

共役ジエンとアルキンとの分子間環化二量化によるビシクロ [3.1.0]ヘキセンの位置及びジアステレオ選択的合成

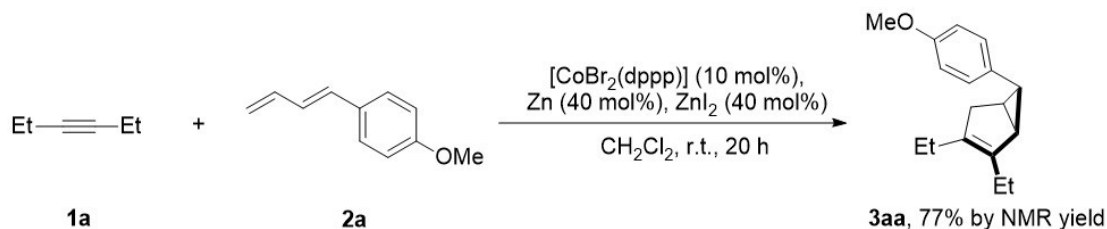
(東農工大院工) ○富田 雄介・原口 尚人・清田 小織・小峰 伸之・平野 雅文
Regio- and Diastereoselective Synthesis of Bicyclo[3.1.0]hexene by Intermolecular
Cyclodimerization of Conjugated Dienes with Alkynes (*Graduate School of Engineering,
Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Yusuke Tomita, Naoto Haraguchi, Sayori
Kiyota, Nobuyuki Komine, Masafumi Hirano

We have reported a Ru(0)-catalyzed cross-dimerization of internal alkynes with conjugated dienes to produce conjugated hexatrienes.¹⁾ When a Co catalyst, [CoBr₂(diphosphine)]/Zn/ZnI₂, is used in this reaction, we have found a divergent reaction giving bicyclo[3.1.0]hexenes (**3**), 3-vinylcyclobutenes (**4**), and 1,4-cyclohexadienes (**5**), depending on the phosphines and substrates. Treatment of 3-hexyne (**1a**) with (*E*)-butadien-1-yl-4-anisole (**2a**) in the presence of [CoBr₂(dppp)] (10 mol%)/Zn (40 mol%)/ZnI₂ (40 mol%) at room temperature for 20 h in methylene dichloride produces *rac*-(1*S*,5*S*,6*R*)-2,3-diethyl-6-(4-anisyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-ene (**3aa**) as a single diastereomer in 77% NMR yield. In this reaction, **4aa** is quantitatively yielded when PPh₃ is used as the ancillary ligand, and **5aa** is dominantly obtained in 38% yield when dppe is used. Reactions using dialkylacetylenes and (*E*)-butadien-1-ylarenes tend to give **3**.

Keywords : Bicyclo[3.1.0]hexene; Divergent Reaction; Regio- and Diastereoselective Synthesis

これまでに我々は Ru(0)錯体触媒による内部アルキンと共役ジエンとの鎖状交差二量化反応により共役トリエンが生成することを報告している¹⁾。この反応を [CoBr₂(diphosphine)]/Zn/ZnI₂ を触媒として行ったところ、ホスフィン配位子や基質によりビシクロ[3.1.0]ヘキセン(**3**)、3-ビニルシクロブテン(**4**)および1,4-シクロヘキサジエン(**5**)を作り分けることができるダイバージェントな反応を発見したので報告する。

3-ヘキシン(**1a**)と(*E*)-4-ブタジエニルアニソール(**2a**)を [CoBr₂(dppp)] (10 mol%)/Zn (40 mol%)/ZnI₂ (40 mol%)の存在下で塩化メチレン中、室温で20時間反応させたところ、*rac*-(1*S*,5*S*,6*R*)-2,3-ジエチル-6-(4-アニシル)ビシクロ[3.1.0]ヘキサ-2-エン(**3aa**)が77% (NMR 収率)で単一のジアステレオマーとして得られた。この反応では支持配位子に2当量のPPh₃を用いると**4aa**が定量的に生成し、dppeを用いると**5aa**が主生成物として収率38%で生成した。また、この反応ではジアルキルアセチレンと(*E*)-ブタジエニルアレーンを用いると**3**が生成する傾向にあることが分かった。



1) S. Kiyota, S. In, R. Saito, N. Komine, M. Hirano, *Organometallics*, **2016**, 35, 4033.