

論文内容の要旨

論文題目 ビス(トリアリールメチリウム)化合物の創製と
 酸化的カップリング反応への応用

(Synthesis of Bis(triarylmethylium) Compounds and
Their Application to Oxidative Couplings)

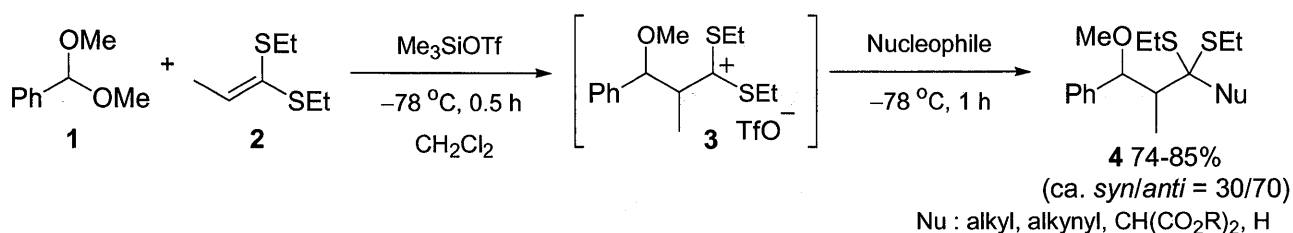
氏名 齋藤 輝伸

カルボカチオンは、様々な反応の中間体として知られており、そのカチオン中心の反応性は、隣接する置換基の種類や構造によって大きな差がある。そこで筆者は、カルボカチオンに隣接する置換基としてアルキルチオ基およびアリール基に着目し、これら置換基の共鳴効果によって安定化されたカルボカチオン種を活用して、新しい有機合成手法すなわち、ケテンジチオアセタールを用いる3成分連結反応、また、ビス(トリアリールメチリウム)化合物の創製とそれを用いた酸化的カップリング反応を開発することができた。

1. ケテンジチオアセタールを用いる3成分連結反応

2-メチルジエチルケテンジチオアセタールは、トリメチルシリルトリフラートの存在下でアセタール **1** に求核攻撃し、2つのアルキルチオ基で安定化されたカルボカチオン中間体 **3** を生成する。そのカチオン中間体に、エステルエノラートやアルキル金属、金属ヒドリドなどの求核剤を作用させると、アセタール、ケテンジチオアセタール、求核剤の3成分が連結したβ-メトキシジチオアセタール **4** が one-pot で合成できる(Scheme 1)。

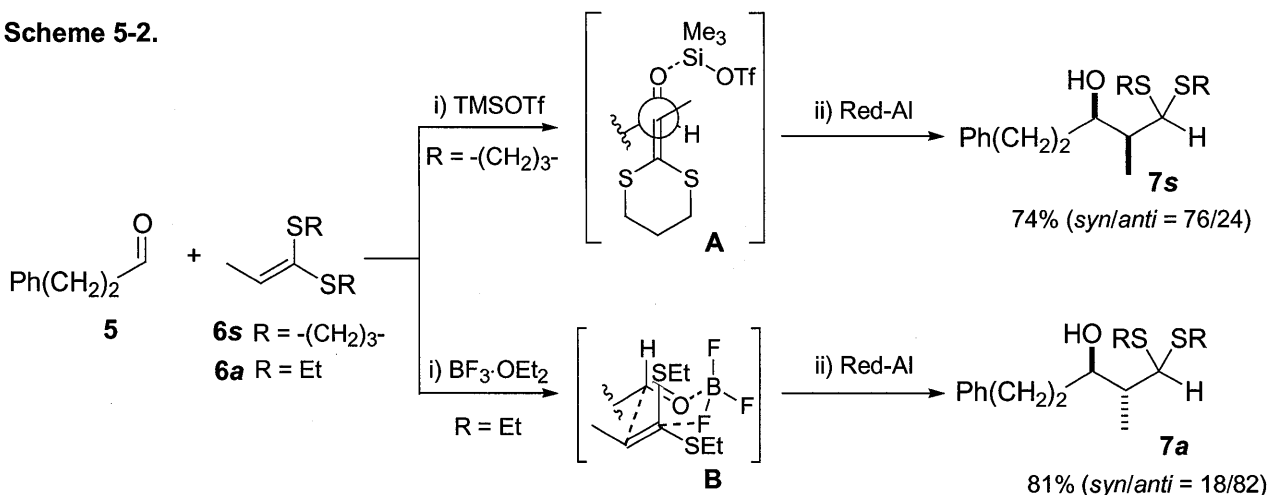
Scheme 1.



