



Title	有機ホウ素化合物を利用する有機合成：炭素-炭素結合生成反応（主としてtetracoordinate organoboraneを用いる反応）
Author(s)	鈴木, 章
Citation	北海道大學工學部研究報告, 91, 43-51
Issue Date	1978-12-23
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/41535
Type	bulletin (article)
File Information	91_43-52.pdf



[Instructions for use](#)

有機ホウ素化合物を利用する有機合成

—炭素—炭素結合生成反応 (主として
tetracoordinate organoborane を用いる反応)—

鈴木 章*

(昭和53年7月8日受理)

New Organic Synthesis Using Organoboranes

—Carbon-Carbon Bond Formation Reactions, Mainly
Using Tetracoordinate Organoboranes—

Akira SUZUKI

(Received July 8, 1978)

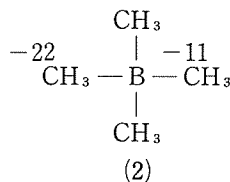
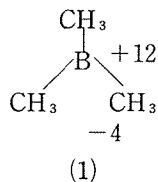
Abstract

Recent progress of new carbon-carbon bond formation reactions using tetracoordinate organoboranes including $R_3\bar{B}-C\equiv CR'$, $R_3\bar{B}-CH=CHR'$, $R_3\bar{B}-CHXR'$, and $[R_3\bar{B}Me]Cu^+$ are discussed.

1. はじめに

オレフィンとジボランとの反応, すなわちハイドロボレーションで得られる trialkylborane (R_3B) を用いる新しい C—C 結合生成反応として多くの反応様式が考えられるが, 本稿では tetracoordinate organoborane を経て進むと考えられる反応について標題化合物を $R_3\bar{B}-C\equiv CR'$, $R_3\bar{B}-CH=CHR'$, $R_3\bar{B}-CHXR'$, $[R_3\bar{B}R']Cu^+$ の四つに大別し, われわれの研究室で得た成果をもとに最近の研究結果について紹介したい。

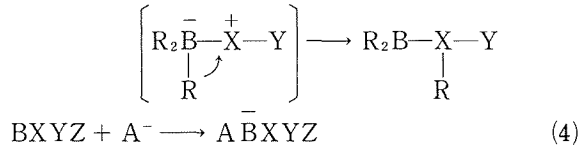
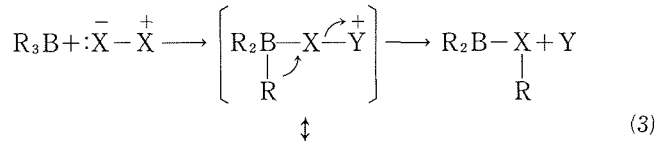
R_3B と他の有機金属化合物の性質を比較してみると炭素とホウ素原子間の電気陰性度の差が小さいため, R_3B はイオン反応に対して一般的に不活性である。たとえば Gropen 等¹⁾ の CNDO/2 法による計算によると Me_3B の charge distribution は(1)であると報告(数字は%単位で示した電荷)されている。一方ホウ素原子は空の P-軌道をもとと考えられるから親核試薬によって容易



に攻撃を受け tetracoordinate organoborane (すなわち ate-錯体) を生成する。この場合 R_3B の R の carbanion 性が増大することが予想される(式2参照¹⁾)。したがってこの性質を利用する

* 応用化学科 応用化学第三講座

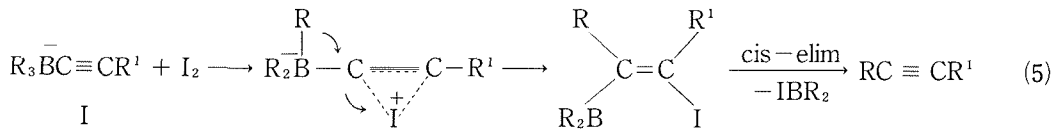
と式3のような反応様式により近傍の陽性中心へRを転位させ新しいX-R結合を作ることが可能になる。



