

Ni 触媒を用いたプロパルギル位置換反応における高活性アレニルニッケル錯体中間体の捕捉

(阪府大院理) ○宮崎 祐輔・道上 健一・植田 光洋・大橋 理人

Isolation of Highly-Active Alleneylnickel Complex Intermediates in Ni-Catalyzed Propargylic Substitution Reactions (*Graduate School of Science, Osaka Prefecture University*)

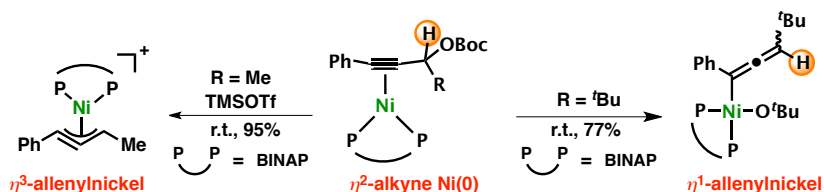
○Yusuke Miyazaki, Kenichi Michigami, Mitsuhiro Ueda, Masato Ohashi

Although Allenylpalladium complexes have been recognized as key intermediates in the Pd-catalyzed propargylic substitution reaction, allenynickel congeners, plausible key reaction intermediates in the recently-developed Ni-catalyzed asymmetric propargylic substitution reactions, have not been isolated thus far. The reaction of propargylic *tert*-butylcarbonate with an equimolar amount of Ni(cod)₂ were conducted in the presence of various phosphine ligands. As a result, employing BINAP as an auxiliary ligand in toluene at room temperature led to the η^1 -allenynickel complex in 77% isolated yield.

Keywords : Nickel complex; Propargylic substitution; Allenynickel complex

アレニルパラジウム錯体はプロパルギル位置換反応の鍵中間体として知られており、これまでに数多くの類縁体が単離されその分子構造が決定されている¹⁾。一方、Ni 触媒を用いた不斉プロパルギル位置換反応が近年数例報告されているが²⁾、その鍵中間体として提唱されているアレニルニッケル錯体の単離および構造活性相関の検証例は皆無である。本発表では、種々の配位子存在下で調製したアレニルニッケル錯体の構造と反応性について述べる。

プロパルギルカーボネートに対して等モル量の Ni(cod)₂ と BINAP をトルエン中で作用させたところ、系中で生じた η^2 -alkyne Ni(0) 錯体上で C–O 結合の酸化的付加が進行し、 η^1 -allenynickel 錯体を収率 77% で与えることを見出した。また、 η^2 -alkyne Ni(0) 錯体に対して trimethylsilyl trifluoromethanesulfonate (TMSOTf) を反応させたところ、カチオン性 η^3 -allenynickel 錯体が収率 95% で得られた。



- (a) S. Ogoshi, K. Tsutsumi, H. Kurosawa, *J. Organometallic Chem.* **1995**, 493, 19–21. (b) H. Kurosawa, S. Ogoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71, 973–984. (c) K. Tsutsumi, T. Kawase, K. Kakiuchi, Y. Okada, S. Ogoshi, H. Kurosawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 2687–2692.
- (a) K. Watanabe, Y. Miyazaki, M. Okubo, B. Zhou, H. Tsuji, M. Kawatsura, *Org. Lett.* **2018**, 20, 5448–5451. (b) Y. Miyazaki, B. Zhou, H. Tsuji, M. Kawatsura, *Org. Lett.* **2020**, 22, 2049–2053. (c) H. Tsuji, Y. Shimizu, Y. Miyazaki, M. Kawatsura, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 1002–1005.