

タングステンビニルカルベン錯体と内部アルキンの反応による多置換シクロペンタジエンの合成

(阪大院基礎工¹、阪大院薬²) ○山本 晶¹・秋山 拓弥¹・劔 隼人¹・真島 和志²
 Synthesis of Multi-substituted Cyclopentadiene Derivatives from Tungsten Vinylcarbene Complexes and Internal Alkynes (¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Osaka University) ○Akira Yamamoto¹, Takuya Akiyama¹, Hayato Tsurugi¹, Kazushi Mashima²

Multi-substituted cyclopentadiene derivatives are valuable precursors of cyclopentadienyl ligands applicable for many types of coordination complexes. Among the various synthetic methods for the cyclopentadienes, [2+2+1]-cycloaddition of two alkynes and one C1 sources has been particularly investigated due to their synthetic utility to use easily available starting materials in a single step.¹ Herein, we report on tungsten-mediated [2+2+1]-cycloaddition using tungsten vinylcarbene complex **1** and two equivalents of internal alkynes. By following the reaction progress using ¹H NMR measurements, we found that enyne metathesis of complex **1** with one equiv. of internal alkyne forms dienylcarbene complex **A**. Then, second equiv. of an internal alkyne incorporates into **A**, and subsequent intramolecular electro-cyclization produces cyclopentadienes **2** and **2'** together with (η^2 -alkyne)tungsten complex **B**. Upon addition of a different internal alkyne to **A**, dissymmetric cyclopentadiene derivatives were selectively obtained.

Keywords : Tungsten; Cyclopentadiene; Enyne metathesis; Cyclopropene; Internal Alkyne

多置換シクロペンタジエン誘導体はシクロペンタジエニル配位子の前駆体として有用な化合物群の一つである。数ある合成法の中でも、遷移金属触媒を用いる二分子のアルキンと C1 炭素源による [2+2+1]-環化付加反応は、入手容易な基質からシクロペンタジエン骨格を一挙に構築できることから盛んに研究が行われている。今回、タングステンビニルカルベン錯体 **1** と 2 分子の内部アルキンの [2+2+1]-環化付加反応により、多置換シクロペンタジエン誘導体 **2** が得られることを見出した。本反応を ¹H NMR で追跡したところ、錯体 **1** と 1 分子の内部アルキンのエンインメタセシス反応が進行して、ジエニルカルベン錯体 **A** が生成することが分かった。さらに、錯体 **A** は 2 分子目のアルキンとエンインメタセシス反応を起こし、続く分子内電子環状反応を経て **2** および異性体 **2'** とアルキン配位錯体 **B** を与えることを明らかにした。また、錯体 **A** に対し置換基の異なる内部アルキンを加えた場合には、非対称なシクロペンタジエン誘導体を高選択的に得た。