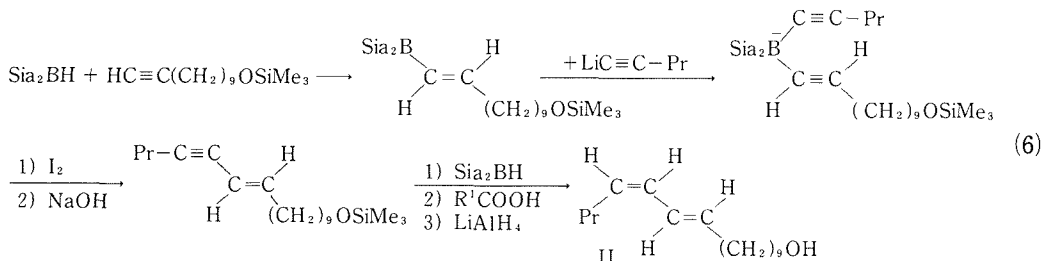
tetracoordinate anionic organoboraneは前述のように tricoordinate boron化合物 BXYZ と anion, A⁻ (R⁻, OR⁻, OH⁻, H⁻, CN⁻ 等) との反応によって容易に得られる (式4)²⁾。

2. 1-alkynylborate, R₃B⁻-C≡CR⁻ を利用する反応

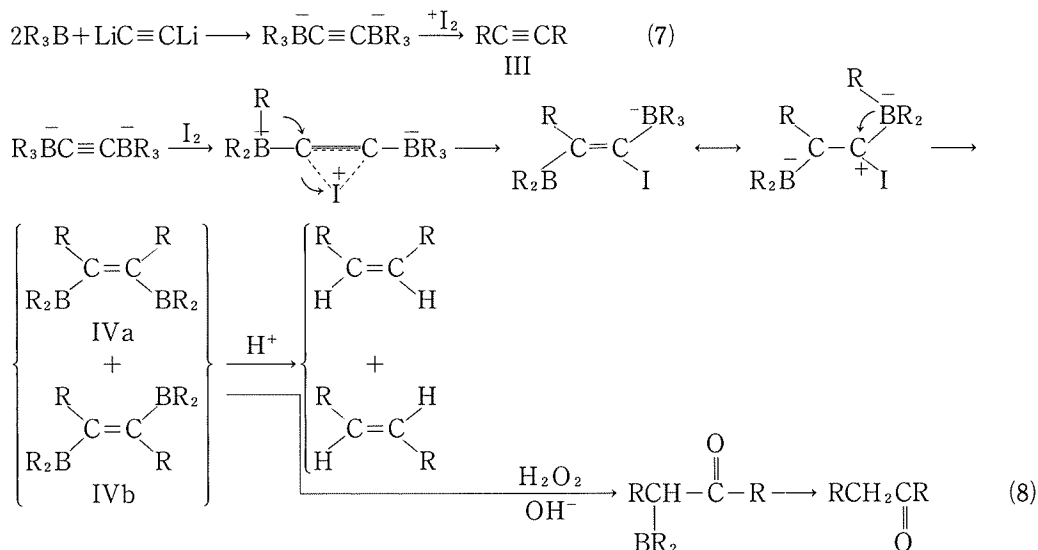
著者等は最近 R₃B と lithium acetylide から得られる borate 錯体にヨウ素を反応させると、定量的収率で対応する内部 acetylene が得られることを見いだした(式5)³⁾。一般に内部 acetylene 類の合成法としては metal acetylide に alkyl halide や sulfate を反応させる方法が用いられるが、この場合には S_N 反応により内部 acetylene が得られると同時に脱離反応が競争的に起こるため一級の alkyl 基をもつ halide あるいは sulfate しか使用することができない欠点があるのに対



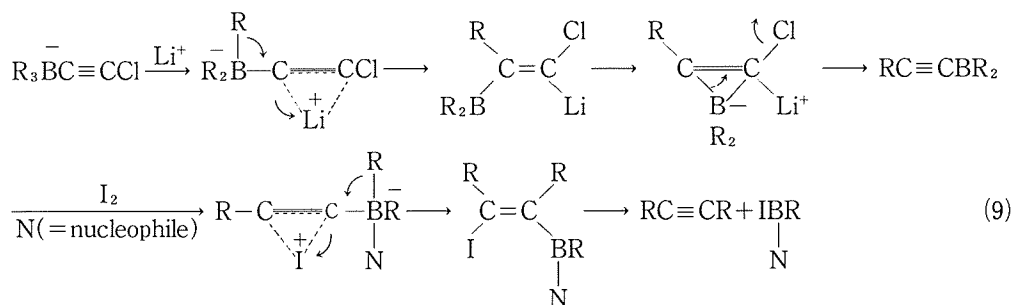
し, ate 錯体法では R₃B の R が一級, 二級のいずれも使用できるだけでなく aryl 基であっても定量的に反応する。一方この方法で末端 acetylene を得るためには monolithium acetylide の ethylene diamine 錯体を用いる必要がある⁴⁾。ヨウ素の代わりに CH₃SOCI を用いることもできる⁵⁾。またこの borate 法を用いてカイコの pheromone である bombykol (II) を合成した例が報告⁶⁾されている (式6)。



