

n-ブチルリチウムを触媒として用いる 1-アルキンの二量化反応と ヒドロアミノ化反応

木村 朋恵^{†,*}・田中 翔^{‡,§}・居城 朱美^{‡,¶}・鈴木 俊彰^{†,‡,#}

n-Butyllithium-Catalyzed Stereoselective Dimerization of 1-alkyne and Hydroamination

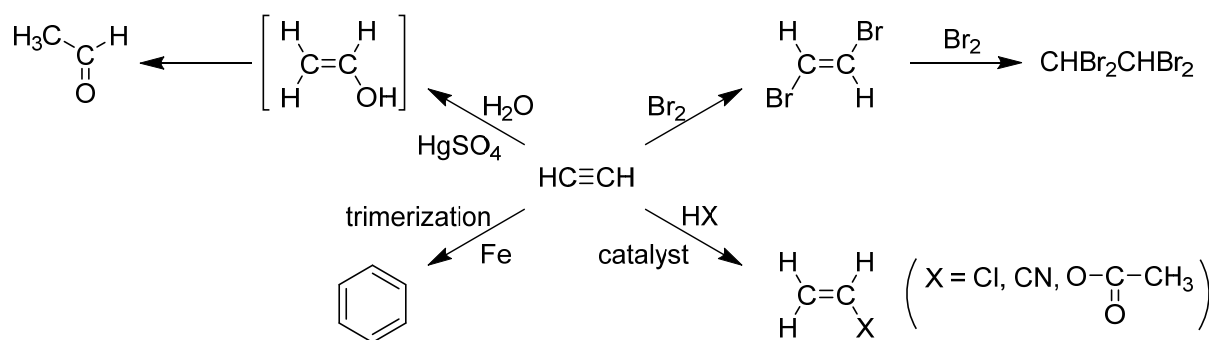
Tomoe KIMURA, Syo TANAKA, Akemi, IJIRO, Toshiaki SUZUKI

Abstract:

n-Butyllithium can serve as efficient catalyst precursors in the presence of small amounts of amines for the catalytic *cis*-selective head-to-head dimerization of 1-alkynes to give the corresponding conjugated *cis*-enynes; no adducts of alkynes and amines are detected. For example, phenylacetylene dimerized to afford *cis*-1,4-diphenyl-1-buten-3-yne in 70% yield at 120 °C for 240 hours with 13 mol % *n*-BuLi and 30 mol % of diisopropylamine without formation of enamines. However, in the presence of excess amount of pyrrolidine as solvent, the addition of pyrrolidine to 1-alkynes occurred to give enamines. The plausible reaction mechanisms are discussed.

1. はじめに

『高等学校 化学』では、アルキンの反応として、アセチレン HC≡CH への臭素の付加、塩化水素、シアン化水素、酢酸等の酸の付加、水の付加、三量化などについて学ぶ (Scheme 1)。アルキンは不飽和結合をもつため、種々の化合物と反応して付加化合物を与え、また、三量化して安定な芳香族化合物であるベンゼンを生じる。本研究では、1-アルキンの二量化および1-アルキンへのアミンの付加に着目した。



Scheme 1. Various reactions of acetylene

1-アルキンの二量化反応は、有機合成において重要な共役エンインを得るための原子効率の高い反応として知られており、種々の d-ブロック¹および f-ブロック²金属による触媒的二量化反応が報告されているが、head-to-head *cis*-エンインが選択的に得られることは極めて少なく、共役エンインが位置異性体 (2分子

† 横浜国立大学教育学研究科

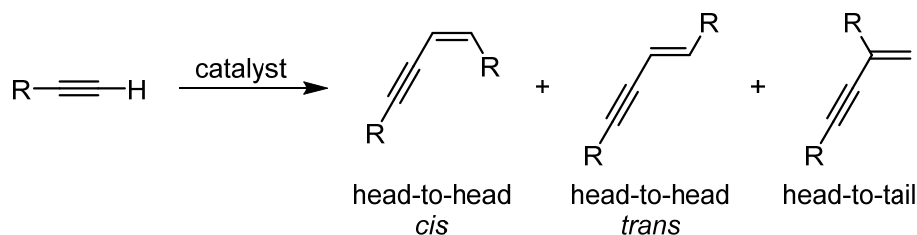
‡ 横浜国立大学教育人間科学部

横浜国立大学教育学部

* 公文国際学園中部・高等部

§ 青山学院初等部

¶ 羽村市立羽村西小学校



Scheme 2. Dimerization of phenylacetylene

が head-to-head あるいは head-to-tail で結合した化合物) および立体異性体 (head-to-head の場合, *cis*-体あるいは *trans*-体)の混合物として得られる場合がほとんどである (**Scheme 2**)。

しかし, 2003 年, 俣らは, ハーフサンドイッチ型希土類金属モノアルキル錯体を触媒前駆体として用いることにより, 芳香族 1-アルキンの head-to-head *cis*-選択的二量化反応に初めて成功した³。そこで, 後述する経緯のように, 本研究の *n*-ブチルリチウムを用いて 1-アルキンの二量化反応を行うという着想に至った。

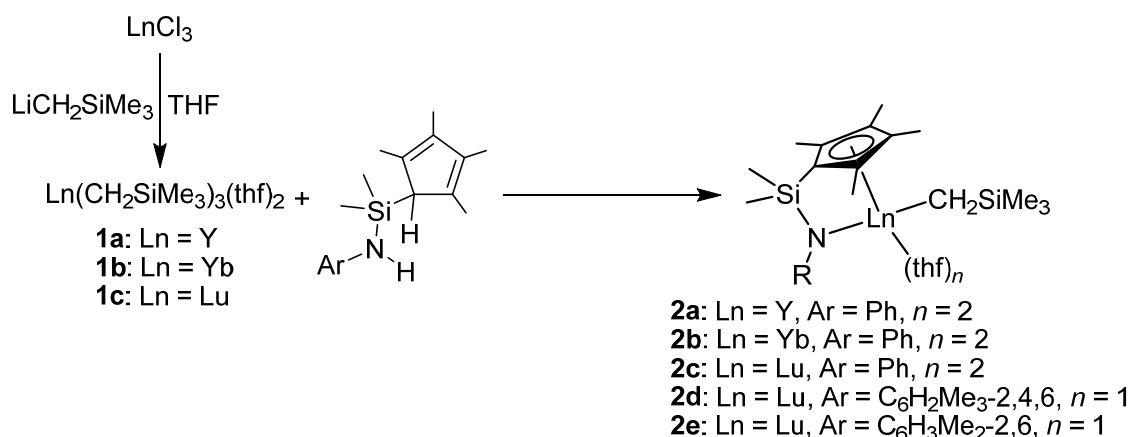
2. 希土類金属錯体触媒を用いる芳香族 1-アルキンの位置および立体選択的二量化反応

