四員環アミノホスフィン誘導体の簡便合成法の開発と応用

(愛媛大院理工¹) ○西端 智仁¹、松下 詩穂¹、林 実¹、太田 英俊¹

Facile Synthesis and Application of Four-membered Aminophosphine Derivatives (¹Graduate School of Science and Engineering, Ehime University) OTomohito Nishibata, Shiho Matsushita, Minoru Hayashi, Hidetoshi Ohta

Heterocycles containing nitrogen and phosphorus atoms are promising compounds as ligands because of their particular coordination potentials. On the other hand, we have already reported a synthesis of aminophosphine derivatives with a P-C-N connection by the reaction of phosphine sulfides having a hydroxymethyl group with an amine. We wish to report a successful synthesis of four-membered cyclic aminophosphine derivatives by applying the reaction of bi-functional phosphine sulfide precursors with a primary amine.

Hydroxymethylphosphine sulfide 1 and benzylamine 2 were reacted as a model reaction in 10 mM concentration using DBU as a base catalyst. The desired four-membered cyclic aminophosphine derivative 3 was obtained in 63% yield. On the other hand, more diluted conditions (1 mM), the yield of compound 3 was increased to 91%, indicating that 1 mM was the best condition. We will report the results and the scope of the reaction in detail. The reduction of the obtained sulfide will be also reported.

Keywords: Aminophosphine; Amine; Phosphine sulfide

環内にリン原子、窒素原子を含む環状化合物は、二つの異なる元素の特徴を活かした配位子等への応用が期待できる興味深い化合物である。一方演者らは、ヒドロキシメチル基を有するホスフィンスルフィドと各種アミンとの反応によって、P-C-N 骨格を有するアミノホスフィン誘導体が効率よく得られることを報告している「、2」。今回この反応を応用し、二官能性のホスフィンスルフィド前駆体と第一級アミンの反応により、リン原子と窒素原子を環内に含む四員環アミノホスフィン誘導体の合成を行ったので報告する。

モデル反応として、ヒドロキシメチルホスフィンスルフィド 1 とベンジルアミン 2 の反応を検討した。塩基触媒として DBU を用い、10 mM の高希釈条件下で行ったところ、期待した通り四員環アミノホスフィン誘導体 3 が得られたものの、その収率は 61%であった。そこで、さらに希釈した 1 mM の条件で反応を行ったところ、化合物 3 が収率 91% で得られることがわかった。発表では、この反応の詳細と基質適用範囲を述べるとともに、化合物 3 のホスフィンスルフィド基の還元による 4 への変換についても述べる。

- 1) 松下 詩穂、林 実、太田 英俊、第 33 回基礎有機化学討論会 1P-106
- 2) 松下 詩穂、太田 英俊、林 実、日本化学会 第 103 春季年会 E1133-2pm-05