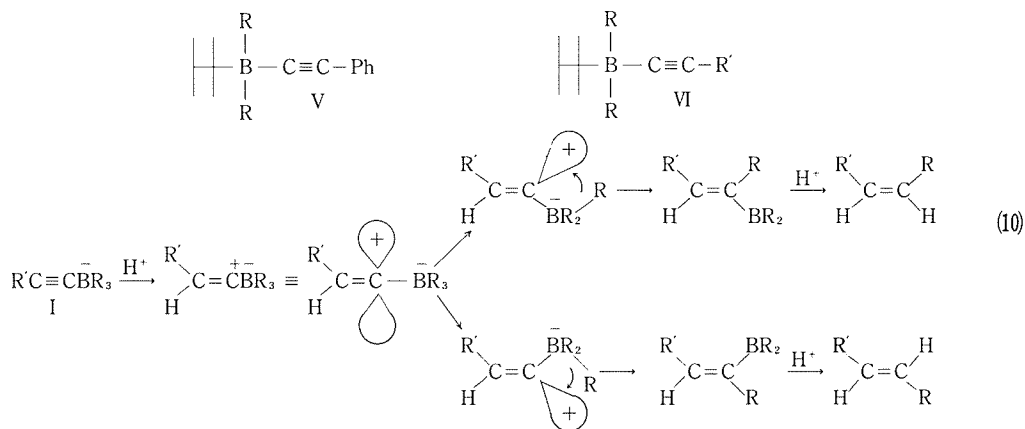
著者等はさらに式5の反応を利用し, dilithium acetylide を用い式7により対称 acetylene の合成を試みたが, この場合には期待したIIIは得られず, 中間体としてIVが生成することがわかった⁷⁾。現在のところこの反応は次のように進むと考えている(式8)。中間体IVを酸化することによ



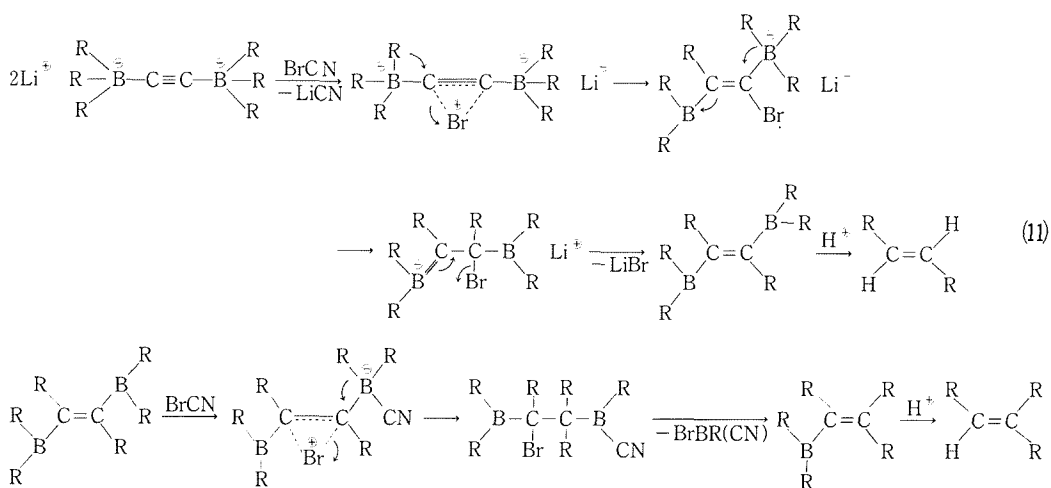
り ketone 体が、またプロトン化することによって対称 olefin (Z, E 混合物, E 体多い) が得られる。式7の反応では対称 acetylene が生成しなかったが、その後 lithium chloroacetylide を用いると良好な収率で対称 acetylene が得られることがわかった (式9)⁹⁾。