俣らは, **Scheme 3** に示すように, 希土類金属三塩化物と 3 当量のトリメチルシリルリチウム $\text{LiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ から得られるトリス(トリメチルシリルメチル)希土類金属 **1a-c** と (シクロペンタジエニル) (アミノ) ケイ素の反応により得られるシリレン架橋シクロペンタジエニル-アミド希土類金属アルキル錯体 **2a-e** を用いてフェニルアセチレン **3a** の二量化反応を行うと, 高選択的に *cis*-1,4-ジフェニル-1-ブテン-3-イン **4a** が得られることを見出した (**Table 1**)。特に, ルテチウム錯体 **2c-e** を用いた場合には, *cis*-エンイン **4a** のみが単一生成物として得られた。この反応は種々の 1-アルキンに適用できる。

一方, 筆者らは, 例えば, より合成の容易なトリアルキルイットリウム錯体 $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2$ (**1a**) を触媒として用い, テトラヒドロフラン (THF, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) 溶媒中, 一酸化炭素初圧 2 atm, 室温という穏やかな反応条件下でピロリジン **5a** のカルボニル化反応を行い, 1-ホルミルピペリジン **6a** が 67% の収率で得られることを見出している (**Scheme 4**)⁴。反応温度を 120 °C に上げると, 一酸化炭素初圧は 2 atm のままの低圧であっても収率は向上し, 90% 収率で **6a** を得ることが可能である。一般的に, 一酸化炭素は“やわらかい塩基”であり, “かたい酸”である希土類金属とは親和性はよくない。したがって, 一酸化炭素を用いる反応に希土類金属触媒を用いることは“常識外”であり, その点においてもこの反応は非常に大きな意義がある。

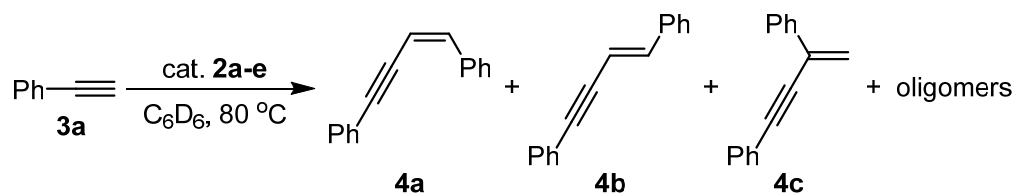
筆者らは, さらに有効な触媒を見出すべく, さらに検討を進め, *n*-ブチルリチウム ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$, *n*-BuLi) を用いてもアミンのカルボニル化反応が進行し, ジイソプロピルアミン **5b** を用いた場合には, 51% 収率で *N,N*-ジイソプロピルホルムアミド **6b** が得られることを見出し, すでに報告している (**Scheme 5**)⁵。収率は高くはないが, *n*-ブチルリチウムを用いてカルボニル化反応が進行することは常識的には考えられないことであり, 画期的な研究成果である。

続いて, 筆者らは, 一酸化炭素の代わりに 1-アルキンを用い, アミンとのカップリング反応について検討した。ヒドロアミノ化反応は, 種々の *d*-ブロックおよび *f*-ブロック金属触媒による分子内および分子間反応が報告されている (**Scheme 6**)⁶。そこで, トリアルキルイットリウム錯体 **1a** を用いてフェニルアセチレン **3a** とピロリジン **5a** の反応を検討したところ, フェニルアセチレン **3a** のヒドロアミノ化生成物 **7a-c** は得られず, フェニルアセチレン **3a** の位置および立体選択的に二量化反応が進行し, *cis*-1,4-ジフェニル-1-ブテン-3-イン **4a** が得られた (**Scheme 7**)。そのため, アミンを共存させることによりトリアルキル希土類金属 **1a-e** を用いても 1-アルキンの位置および立体選択的に二量化反応が進行し, *cis*-エンインが生成するのではないか, という考えに至った。



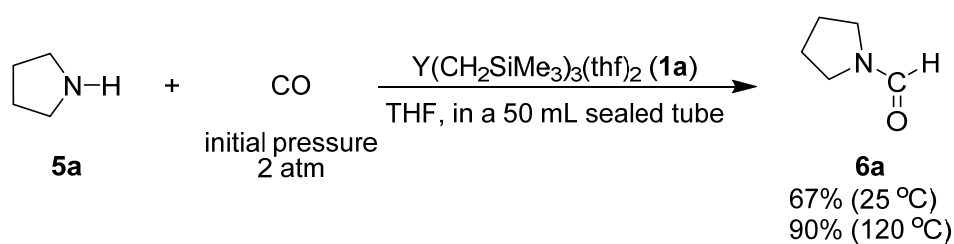
Scheme 3. Syntheses of silylene-linked cyclopentadienyl-amido rare-earth metal alkyl complexes **2a–e**

Table 1. Dimerization of phenylacetylene catalyzed by alf-sandwich rare-earth metal complexes **2a–e**^a

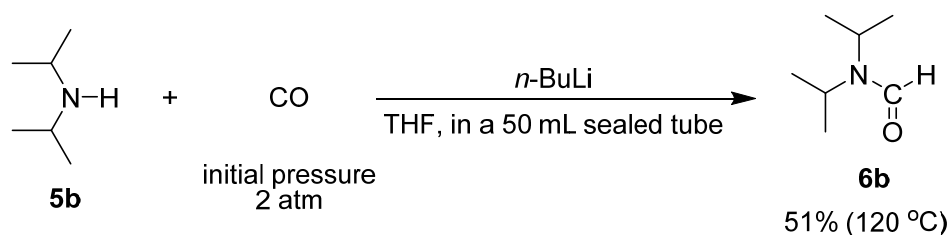


catalyst	reaction time (h)	conversion ^b (%)	product distribution ^b 4a:4b:4c:oligomer
2a	20	80	89:0:6:5
2b	18	69	92:0:0:8
2c	18	>99	100:0:0:0
2d	5	>99	100:0:0:0
2e	5	>99	100:0:0:0