アルデヒドを求電子剤とし、トリメチルシリルトリフラートの存在下、環状ケテンジチオアセタール **6s** との反応を行うと、鎖状遷移状態 **A** を経由してカルボカチオン中間体が生成するため、その中間体を

Red-Al(NaH₂Al(OCH₂CH₂OCH₃)₂)還元するとβ-ヒドロキシジチオアセタールの *syn* 体 **7s** が優先して得られる。また、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体とジエチルケテンジチオアセタール **6a** の組み合わせで同様の反応を行うと、6員環遷移状態 **B** を経て反応し *anti* 体のβ-ヒドロキシジチオアセタール **7a** が優先して生成する。遷移状態を決める要因は、活性化剤の対アニオンの求核性とケテンジチオアセタールのアルキルチオ基の立体障害である。対アニオンの求核性が小さくかつアルキルチオ基の立体障害が大きい場合は、鎖状遷移状態を、一方対アニオンに求核性がありかつアルキルチオ基の立体障害が小さい場合には6員環遷移状態を経由しやすくなる(Scheme 5-2)。

Scheme 5-2.



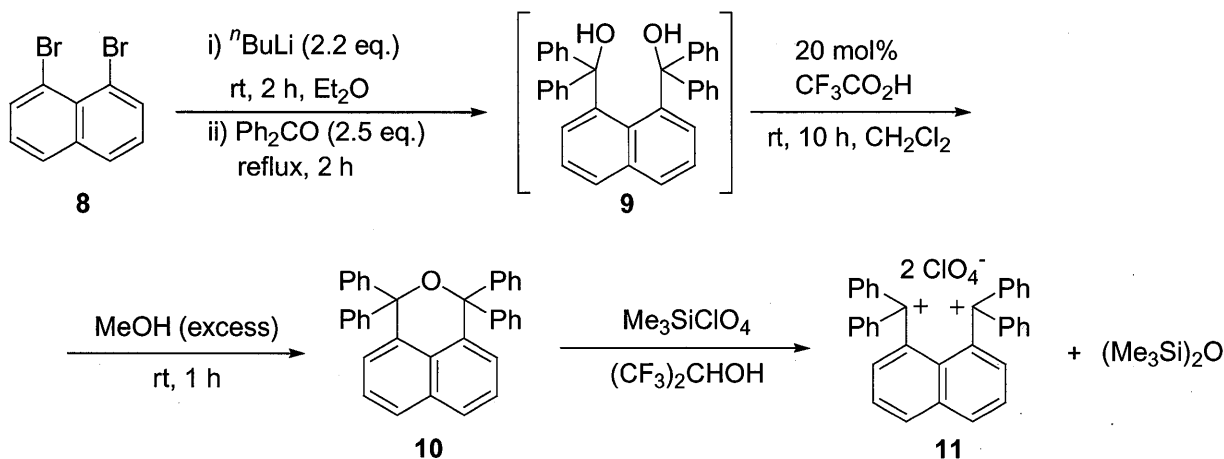
2. ビス(トリアリールメチリウム)化合物の創製とそれを用いた酸化的カップリング反応

2.1 ビス(トリアリールメチリウム)化合物の創製と酸化反応への応用

ナフタレンの1,8位にトリアリールメチリウム部位をもつジカチオン化合物 **11** は、これまで合成されたことはなく、その構造の特徴から新しい反応性を期待した。すなわち、ジカチオン化合物 **11** は、近接した位置に2つのトリアリールメチリウム部位が固定されているため、トリフェニルメチリウム塩などのモノカチオン化合物に比べてメチリウム中心付近が立体化学的に非常に込み入った構造となり、モノカチオン化合物とは異なる反応性をもつカチオン化合物になると考えた。