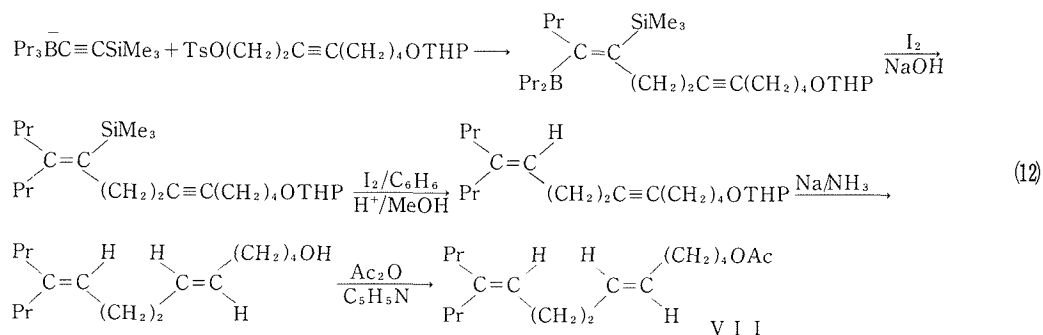
我々はまた前記の化合物(I)を carboxylic acid で処理し、olefin を得る可能性について検討し、かなり良好な収率で対応する olefin が得られることを知った⁹⁾。この場合生成する olefin は Z



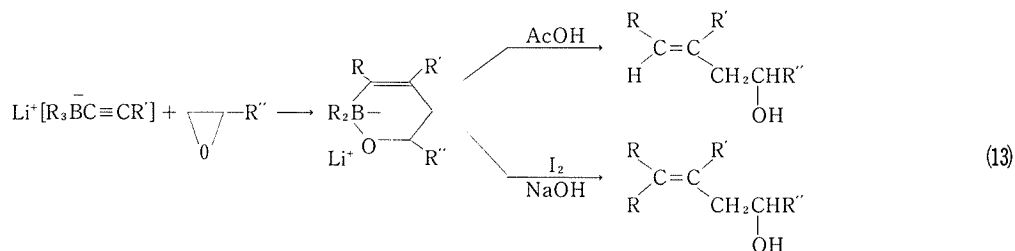
体が多いこと、さらに大きな *thexyl* 基をもった *borate(V)* を用いるとほとんど選択的に *Z* 体のみを与えることから式 10 の反応機構を考えたが、最近 *Pelter* 等は *VI* ($R = \text{alkyl}$) を用いると逆の生成物が優先的に得られると報告¹⁰⁾ しているので R_3B の R が転位する反応の機構については不明である。また式 11 に示すように *dilithium ethynylbistrialkylborate* と $BrCN$ との反応により二置換、三置換および四置換 *ethylene* 誘導体を合成することも可能である¹¹⁾。



以上述べた反応はいずれも *l-alkynylborate* の $C \equiv C$ 結合に対する I^+ , H^+ , Br^+ 等の親電子攻撃によって反応が進行するとして説明されるが、親電子試薬としてこれら以外にも多くのものを用いられ興味ある反応が報告されている。紙面の都合でそれらについて述べることはできないので以下に親電子試薬と文献のみを記す。 Me_2SO_4 , $MeOTs$, Et_3OBF_4 , $CH_2 = CHCH_2Br$, $PhCH_2Br$ (以上文献 12), $BrCH_2COCH_3$, $BrCH_2COPh$, $BrCH_2CO_2Et$ (以上文献 13), $BrCH_2C \equiv CH$, ICH_2CN (以上文献 14), R_nMX (文献 15)。また最近この種の反応を利用し内本等¹⁶⁾ は *propylure* (*VII*) の合成に成功している (式 12)。



