

# 新規 S=C=S ヘテロクムレンを配位子としたパラジウム触媒によるカップリング反応

日大生産工（院） ○ 藤崎 光

日大生産工 藤井 孝宜・平田 光男

## 【緒言】

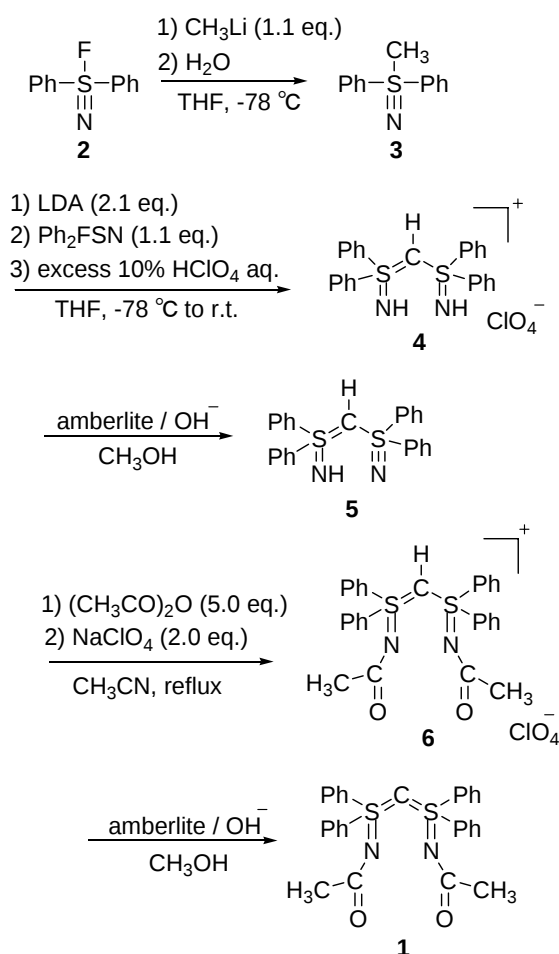
近年、ヘテロ原子を用いた有機化学は著しく発展し、特異的な反応や構造を有する新規化合物が数多く報告されている。本研究室でも、有機ヘテロ原子化合物に関する研究を行っており、その中で分子骨格に S=C=S 結合を有する新規ヘテロクムレン化合物の合成に成功している<sup>1)</sup>。X 線構造解析の結果、直線構造を有する C=C=C とは異なり、中心炭素原子が折れ曲がったダブルイリド構造を有していることがわかっている<sup>1)</sup>。また、中心炭素原子の反応性は親電子剤であるヨウ化メチルとの反応により、C-メチル化合物が得られていることから、求核性があることが明らかになっている<sup>2)</sup>。そこで本研究では、中心炭素原子の求核性を利用し、ヘテロクムレン化合物 (RN=)Ph<sub>2</sub>S=C=SPh<sub>2</sub>(=NR) (**1**) を配位子としたパラジウム錯体のカップリング反応への有用性について検討した。

## 【実験方法】

化合物 **1** の合成 (Scheme 1)<sup>1)</sup>

化合物 **2** をメチル化して化合物 **3** を得た後、両者をテトラヒドロフラン中、-78 °C から徐々に昇温させて反応させた。反応終了後、過剰量の過塩素酸水溶液で処理して化合物

**4** を単離した。さらに化合物 **4** をメタノールに溶解させ、塩基性イオン交換樹脂で処理して化合物 **5** を得た。化合物 **5** と過剰量の無水酢酸とをアセトニトリル還流中で反応後、過塩素酸ナトリウム水溶液で処理して化合物 **6** を単離し、メタノールに溶解後塩基性イオン交換樹脂で処理して化合物 **1** を得た。



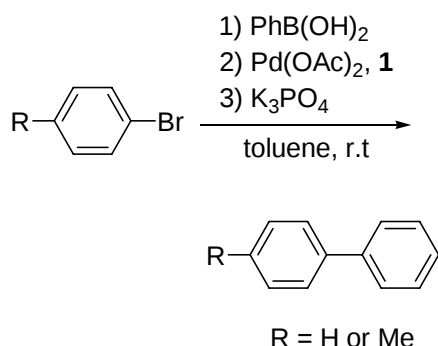
Scheme 1

## A Novel S=C=S heterocumulene compound as a ligand in palladium-catalyzed coupling reaction

Hikaru FUJISAKI, Takayoshi FUJII and Mitsuo HIRATA

フェニルホウ素酸とアリールブロミドのカップリング反応 (Scheme 2)

フェニルホウ素酸とアリールブロミドとをリン酸カリウムおよび 1 mol%の酢酸パラジウム存在下、トルエン溶媒中、室温で反応させた。次に、2 mol%の化合物 **1** を配位子とし、同条件で反応させて化合物 **1** の存在による反応への影響を調査した。



Scheme 2

#### 【結果および考察】

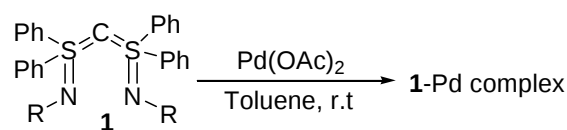
酢酸パラジウムのみを触媒として用いた場合はブロモベンゼン、*p*-ブロモトルエンのどちらの基質を用いても中程度の収率で目的化合物が得られた。化合物 **1** を配位子として用いた場合、収率の向上が期待されたが、配位子なしの場合より収率が下がってしまった (Table 1)。このことは、化合物 **1** のパラジウム錯体が形成されていないことが示唆された。実際に、反応混合物から *N*-アセチルスルフィミドが確認されたことから、この反応では、化合物 **1** の中心炭素原子に酢酸パラジウムが配位し、錯体が形成されるが、この錯体は非常に不安定であるため、化合物 **1** の C-S 結合の開裂が起こり、配位子の分解反応が優先的に起こったと考えられた。

Table 1 Effect of compound **1** in palladium-catalyzed coupling reaction

| entry | R  | Pd source            | ligand   | yield (%) |
|-------|----|----------------------|----------|-----------|
| 1     | H  | Pd(OAc) <sub>2</sub> | None     | 64        |
| 2     | H  | Pd(OAc) <sub>2</sub> | <b>1</b> | 25        |
| 3     | Me | Pd(OAc) <sub>2</sub> | None     | 60        |
| 4     | Me | Pd(OAc) <sub>2</sub> | <b>1</b> | 12        |

#### 【まとめ】

新規ヘテロクムレン化合物 **1** を配位子としてカップリング反応を試みたが、配位子なしの場合よりも収率が大幅に低下した。原因は化合物 **1** のパラジウム錯体が不安定であり、分解していることが挙げられる。今後は化合物 **1** の窒素上の置換基の検討を行い、安定な化合物 **1** のパラジウム錯体の合成を試みる (Scheme 3)。



Scheme 3

#### 【参考文献】

- 1) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, and T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2576 (2002).
- 2) 池田十三男 富山大学卒業論文 (2002).