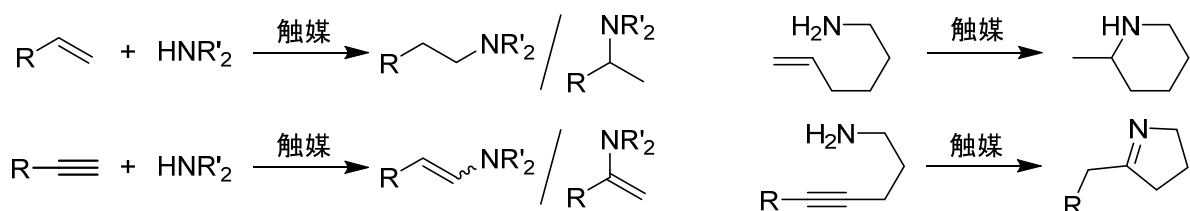
^a Conditions: phenylacetylene **3a** (1.0 mmol), catalyst **2a–e** (0.020 mmol), in C_6D_6 (0.45 mL) at 80 °C. ^b Determined by ^1H NMR and GC-MS.



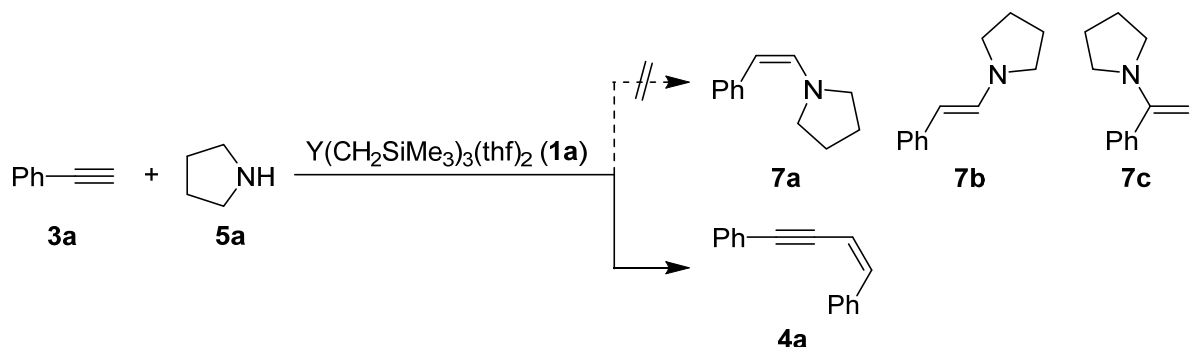
Scheme 4. Carbonylation of amine catalyzed by yttrium trialkyl complex under mild conditions



Scheme 5. Carbonylation of amine catalyzed by butyllithium under low pressure of carbon monoxide



Scheme 6. Inter- and intramolecular hydroamination of alkenes and alkynes



Scheme 7. Hydroamination of phenylacetylene

フェニルアセチレン **3a** 1.0 mmol に対し、25 mol % のピロリジン **5a** を共存させ、種々の希土類金属錯体を触媒として反応を行った結果を **Table 2** に示す。イットリウム錯体 **1a** または **8b**、ネオジウム錯体 **8d**、ガドリニウム錯体 **8e** を用いた場合には、室温で 15 時間反応させると、高収率かつ高選択的に *cis*-エンイン **4a** が得られる。この反応は、ピロリジン **5a** を共存させない場合には進行しない。イットリウム錯体 **1a** とピロリジン **5a** の反応により得られるトリ(ピロリジノ)イットリウム錯体 **9** を用いると、ピロリジン **5a** を加えなくても反応は進行した。ルテチウム錯体 **1c**、スカンジウム錯体 **8a**、ランタン錯体 **8c** を用いた場合には、反応はほとんど進行しない。

前述のように、ピロリジン **5a** のヒドロホルミル化反応では、トリアルキルイットリウム錯体 **1a** を触媒として用いると、1-ホルミルピロリジンが 90% 収率で得られる (**Scheme 4**) が、*n*-ブチルリチウムを用いた場合にも反応は進行する (**Scheme 5**)。そこで、本研究では、フェニルアセチレン **3a** の二量化反応においても、アミンを共存させることにより、*n*-ブチルリチウムによる触媒反応が進行するのかどうかを検討した。

3. アミン存在下での *n*-ブチルリチウムを用いる芳香族 1-アルキンの二量化/ヒドロアミノ化反応

(1) 代表的な実験方法

窒素雰囲気下で、50 mL シュレンク管に、溶媒 (THF, トルエン, またはアミン) 1.0 mL, フェニルアセチレン **3a** 5.0 mmol, アミン **5a-f** 1.5 mmol, 2.6 M *n*-ブチルリチウムヘキサン溶液 0.25 mL を加えた。密栓した後、所定温度で所定時間反応させた。反応終了後、GC 分析を行い、その結果から生成物の収率を算出した。

(2) 反応溶媒の検討

代表的な極性溶媒である THF (テトラヒドロフラン, C₄H₈O) と無極性溶媒であるトルエンを用いて実験を行った結果を **Scheme 8** に示す。THF を用いた場合には、低収率 (19%, **4a/4b** = 17/1.8) ながらも触媒量よりも多い *cis*-エンイン **4a** および少量の *trans*-エンイン **4b** が得られた。*head-to-tail* 二量化生成物であるエンイン **3c**, および、アミンとフェニルアセチレンのクロスカップリングであるエナミン **7a-c** は検出されなかった。

Table 2. Dimerization of phenylacetylene **3a** catalysed by trialkyl rare-earth metal complex **1a,c**, **8a–e**, and **9**^a

$\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2$
1a : Ln = Y
1c : Ln = Lu

