

ニッケル触媒を用いたビニルシクロプロパン転位における位置選択性の配位子制御

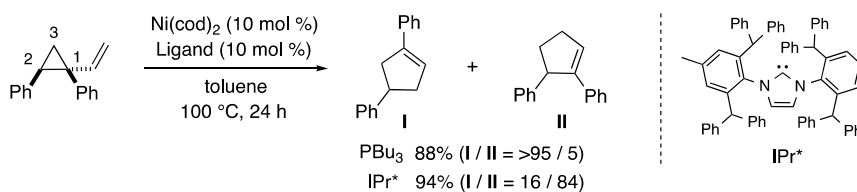
(岡山大院自然¹・京大院工²) ○入船 恵一¹・中室 貴幸²・村上 正浩²・三浦 智也¹
 Ligand-Controlled Regiodivergence in Nickel-Catalyzed Rearrangement of Vinylcyclopropanes (¹*Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University*, ²*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Keiichi Irifune,¹ Takayuki Nakamuro,² Masahiro Murakami,² Tomoya Miura¹

A vinylcyclopropane-cyclopentene rearrangement catalyzed by transition metals, *e.g.*, nickel,¹ is well-known. In most cases, a simple vinylcyclopropane with no other substituents has been used as a substrate. Therefore, when substituted vinylcyclopropanes are applied in the rearrangement, the position at which the carbon-carbon bonds are cleaved is unclear. We report here a nickel-catalyzed regiodivergent rearrangement of 1,2-diaryl-1-vinylcyclopropanes, wherein the ligand environment around the nickel center dictates the regiochemical outcome. The carbon-carbon bond was cleaved between C(1) and C(2) positions to give 1,4-diarylcyclopent-1-enes when PBu₃ was used as a ligand. On the other hand, the carbon-carbon bond was cleaved between C(1) and C(3) positions to give 1,5-diarylcyclopent-1-enes when IPr* was used as a ligand.²

Keywords : *nickel, rearrangement, vinylcyclopropane, C-C bond cleavage, regioselectivity*

ビニルシクロプロパンは、ニッケル触媒など遷移金属触媒の存在下でシクロペンテンに転位することが知られている。しかし、報告されている例の多くはシクロプロパン環上に置換基のないものであり、転位反応における位置選択性はあまり研究されていない。そこで、我々はニッケル触媒を用いて、1,2-ジアリール-1-ビニルシクロプロパンの転位反応を行い、ビニルシクロプロパン転位反応の位置選択性を調べたところ、配位子により炭素-炭素結合の切断位置を制御することが可能であることがわかった。

1,2-ジフェニル-1-ビニルシクロプロパンに Ni(cod)₂ (10 mol %) と配位子 (10 mol %) を加えて、トルエン溶媒中、100 °C で 24 時間反応させた。PBu₃ を配位子として用いた場合、C(1)位と C(2)位の間の炭素-炭素結合が切断されて転位した 1,4-ジフェニルシクロペンテン (**I**) が得られた。一方、IPr*を配位子として用いた場合、C(1)位と C(3)位の間の炭素-炭素結合が切断されて転位した 1,5-ジフェニルシクロペンテン (**II**) が得られた。



1) M. Murakami, S. Nishida, *Chem. Lett.* **1979**, 927. 2) G. Berthon-Gelloz, M. A. Siegler, A. L. Spek, B. Tinant, J. N. H. Reek I. E. Markó, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1444.