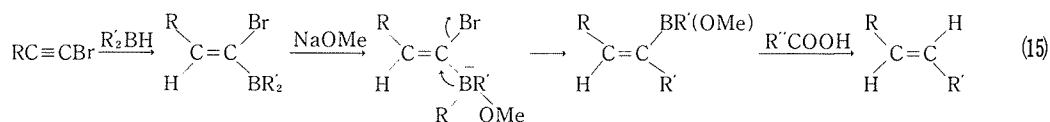
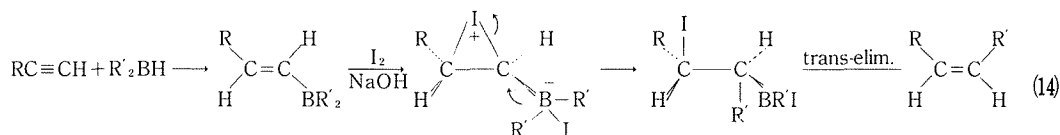
V I I



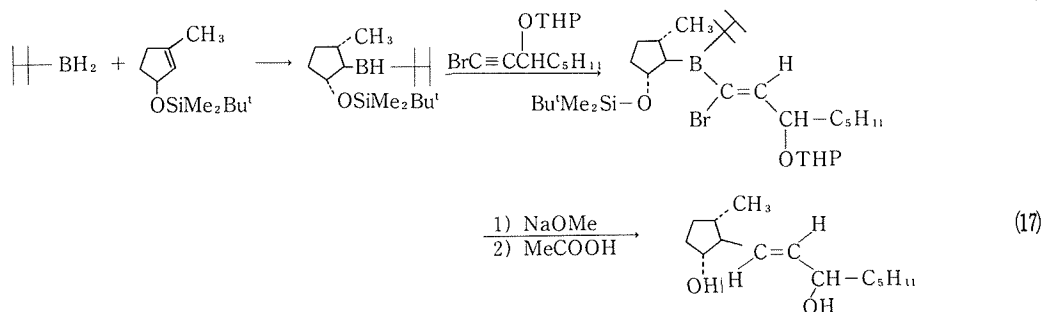
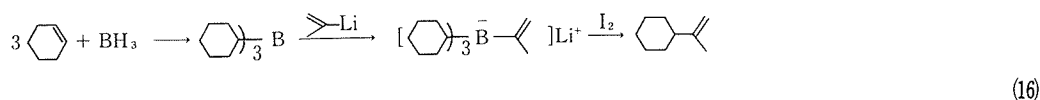
また oxirane との反応 (式 13)¹⁷⁾ も興味深い。

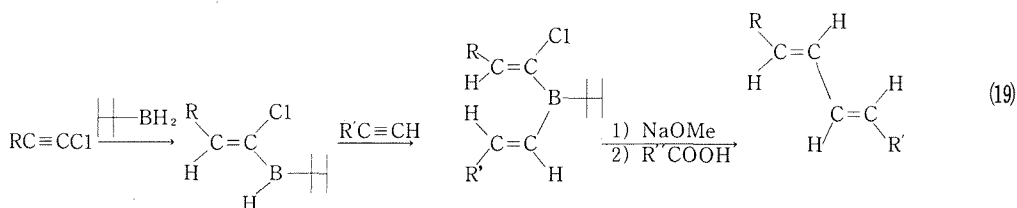
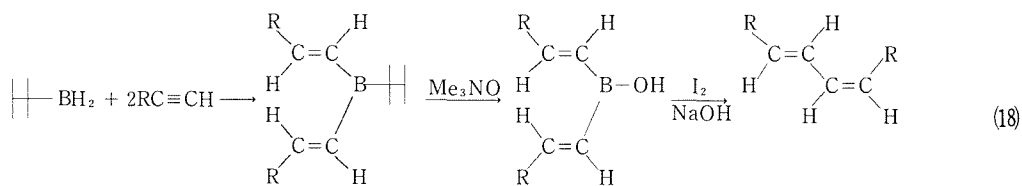
3. 1-alkenylborate, $\text{R}_3\text{B}^--\text{CH}=\text{CHR}'$ を利用する反応

この種の borate は前記の式 4 により R_3B と vinyl metal 化合物との反応で容易につくることができるが、そのほかに acetylene 類を dialkylborane, R_2BH で hydroboration して得られる $\text{R}_2\text{BCH}=\text{CHR}'$ からつくこともできる。これらの化合物を用いる有機合成は Zweifel 等によつてはじめて報告された (式 14)¹⁸⁾, (式 15)¹⁹⁾。