8a : Ln = Sc
8b : Ln = Y
8c : Ln = La

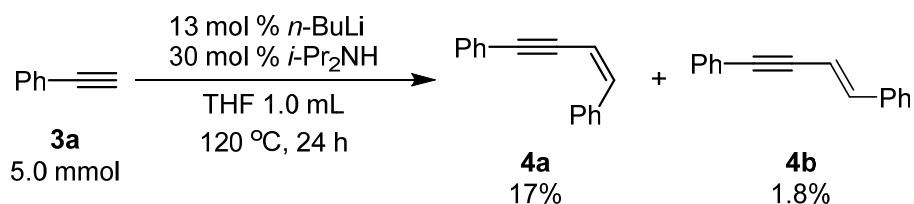
8d : Ln = Nd
8e : Ln = Gd

9

catalyst	(mol %)	amount of 5a (mol %)	reaction temperature ^b (°C)	time (h)	yield (%) ^c 4a/4b
1a	5	25	rt	15	93/0
1a	1	5	120	1	96/4
1a	1	0	120	10	9/1
1c	5	25	rt	15	3/0
8a	5	25	rt	15	4/0
8b	5	25	rt	15	81/0
8b	1	5	120	1	96/1
8c	5	25	rt	15	10/0
8d	5	25	rt	15	98/0
8e	5	25	rt	15	92/0
9	5	0	rt	10	95/0
9	1	0	120	1	92/6

^a Conditions: phenylacetylene **3a**, 1.0 mmol; catalyst, 1 or 5 mol %; pyrrolidine **5a**; THF, 0.5 mL. ^b rt : room temperature. ^c Determined by GC.

一方、トルエンを用いた場合には、二量化反応は全く進行しなかった。実験中、トルエンにジイソプロピルアミンを加えた後に *n*-ブチルリチウムを加えたところ、溶液が白濁したが、これは *n*-ブチルリチウムがアミンの水素を引き抜いて生成したリチウムジイソプロピルアミドがトルエンに溶けなかったために白濁したものと考えられる。そのため、トルエン溶媒では、アセチレンの二量化反応が進行しなかったものと推測される。これらのことから、アセチレンの二量化反応では、アミンのカルボニル化反応と同様に、リチウムアミド錯体の生成が必須であることが推測される。



Scheme 8. Dimerization of phenylacetylene catalyzed by *n*-BuLi

(3) *n*-ブチルリチウムとアミン量の検討

(2) で述べたように、アセチレンの二量化反応においてはリチウムアミド錯体の生成が必須であると考えられる。そこで、*n*-ブチルリチウムに対して加えるアミンの量を増減させることにより、*cis*-エンイン **4a** が生成する適切な条件を探した。アミンとしてジイソプロピルアミン{(CH₃)₂CH}₂NH **5b** その結果を **Table 3** に示す。

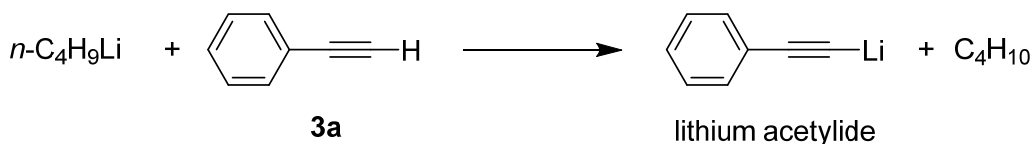
Table 3. Effects of amounts of *n*-BuLi and amine^a

amine / <i>n</i> -BuLi	yield (%) ^b 3a/3b	<i>cis</i> -select. (%) ^b
1.2	9.0 / 0.7	93
2.4	17.1 / 1.8	91
4.8	11.5 / 1.3	90
6.0	10.0 / 0.8	93

^a Conditions: phenylacetylene **3a**, 5.0 mmol; catalyst, 13 mol %; diisopropyl-amine **5a**; THF, 1.0 mL at 120 °C for 24 h. ^b Determined by GC.

アミン量が *n*-ブチルリチウムの 2.4 倍のときに、生成物の収率が **4a**, **4b** ともに最も高くなり、アミン量が多すぎると収率は低くなることが分かった。また、アミン量が増えても *cis*-体の選択率がほとんど変化しないことから、いずれの場合もリチウムアミドが触媒として働いていると考えられる。

一方、*n*-ブチルリチウムとフェニルアセチレン **3a** の反応では、アセチリドが生成することが知られている (**Scheme 9**)。そのため、アミン量が増加すると、アセチリドの生成が阻害され、結果としてエンイン **3a-b** の収率低下につながるものと推測される。



Scheme 9. Formation of lithium acetylide in the reaction of *n*-BuLi and phenylacetylene

(4) 反応温度の検討

THF の沸点が常圧で 66 °C であることから、封管したシュレンク管内でも反応温度を 100 °C 以上に上げることが難しいため、60~100 °C の反応温度の検討を行ったところ、80 °C 以下では *cis*-エンイン **3a** の収率は 2% 以下であった。したがって、フェニルアセチレンの二量化反応には、100 °C 以上の温度が必要である。

(5) 反応時間の検討

反応時間 24 時間では、*cis*-エンイン **3** の収率はわずか 17% であった。反応時間をさらに伸ばして反応を行ったところ、反応時間 240 時間で **3a** の収率が 70% まで向上した (**Table 4**)。その後、反応時間を伸ばしても収率は増加しなかった。また、反応時間を長くしても *cis* 選択率は 90% 以上に留まり、選択率の大きな低下は見られなかった。

Table 4. Effect of reaction time in the dimerization of phenylacetylene **3a**^a

$$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \xrightarrow[\text{THF 1.0 mL, 120 }^\circ\text{C}]{\text{13 mol \% } n\text{-BuLi, 30 mol \% } i\text{Pr}_2\text{NH}} \text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph} + \text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$$

3a (5.0 mmol) **4a** **4b**

time (h)	yield (%) ^b 3a/3b	<i>cis</i> -select. (%) ^b
3	0.9 / 0	100
4.5	1.1 / 0	100
6	2 / 0	100
10	3 / 0.2	93
24	17 / 1.8	91
48	21 / 1.4	94
72	23 / 1.4	95
96	30 / 1.7	95
240	70 / 6	91
408	66 / 6	91

^a Conditions: phenylacetylene **3a**, 5.0 mmol; catalyst, 13 mol %; diisopropylamine **5b**, 30 mol %, THF, 1.0 mL at 120 °C. ^b Determined by GC.

