

## ニオブ錯体を触媒とするアルキンとシクロプロペンのカップリング反応による多置換シクロペンタジエン誘導体の合成

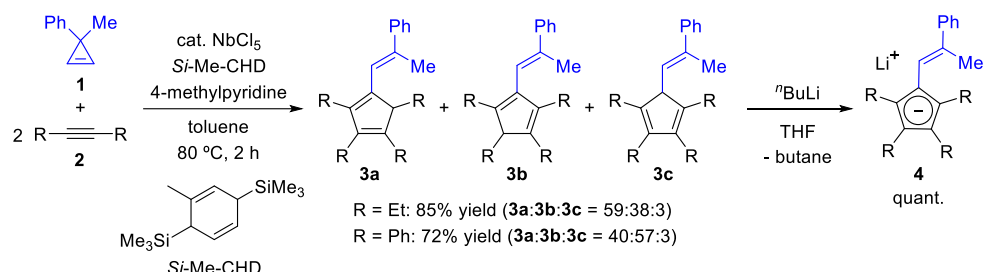
(阪大院基礎工) ○秋山 拓弥・山本 昌・劔 隼人・真島 和志

Niobium-Catalyzed Coupling of Alkynes and 3,3-Disubstituted Cyclopropenes Giving Multi-substituted Cyclopentadiene Derivatives (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Takuya Akiyama, Akira Yamamoto, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima

Preparation of multi-substituted cyclopentadienes has been extensively investigated due to their importance as precursors of cyclopentadienyl (Cp) ligands for synthesizing various Cp-ligated transition metal complexes. Metal-catalyzed [2+2+1]-cycloaddition of two alkynes and one methylene source is potentially a powerful and straightforward synthetic method to obtain various cyclopentadienes. Herein, we report a novel [2+2+1]-cycloaddition reaction of 3,3-disubstituted cyclopropenes **1** and alkynes **2** leading to multi-substituted cyclopentadienes **3a-c**, where an *in situ*-generated low-valent niobium species from NbCl<sub>5</sub> and 1-methyl-3,6-bis(trimethylsilyl)-1,4-cyclohexadiene (*Si*-Me-CHD) served as the catalytically active species. Both dialkyl- and diarylacetylenes were applicable in this catalytic reaction. Treatment of **3a-c** with *n*-butyllithium resulted in deprotonation to form lithium cyclopentadienides **4** as a single isomer. Substrate scope and the mechanistic study are included in this presentation.

**Keywords** : Niobium; Cyclopentadiene; Cycloaddition; Cyclopropene; Alkyne

多置換シクロペンタジエンは、シクロペンタジエニル配位子の前駆体となる有用な化合物であり、入手容易な化合物を基質とする簡便かつ直接的な合成法の開発が求められている。中でも 2 分子のアルキンとメチレン基の供与体として作用する有機化合物を用いる [2+2+1]-環化付加反応は、シクロペンタジエン骨格を一挙に構築する原子効率にも優れた反応である<sup>1)</sup>。今回、五塩化ニオブを有機ケイ素化合物である *Si*-Me-CHD により還元して生じる低原子価ニオブ種を触媒として用い、4-メチルピリジンを配位子とすることで、ジアルキルアセチレンやジアリールアセチレンとシクロプロペンを基質とする [2+2+1]-環化付加反応が進行し、多置換シクロペンタジエン誘導体 **3a-c** が高収率で得られることを見出した。さらに、**3a-c** を脱プロトン化することで、対応するシクロペンタジエニルアニオン **4** が得られることも明らかにした。基質一般性、ならびに反応機構についてもあわせて報告する。



1) Tsurugi, H.; Yamamoto, K. Mashima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 732.