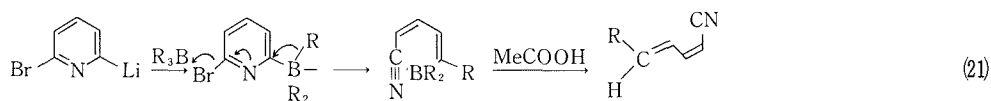
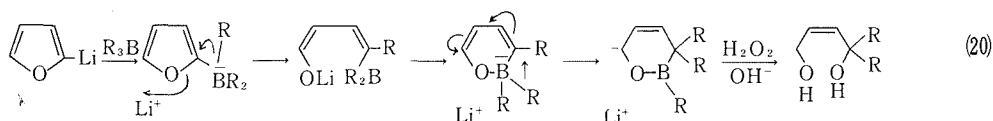
著者らもこの型の化合物にヨウ素を反応させると収率よく isopropenylation を行うことができることを報告した(式 16)²⁰⁾。またこれらの反応は複雑な化合物の合成にも応用することができる。一例として prostaglandins 合成へ用いた Corey 等²¹⁾の研究を式 17 に示す。





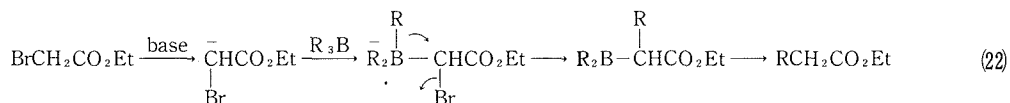
Zweifel 等²²⁾は (Z,E) -diene の合成法 (式 18) を、また根岸等²³⁾は (E,E) -diene 類の合成 (式 19) を報告している。triene の合成に利用した例²⁴⁾もある。

著者等は先に 2-lithiofuran と R_3B から得られる borate 錯体の反応で furan 環が開裂した生成物を与えることを報告 (式 20)²⁵⁾したが、最近類似の反応により 2-lithio-6-bromopyridine から立体特異的 5-alkyl-2(Z), 4(E)-Pentadienenitrile の合成法²⁶⁾が発表された (式 21)。

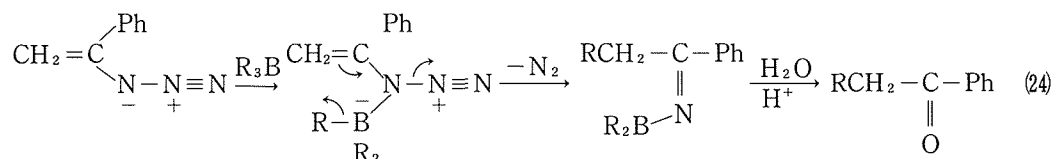
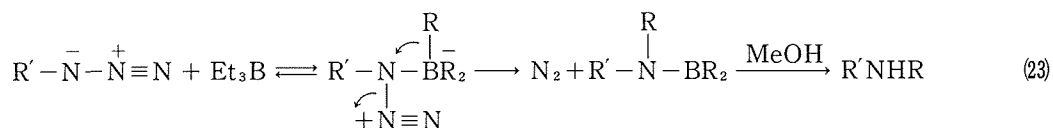


4. alkylborate, $\text{R}_3\text{B}-\text{CHXR}$ を利用する反応

2 および 3 ではホウ素原子と結合している有機基の C_1 と C_2 間の多重結合をもつ borate の反応について述べたが $\text{R}_3\text{B}-\text{CHXR}$ 型の化合物の場合には式 3 の反応様式にしたがって反応が進行する。例えば $\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ の場合には容易に alkylation が起こる (式 22)²⁷⁾。

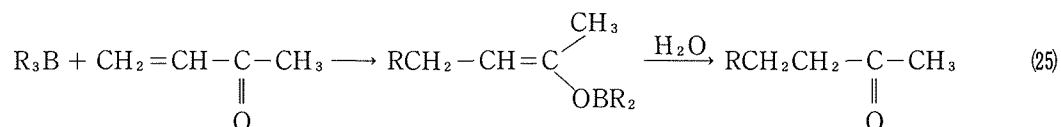


このタイプの反応の詳細については文献 27 を参照していただくとして、ここでは我々が報告した反応のうち azido 化合物との反応 (式 23)²⁸⁾ を挙げておく。同じ azide でも α -azidostyrene の場合には異なる反応様式で進む (式 24)²⁹⁾。