(6) 希土類金属錯体触媒との比較

n-ブチルリチウムとトリアルキルイットリウム錯体 **1a** について比較する。反応温度に注目すると、*n*-ブチルリチウムでは 80 °C 以下では反応がほとんど進まないのに対し、イットリウム錯体 **1a** を用いると室温においても反応が進行する。また、反応温度を 120 °C に上げると *n*-ブチルリチウムの 1/13 の触媒量で 96% という高収率でエンイン **3** が得られている。反応時間について比較をすると、イットリウム錯体 **1a** では室温で反応を行っても 60 時間で収率 100% に達しているが、*n*-ブチルリチウムでは 60 °C, 240 時間で 70% 程度である。したがって、触媒活性は、イットリウム錯体 **1a** のほうがはるかに高い。*cis* 選択率について比較すると、選択率 100% とはいかないものの、*n*-ブチルリチウムを用いた場合においても 90–95% である。

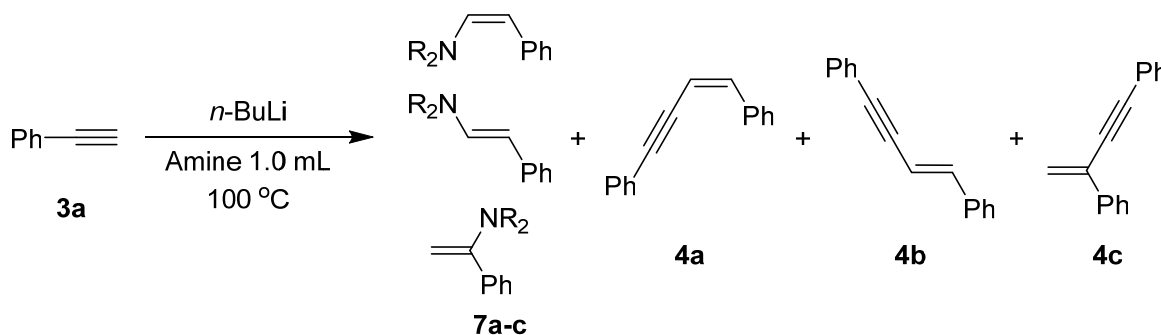
イットリウム錯体 **1a** と *n*-ブチルリチウムを比較すると、錯体 **1a** の方が優れているが、リチウム触媒の方が希土類触媒よりも遥かに安価であること、錯体 **1a** は合成する必要があること、合成には高度な技術が必要であること、希土類金属触媒を扱うには窒素ボックス等が必要であること、一方、*n*-ブチルリチウムは市販されていること等を考慮すると、希土類触媒に比べ、汎用的かつ実用的な触媒であるといえる。

(7) 大過剰のアミン存在下での反応

前記のように、THF 溶媒中で反応を行うと、*cis*-エンイン **4a** が高選択的に得られ、フェニルアセチレン **3a** とピロリジン **5a** のカップリング生成物は全く生成しない。そこで、大過剰のアミン **5a–f** を基質兼溶媒として用い、生成物分布に変化が見られるかどうか検討した。

ピロリジン (CH₂)₄NH (**5a**), ジイソプロピルアミン{(CH₃)₂CH}₂NH (**5b**), ピペリジン(CH₂)₅NH (**5c**), ジエチルアミン(CH₃CH₂)₂NH (**5d**), モルホリンO(CH₂CH₂)₂NH (**5e**), トリエチルアミン(CH₃CH₂)₃N (**5f**)の6種類について検討した。その結果を **Table 5** に示す。アセチレン **3a** とアミン **5** の 1 : 1 付加物である **3**

Table 5. Hydroamination and dimerization of phenylacetylene^a



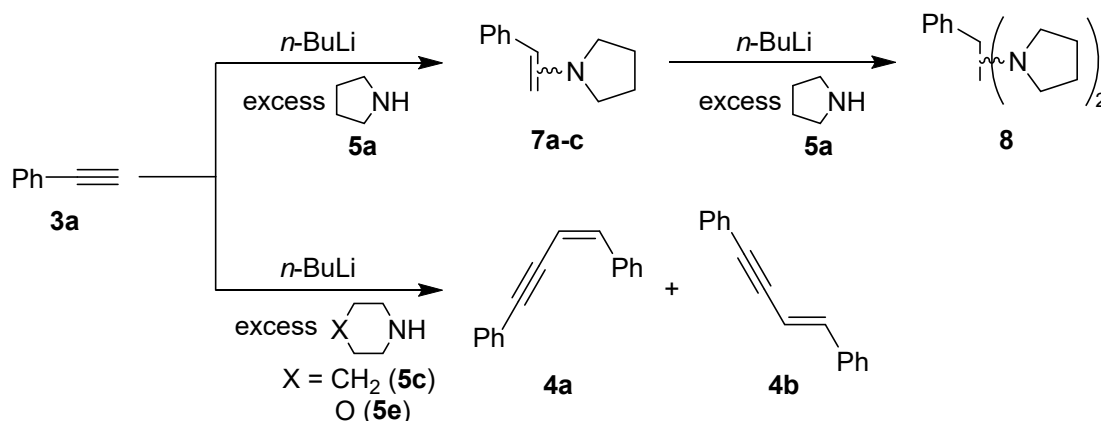
<i>n</i> -BuLi (mol %)	amines	reaction time (h)	yield (%) ^b				
			7a-c	3a	3b	3c	others
13	5a	24	37	0	0	0	51
13	5c	24	1	10	1	0	0
13	5c	48	1	15	3	1	0
26	5c	24	1	12	2	0	0
13	5e	24	0	8	1	0	0
26	5e	24	0	8	1	0	0

^a Conditions: phenylacetylene **2**, 5.0 mmol; catalyst, 13–26 mol %; amine, 1.0 mL at 100 °C for 24–48 h. ^b Determined by GC.

