b)**. 亜鉛末(0.30 g, 2.3 g atm) をサスペンションさせたテトラヒドロフラン(THF)溶液(10 ml)を $-20\text{ }^\circ\text{C}$ に冷却し、四塩化チタン(0.2 ml, 1.8 mmol)をゆっくりと滴下した後、 $0\text{ }^\circ\text{C}$ の氷浴に換え、1-ホルミル-1',2',3',4',5'-ペンタメチルルテノセン(**1**)(0.40 g, 1.21 mmol)のTHF溶液(12 ml)をゆっくりと加え、2時間 $0\text{ }^\circ\text{C}$ で攪拌した。2 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 水溶液(12 ml)を加え、室温で1時間攪拌した後、混合物を吸引ろ過した。残渣はジクロロメタン(10 ml)で4回洗った。ろ液と洗液を合わせて分液ロートに移し、水(40 ml)を加えてよく振り、静置した後有機層を分けた。有機層は水(40 ml)で3回洗い、 $\text{MgSO}_4$ で乾燥し、溶媒を除去した後に、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(溶出液:ヘキサン-ベンゼン)で分離した。**2a**:無色結晶, m.p.  $195\text{--}196\text{ }^\circ\text{C}$ . Found: C, 58.51; H, 6.46%. Calcd for  $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Ru}_2$ : C, 58.16; H, 6.41%.  $^1\text{H NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.93(s, 30H), 1.86(bs, 2H), 4.00(s, 2H), 4.12(t, 2H), 4.14(t, 2H), 4.20(t, 2H), 4.34(t, 2H).  $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 12.09, 69.41, 72.47, 72.75, 73.21, 73.47, 85.34, 94.59. **2b**:淡黄色結晶, m.p.  $192\text{--}193\text{ }^\circ\text{C}$ . Found: C, 58.53; H, 6.47%. Calcd for  $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Ru}_2$ : C, 58.16; H, 6.41%.  $^1\text{H NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.92(s, 30H), 2.11(bs, 2H), 4.00(s, 2H), 3.99(t, 2H), 4.03(t, 2H), 4.11(t, 2H), 4.31(t, 2H).  $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 11.91, 69.19, 72.63, 73.00, 73.17, 73.64, 85.34, 94.16.

**1,2-ビス(2',3',4',5'-テトラメチルルテノセニル)-エタン-1,2-ジオール(4a)と(4b)**. 1-ホルミル-2,3,4,5-テトラメチルルテノセン(**3**)から上と同様な反応で得られた。**4a**:無色結晶, m.p.  $>250\text{ }^\circ\text{C}$ . Found: C, 57.20; H, 6.04%. Calcd for  $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Ru}_2$ : C, 56.95; H, 6.05%.  $^1\text{H NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.84(bs, 2H), 1.95(s, 6H), 1.99(s, 12H), 2.13(s, 6H), 4.32(s, 10H), 4.34(s, 2H). **4b**:無色板状結晶, m.p.  $231\text{--}233\text{ }^\circ\text{C}$ . Found: C, 57.19; H, 6.05%. Calcd for  $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Ru}_2$ : C, 56.95; H, 6.05%.  $^1\text{H NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.43(s, 6H), 1.84(s, 6H), 1.88(s, 6H), 2.10(bs, 2H), 2.13(s, 6H), 4.30(s, 10H), 4.40(s, 2H).

**1',2',3',4',5'-ペンタメチルルテノセニル(1',2',3',4',5'-ペンタメチルルテノセニルメチル)ケトン(5)**. ジオール **2a**(0.26 g, 0.39 mmol)とアルミナ(1.5 g)とベンゼン(25 ml)の混合物を共沸させて水を除きながら2時間還流した。溶媒を留去した後に残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(溶出液:ジクロロメタン)で分離した。**5**:黄色結晶(0.21 g, 81%), m.p.  $151\text{--}152.5\text{ }^\circ\text{C}$ . Found: C, 59.97; H, 6.27%. Calcd for  $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{ORu}_2$ : C, 59.79; H, 6.27%.  $\nu_{\text{co}}$ (KBr):  $1669\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.86(s, 15H), 1.91(s, 15H), 3.12(s, 2H), 4.13(t,  $J=1.7\text{ Hz}$ , 2H), 4.16(t, 2H), 4.42(t, 2H), 4.69(t, 2H).  $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 11.39, 11.91, 39.06, 72.82, 72.86, 73.84, 76.46, 82.70, 84.43, 84.77, 86.27, 197.81.

文献

1. J. E. McMurry, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1513. D. Lenoir, *Synthesis*, **1989**, 883. A. Fürstner and B. Bogdanovic, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 2442.
2. M. Sato, Y. Kawata, A. Kudo, A. Iwai, H. Saitoh, S. Ochiai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2215.

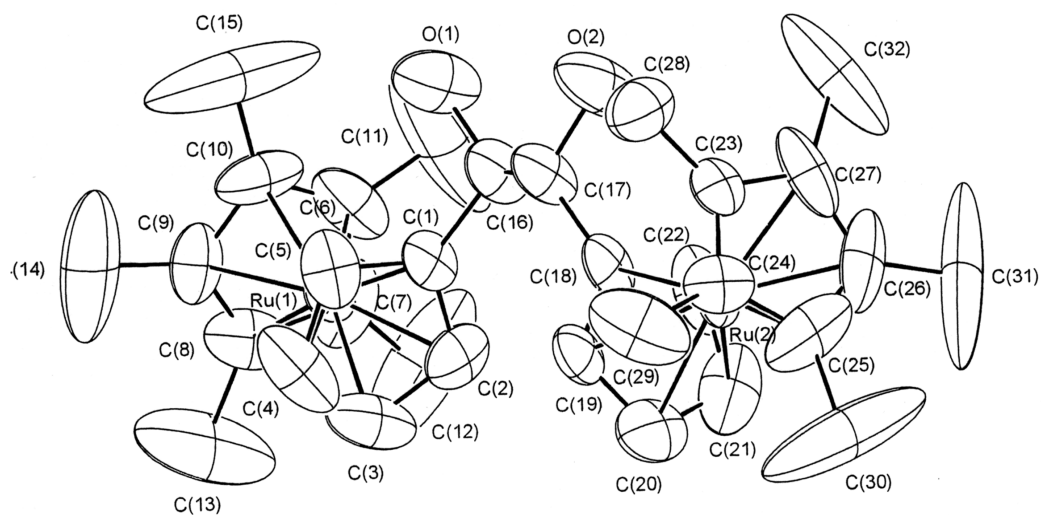


図 1. 化合物 2b の ORTEP 図