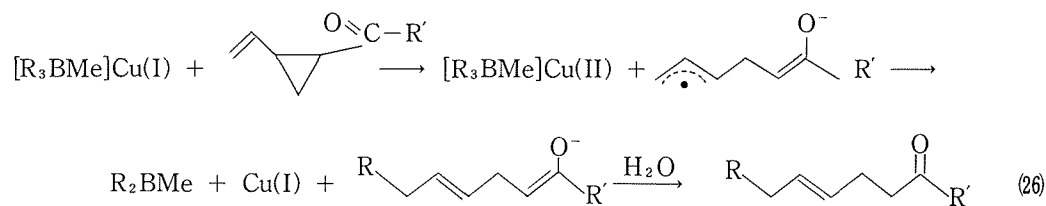


5. cuprous methyltrialkylborate, $[R_3\bar{B}Me] Cu^+$ を利用する反応

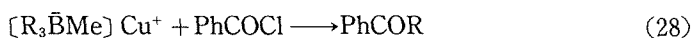
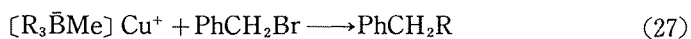
2, 3 および 4 で述べた各種 borate の反応では R_3B の R の転位はいずれも同一分子内の陽性中心に起こったのに対し、我々は最近 $[R_3\bar{B}Me] Cu^+$ を用い分子間転位に利用することが可能であることを明らかにしたのでそのいくつかを紹介する。本稿では省略したが、著者等は以前 R_3B が α, β -unsaturated carbonyl 化合物に容易に 1,4-付加反応を起こし付加生成物を与え、これを加水分解すると好収率で対応する飽和カルボニル化合物を合成することができることを報告²⁷⁾した(式 25)。しかしこの反応は acrylonitrile や ethyl acrylate 等に応用することはできなかった。



それに対し $[R_3\bar{B}Me] Li^+$ と CuX の metathesis で得られる $[R_3\bar{B}Me] Cu^+$ の R 基は容易にこれらの化合物と反応し、対応する飽和の nitrile や ester を生成することがわかった³⁰⁾。また 1-acyl-2-vinylcyclopropane とも容易に反応し、 γ, δ -unsaturated ketone を一段階反応で収率よく与える。その反応機構についてはまだ明らかでないが、現在のところ電子移動をとまなう反応経路を経て進行するものと考えている(式 26)。

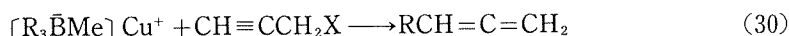


また benzylic bromide との coupling によって alkylbenzene の合成法(式 27)³¹⁾として用いられ、さらに aroyl chloride との coupling によって alkyl aryl ketone の合成法(式 28)³²⁾としても有用である。

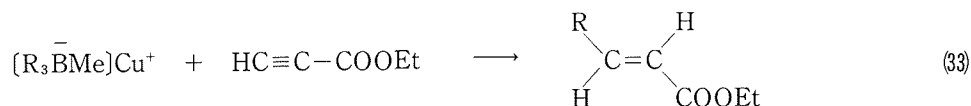
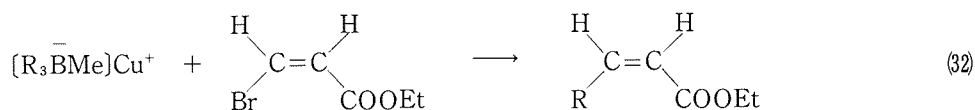


allyl halide や 2-propynyl halide との反応により 1-alkene(式 29)³³⁾ や 1,2-alkadiene(式

30)³³⁾を良好な収率で得ることができる。



さらに特筆すべき反応として次の例を挙げるができる。すなわち $[\text{R}_3\bar{\text{B}}\text{Me}]\text{Cu}^+$ を β -bromoacrylatesと反応させると完全な立体配置保持で反応が進み、対応する(E)-および(Z)- α,β -unsaturated acid estersが得られる(式31, 32)³⁴⁾。



前記の反応に対して, ethyl propiolateと反応させるとその条件を選ぶことにより, 良好な収率で選択的に(E)- α,β -unsaturated acid estersを与える(式33)³⁵⁾。