種のエナミン **9a-c** については同定が困難なため、収率は合わせて算出した。

13 mol % の *n*-ブチルリチウムを用い、大過剰のピロリジン **5a** を溶媒兼反応基質として 100 °C で 24 時間反応させると、フェニルアセチレン **3a** とピロリジン **5a** の 1:1 付加物であるエナミン **7a-c** が 27% 収率で得られ、フェニルアセチレン二量体 **4a-c** は全く生成しなかった。そのほか、フェニルアセチレン **3a** とピロリジン **5a** の 1:2 付加物 **10** と思われる高沸点生成物 (**others**) が 71% 生成していた。一方、ジイソプロピルアミン **5b**, ジエチルアミン **5d**, トリエチルアミン **5f** を用いた場合には反応はほとんど進行しなかった。ピロリジン **5a** と同じく環状第二級アミンであるピペリジン **5c**, モルホリン **5e** を用いると、同様の条件下では *cis*-enyne **4a** が主生成物として 10% 程度生成したが、エナミン **7a-c** や高沸点生成物 (**others**) は検出されなかった。触媒量を増やしたり、反応時間を延ばしたりしても収率や選択性に大きな影響はなかった。

以上の結果から、Scheme 10 に示すように、アミンとして大過剰のピロリジン **5a** を用いると、フェニルアセチレン **2** の二量化よりもヒドロアミノ化が優先して起こりエナミン **7a-c** が生成し、これがさらにピロリジン **5a** と反応してフェニルアセチレン **3a** とピロリジン **5a** の 1:2 付加物 **8** が生成すると考えられる。大過剰のピペリジン **5c** やモルホリン **5e** を用いた場合には、フェニルアセチレン **2** の二量化が優先して起こり、ヒドロアミノ化はほとんど進行しないと思われる。また、二量体 **4a-c** はアミンとは反応しないため、高沸点生成物も検出されなかったと推測される。したがって、*n*-ブチルリチウムを用いてのフェニルアセチレン **3a** とアミン **5a-f** の反応は、アミンのわずかな塩基性の差や立体構造のわずかな違いにより大きく左右されることが分かり、反応を制御することが極めて難しいという結論に至った。



Scheme 10. Reaction of phenylacetylene **3a** with excess amines in the presence of *n*-BuLi

4. アミン存在下での *n*-ブチルリチウムを用いるフェニルアセチレンの二量化／ヒドロアミノ化反応の反応機構

シリレン架橋シクロペンタジエニルアミド希土類金属アルキル錯体 **1** を用いた場合、アセチレンとの反応によりアセチリド架橋二核錯体が生成し、それが触媒活性種として *head-to-head, cis* 選択性が発現していることから、*n*-ブチルリチウムを用いた場合にもアセチリド架橋二核錯体を触媒活性種として反応が進行すると考えられる。推測される反応機構を **Scheme 11** に示す。

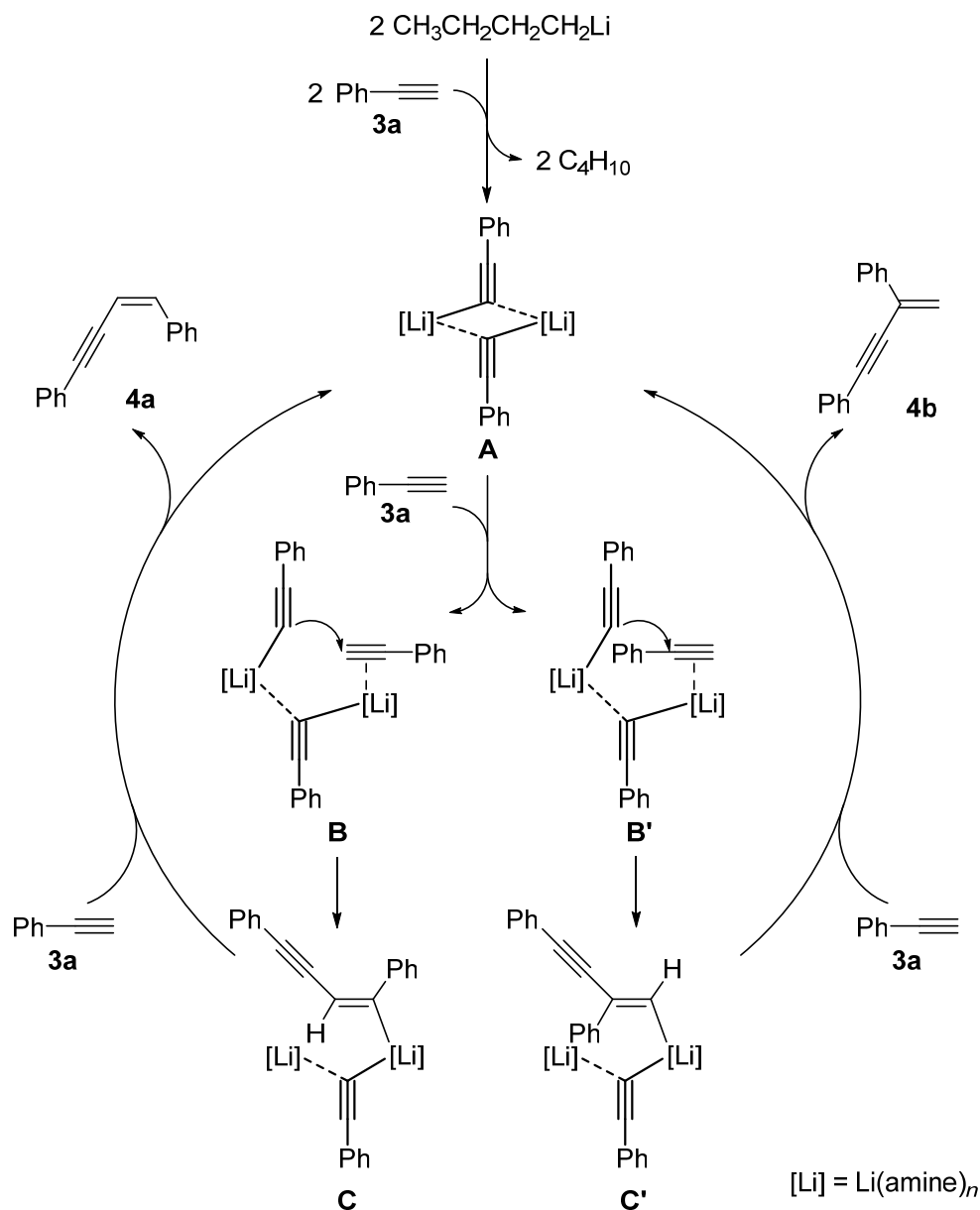
n-ブチルリチウムとフェニルアセチレン **3a** の反応により得られる二核アセチリド種 **A** にアセチレン **3a** が配位し、架橋アセチリドの一方の結合が切断されることにより、**B** あるいは **B'** が生成する。この反応では、触媒が二核構造を保持したまま反応が進行することが重要であり、**B** の配位アルキンにアセチリドが“分子間”的に攻撃することにより錯体 **C** が生成し、別のアセチレン **3a** と反応することにより *head-to-head, cis*-エンイン **4a** が解離し、アセチリド種 **A** が再生する。一方、**B'** および **C'** を経由すれば、*head-to-tail* エンイン **4c** が得られる。なお、この反応においてはアミンの存在が不可欠であることから、リチウムにはアミンが配位していることが必要と思われる。