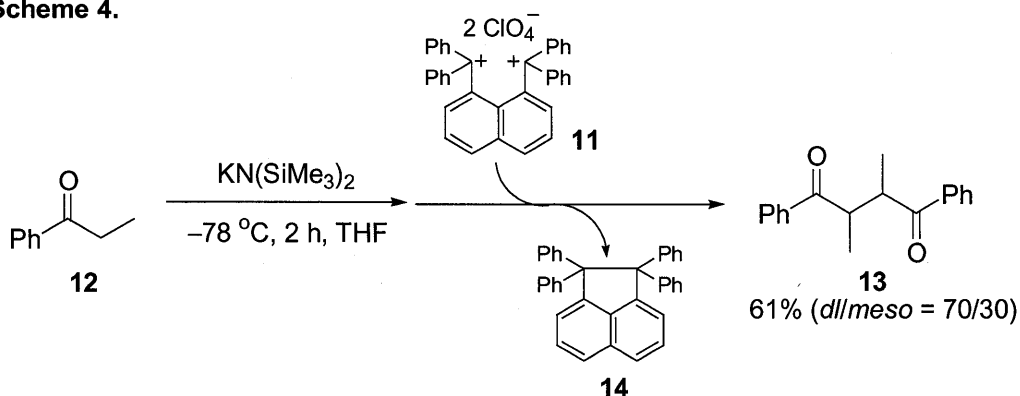
ジカチオン化合物 **11** の合成は、前駆体としてエーテル **10** を選び、1,8-ジブromoナフタレンから誘導したジオール **9** をトリフルオロ酢酸で脱水処理して合成した。このエーテル **10** をヘキサフルオロ-2-プロパノール中過塩素酸トリメチルシリルで処理すると、エーテル酸素がヘキサメチルジシロキサンとして脱離して無水条件で望みのジカチオン化合物 **11** が得られ、それをX線結晶構造解析により確認した(Scheme 3)。

Scheme 3.



プロピオフェノンから調製したエノラートにジカチオン化合物 **11** を作用させたところ、**11** へのエノラートの求核攻撃はほとんど起こらず、代わりにエノラートの酸化的カップリングが進行し 1,4-ジケトン **13** が生成した。このときジカチオン化合物 **11** は、2つのメチリウム中心が結合した 1,1,2,2-テトラフェニルアセナフテン **14** として回収され、ジカチオン化合物 **11** が2電子酸化剤として働いたことを確認できた。同じ反応をトリフェニルメチリウム塩で行うと、1,4-ジケトン **13** は全く得られず、代わりにエノラートのトリフェニルメチル化体が得られた。この結果より、ジカチオン化合物 **11** が求核剤の求核攻撃を受け難いカチオン化合物であることが明らかになり、モノカチオン化合物との反応性の差を明らかにした (Scheme 4)。

Scheme 4.

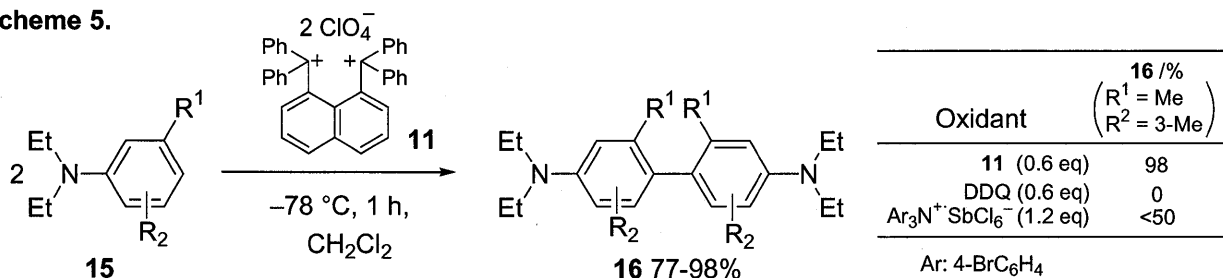


さらに、ジカチオン化合物 **11** の2電子酸化剤としての性質を利用することにより以下の3種のアニリン類の酸化反応を見出した。

2.2 ジカチオン化合物 **11** を用いる *N,N*-ジアルキルアニリンの酸化的カップリング

N,N-ジアルキルアニリン **15** とジカチオン化合物 **11** を反応させると、窒素原子上の脱アルキル化などの副反応は全く進行せず、**15** の酸化的カップリングが進行しベンジジン **16** が得られた。本反応は、*N,N*-ジアルキルアニリンのオルト位やメタ位でカップリングしたものは全く得られず、パラ位のみで選択的にカップリングする。特に、メタ位に置換基を持つものほど高収率でベンジジンを与え、3,5-ジメチル-*N,N*-ジエチルアニリンからは定量的に生成する。同様の酸化的カップリングを DDQ で行うと反応は全く進行せず、アミニウムラジカルカチオンを用いると多くの副生成物が生じた。このことから、ジカチオン化合物の酸化力は DDQ よりも強く、アミニウムラジカルよりも穏やかであると予想できる (Scheme 5)。

Scheme 5.