6. お わ り に

以上 tetracoordinate organoborane を用いる有機合成について, その一部を紹介したが最近この関係の研究は数多く報告されている。その全貌については本稿で説明することができなかった。ので近い将来, 稿を改めて紹介したいと考えている。

文 献

- 1) O. Gropen, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.*, **27**, 521 (1973).
- 2) 例えば T. Onak, "Organoborane Chemistry", Academic Press, New York, 1975, p. 136.
- 3) A. Suzuki, N. Miyaura, S. Abiko, M. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3080 (1973).
- 4) M. M. Midland, H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, **39**, 731 (1974).
- 5) M. Naruse, K. Utimoto, H. Nozaki, *Tetrahedron*, **30**, 2159 (1974).
- 6) E. Negishi, G. Lew, T. Yoshida, *J. C. S. Chem. Commun.*, 874 (1973).
- 7) A. Suzuki, N. Miyaura, S. Abiko, M. Itoh, Abstracts of the 2nd International Meeting on Boron Chemistry, p. 77, Leeds, England, March 1974.
- 8) K. Yamada, N. Miyaura, M. Itoh, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, 1961 (1975).
- 9) N. Miyaura, T. Yoshinari, M. Itoh, A. Suzuki, *ibid.*, 2961 (1974).
- 10) A. Pelter, C. Subrahmanyam, R. J. Laub, K. J. Gould, C. R. Harrison, *ibid.*, 1633 (1975).
- 11) N. Miyaura, S. Abiko, M. Itoh, A. Suzuki, *Synthesis*, 669 (1975).
- 12) A. Pelter, C. R. Harrison, D. Kirkpatrick, *J. C. S. Chem. Commun.*, 544 (1973).

- 13) *Idem*, *Tetrahedron Lett.*, 4491 (1973).
- 14) A. Pelter, K. J. Gould, C. R. Harrison, *ibid.*, 3327 (1975).
- 15) J. Hooz, R. Martimer, *ibid.*, 805 (1976).
- 16) K. Utimoto, M. Kitai, M. Naruse, H. Nozaki, *ibid.*, 4233 (1975).
- 17) M. Naruse, K. Utimoto, H. Nozaki, *ibid.*, 2741 (1973); *Tetrahedron*, **30**, 3037 (1974). K. Utimoto, T. Furubayashi, H. Nozaki, *Chem. Lett.*, 397 (1975).
- 18) G. Zweifel, H. Arzoumanian, C. C. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3652 (1967).
- 19) G. Zweifel, H. Arzoumanian, *ibid.*, **89**, 5086 (1967); *ibid.*, **93**, 6309 (1971).
- 20) N. Miyaura, H. Tagami, M. Itoh, A. Suzuki, *Chem. Lett.*, 1411 (1974).
- 21) E. J. Corey, T. Ravindranathan, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4013 (1972).
- 22) G. Zweifel, N. L. Polston, C. C. Whitney, *ibid.*, **90**, 6243 (1968).
- 23) E. Negishi, T. Yoshida, *J. C. S. Chem. Commun.*, 606 (1973).
- 24) T. Yoshida, R. M. Williams, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3688 (1974).
- 25) A. Suzuki, N. Miyaura, M. Itoh, *Tetrahedron*, **27**, 2775 (1971).
- 26) K. Utimoto, N. Sasaki, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5601 (1974); *Tetrahedron*, **32**, 769 (1976).
- 27) (a) H. C. Brown, "Organic Synthesis via Boranes", John-Wiley, New York, 1975. (b) 鈴木 章, "有機金属化合物を用いる合成反応", (上), 丸善, 東京, 1974.
- 28) A. Suzuki, S. Sono, M. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4329 (1971).
- 29) A. Suzuki, M. Tabata, M. Ueda, *Tetrahedron Lett.*, 2195 (1975).
- 30) N. Miyaura, M. Itoh, A. Suzuki, *ibid.*, 255 (1976).
- 31) *Idem*, *Synthesis*, 618 (1976).
- 32) *Idem*, *Tetrahedron Lett.*, 173 (1977).
- 33) *Idem*, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **50**, 2199 (1977).
- 34) *Idem*, *Tetrahedron Lett.*, 3369 (1977).
- 35) *Idem*, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **50**, 3431 (1977).