また、この反応では少量の *head-to-head, trans*-エンイン **4b** も生成している。その反応機構を **Scheme 12** に示す。反応は、単核リチウムアセチリドを経由して“分子内”付加によりエンイン **4b** が得られると推測される。ただし、この場合もアミンの存在が不可欠であることから、リチウムにはアミンが配位していると思われる。

一方、ピロリジン **5a** を大過剰に用いた場合にはヒドロアミノ化が優先して起こる。推測される反応機構を **Scheme 13** に示す。まず、*n*-ブチルリチウムとピロリジン **5a** からリチウムアミドが生成し、それがフェニルアセチレン **3a** に付加し、ピロリジン **5a** と反応することによりエナミン **7a-c** が解離し、リチウムアミドが再生すると推測される。

5. まとめ

本研究ではアミン存在下での *n*-ブチルリチウムを用いた 1-アルキン *head-to-head, cis*-選択的的二量化反応とヒドロアミノ化反応について検討した。その結果、THF 溶媒中で少量のジイソプロピルアミン **5b** 存在下で反応を行うと、*head-to-head, cis*-選択的的二量化反応が優先的に進行し、*cis*-1,4-ジフェニル-1-ブテン-3-イン **4a** が最大 70%収率で得られ、エナミン **7** の生成は確認されなかった。一方、大過剰のピロリジン **5a** を反応基質兼溶媒として用いると、ヒドロアミノ化反応が優先して起こり、エナミン **7** が 37%得られ、エンイン **4a**-

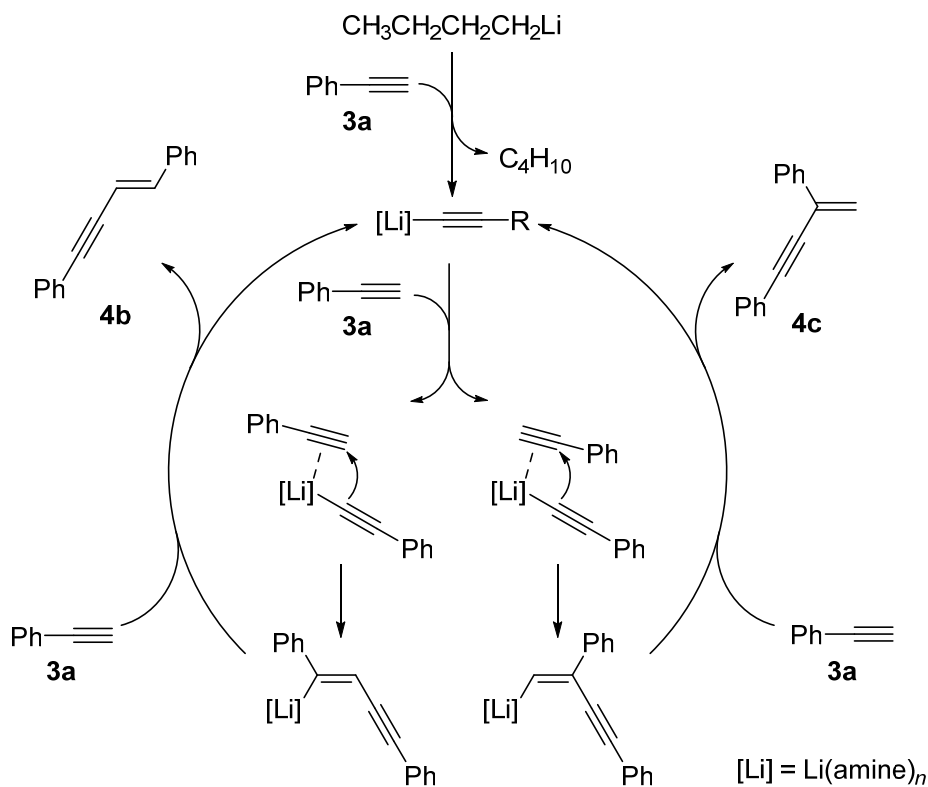


Scheme 11. Plausible mechanism of formation of enyne **4a** and **4c** by dimerization of phenylacetylene **3a** catalyzed *n*-BuLi

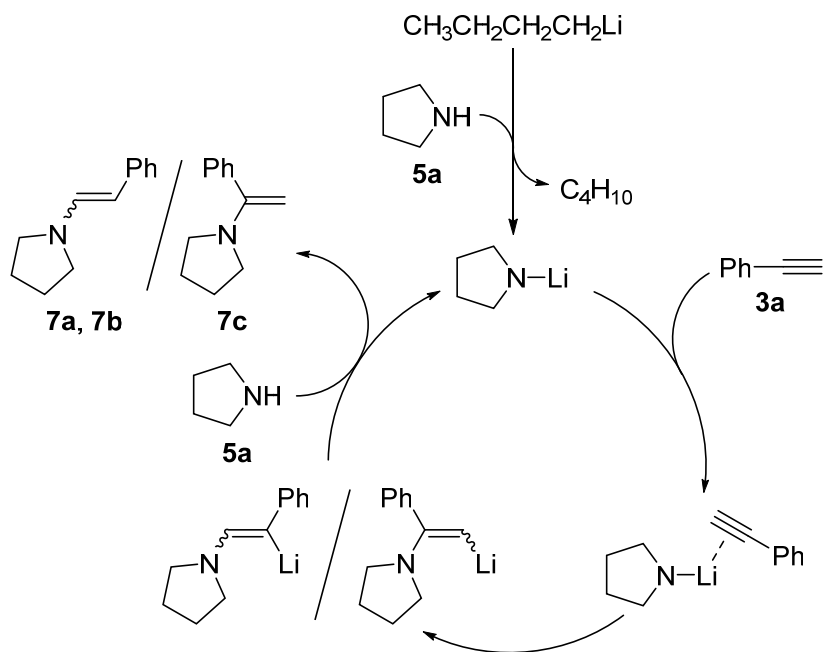
c は検出されなかった。このように、本反応は、アミンのわずかな塩基性の差や立体構造のわずかな違いにより大きく左右されることが分かり、反応を制御することが極めて難しいという結論に至った。