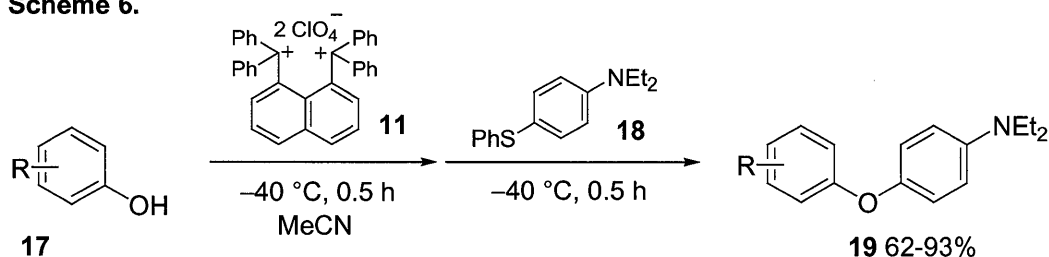


2.3 ジカチオン化合物 **11** とアニリン誘導体を用いるヘテロ原子上のアリール化反応

ジカチオン化合物 **11** が *N,N*-ジアルキルアニリン類の酸化的カップリングに有効であることがわかったため、**11** による *N,N*-ジアルキルアニリン類と他分子のクロスカップリングを試みた。フェノール類 **17** とジカチオン化合物 **11** を予め反応させそこに 4-フェニルチオ-*N,N*-ジエチルアニリンを添加すると、フェニルチオ基とフェノキシ基のイプソ位置換が進行しジアリールエーテル **19** が得られた。フェノール類から

のジアリールエーテル合成反応は、従来長時間の加熱還流を必要とするものが多いが、ジカチオン化合物 **11** を用いると低温かつ短時間でジアリールエーテルが合成できる。DDQ やアミニウムラジカルなどの他の有機酸化剤では収率良く目的物が得られず、ジカチオン化合物 **11** が他の酸化剤にはない特徴をもっていることがわかった(Scheme 6)。

Scheme 6.

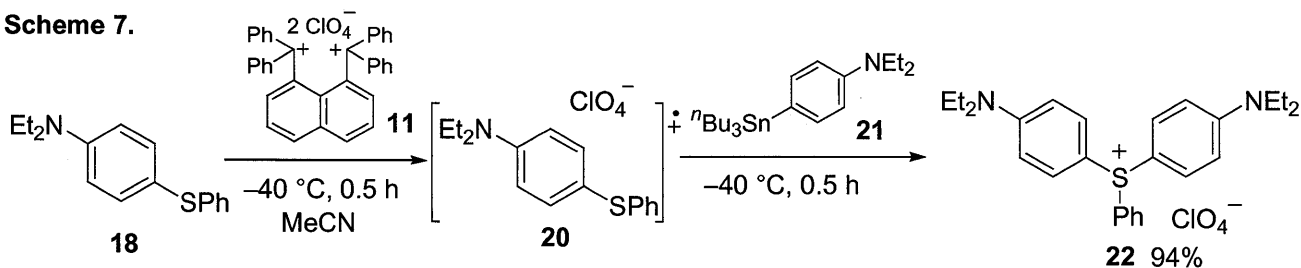


| Oxidant | 19 /% R = 4-MeO |
|--|---------------------------|
| 11 (0.6 eq) | 93 |
| DDQ (0.6 eq) | 48 |
| Ar ₃ N ⁺ SbCl ₆ ⁻ (1.2 eq) | 0 |

Ar: 4-BrC₆H₄

また、4-フェニルチオアニリン **18** とジカチオン化合物 **11** を反応させ、そこに 4-ジエチルアミノフェニルスズ **21** を作用させると、硫黄原子上への 4-ジエチルアミノフェニル化が進行し、トリアリールスルホニウム塩 **22** が高収率で得られることを見出した(Scheme 7)。トリアリールスルホニウム塩は合成困難であるが、ジカチオン化合物 **11** を用いる新しい酸化的な合成法を開発した。さらに、4-フェニルチオアニリン **18** のラジカルカチオン **20** の分子軌道計算を行ったところ、SOMO の係数が硫黄原子上で最も大きいことがわかった。そのため、4-ジエチルアミノフェニル基はラジカル的に硫黄原子上を攻撃することが示唆された。

Scheme 7.



以上筆者は、カルボカチオン、特にアルキルチオ基あるいはアリール基で安定化されたカルボカチオンに着目し、ケテンジチオアセタールを用いる 3 成分連結反応およびビス(トリアリールメチリウム)化合物の創製とそれを酸化剤として用いるアニリン類の酸化反応を開発した。