希土類金属錯体触媒と *n*-ブチルリチウムを比較すると、触媒活性や位置および立体選択性は、希土類金属錯体触媒のほうがはるかに高い。また、*n*-ブチルリチウムの場合には、用いるアミンの種類によって、反応性が大きく左右されるという困難さが伴う。しかし、金属のコストや触媒合成の困難さなどを総合して考えれば、少量のジイソプロピルアミン **5b** 存在下で *cis*-1,4-ジフェニル-1-ブテン-3-イン **4a** が最大 70% 収率で得

られたことは、非常に大きな意義がある。また、*n*-ブチルリチウムを用いて 1-アルキンの二量化反応を行うことは、一般的には信じられ難いことであり、少量のアミンを加えさえすれば 1-アルキンの二量化が進行するだけでなく、位置および立体選択的に *head-to-head*, *cis*-エンインが得られたことは、化学的な意義も大きい。



Scheme 12. Plausible mechanism of formation of enynes **4b** and **4c** by dimerization of phenylacetylene **3a** catalyzed *n*-BuLi



Scheme 13. Plausible mechanism of formation of enamines **7a-c** by hydroamination of phenylacetylene **3a** catalyzed *n*-BuLi

『高等学校 化学』では、「有機化学」の単元において、「アセチレンは赤熱した鉄に触れさせると三量化してベンゼンが生成する」ことを学ぶ。しかし、本研究のように別の適切な触媒を用いると、アセチレンを位置および立体選択的に二量化することも可能である。本研究の内容は高校生にとっては難しい反応であるが、用いる触媒によって、同じ化合物を用いても異なる生成物を作ることができることから、「触媒」について学ぶ上では有用な教材になりうると考える。

参考文献

- 1 For examples, see: (a) Rubina, M.; Gevorgyan, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11107; (b) Herrmann, W. A.; Böhm, V. P. W.; Gstöttmayr, C. W. K.; Grosche, M.; Reisinger, C.-P.; Weskamp, T. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 616; (c) Ohmura, T.; Yorozuya, S.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N. *Organometallics* **2000**, *19*, 365; (d) Nishibayashi, Y.; Yamanashi, M.; Wakiji, I.; Hidai, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2909; (e) Qü, J.-P.; Masui, D.; Ishii, Y.; Hidai, M. *Chem. Lett.* **1998**, 1003; (f) Trost, B. M.; Sorum, M. T.; Chan, C.; Harms, A. E.; Rühler, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 698; (g) Yi, C. S.; Liu, N. *Organometallics* **1996**, *15*, 3968; (h) Bianchini, C.; Frediani, P.; Masi, D.; Peruzzini, M.; Zanobini, F. *Organometallics* **1994**, *13*, 4616; (i) Jun, C.-H.; Lu, Z.; Crabtree, R. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7119.
- 2 For examples, see: (a) Duchateau, R.; van Wee, C. T.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1996**, *15*, 2291; (b) Schaverien, C. J. *Organometallics* **1994**, *13*, 69; (c) Evans, W. J.; Keyer, R. A.; Ziller, J. W. *Organometallics* **1993**, *12*, 2618; (d) Heeres, H. J.; Nijhoff, J.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1993**, *12*, 2609; (e) Forsyth, C. M.; Nolan, S. P.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Organometallics* **1993**, *12*, 3618; (f) Heeres, H. J.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1991**, *10*, 1980; (g) den Haan, K. H.; Wielstra, Y.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1987**, *6*, 2053; (h) Haskel, A.; Straub, T.; Dash, A. K.; Eisen, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3014; (i) Dash, A. K.; Gourevich, I.; Wang, J. Q.; Wang, J.; Kapon, M.; Eisen, M. S. *Organometallics* **2001**, *20*, 5084.
- 3 (a) Nishiura, M.; Hou Z.; Wakatsuki, Y.; Yamaki, T.; Miyamoto, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1184; (b) 鈴木 俊彰, 張 文雄, 西浦 正芳, 侯 召民 *有機合成化学協会誌* **2009**, *67*, 451.
- 4 (a) 鈴木 俊彰, 侯 召民 第 55 回有機金属化学討論会, P3C-20 (2008); (b) 鈴木 俊彰, 佐藤 可奈, 侯 召民 日本化学会第 4 回関東支部大会, P1-087 (2010).
- 5 (a) 佐藤 可奈, 木村 朋恵, 鈴木 俊彰 *横浜国立大学教育人間科学部紀要IV, 自然科学* **2017**, *19*, 9; (b) 鈴木 俊彰, 木村 朋恵, 佐藤 可奈, 侯 召民 第 11 回 GSC シンポジウム, A-19 (2011); (c) 鈴木 俊彰, 木村 朋恵, 佐藤 可奈 日本化学会第 5 回関東支部大会, PA2b026 (2011); (d) 鈴木 俊彰, 木村 朋恵, 佐藤 可奈 日本化学会第 1 回 CSJ 化学フェスタ, P8-25 (2011);
- 6 (a) Müller, T. E.; Hultsch, K. C.; Yus, M.; Foubelo, F.; Tada, M. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3892; (b) Ison, F.; Beleskaya, I. P.; Yus, M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3079; (c) Müller, T. E.; Beller, M. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675; (d) Hong, S.; Marks, T. J. *Acc. Chem Res.* **2004**, *37*, 673.