

## ビニルシクロプロパン転位による7員環ニトリル誘導体の合成

(北大院総化<sup>1</sup>・北大院理<sup>2</sup>) ○竹内 貴志<sup>1</sup>・谷野 圭持<sup>2</sup>

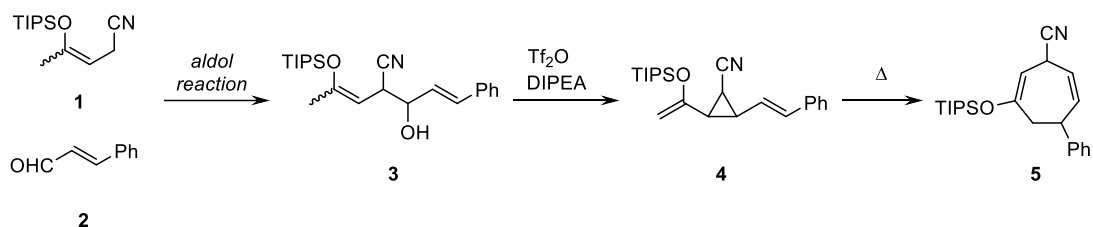
Synthesis of 7-Membered Nitrile Derivatives via Vinylcyclopropane Rearrangement (<sup>1</sup>Graduate School of Chemical Sciences and Engineering Hokkaido University, <sup>2</sup>Department of Chemistry, Hokkaido University) ○Takashi Takeuchi,<sup>1</sup> Keiji Tanino<sup>2</sup>

A new synthetic method of highly functionalized cycloheptane derivatives was developed. An  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehyde was reacted with an anionic species generated from a  $\gamma$ -silyloxy- $\beta,\gamma$ -unsaturated alkanenitrile. After conversion of the adduct to a cyclopropane derivative via an intramolecular cyclization reaction, a seven-membered ring was formed by divinylcyclopropane rearrangement under thermal conditions. It was found that the reaction rate of the cyclopropane derivative depends on the substitution pattern on the three-membered ring.

**Keywords** : Cyclization Reaction; Rearrangement; Nitriles; Cyclopropane; Seven-membered Ring

炭素7員環は天然物の炭素骨格中に広く存在し、その効率的な構築法の開発は有機合成化学における重要課題の一つである。炭素7員環構築法としては、鎖状化合物の環化反応や付加環化反応のほか、環状化合物の環拡大反応が用いられる。その一つとしてジビニルシクロプロパン転位反応が挙げられるが、3員環基質の合成法が限られることが課題となっていた。今回我々は、ニトリル誘導体を原料として合成した3員環基質のジビニルシクロプロパン転位反応を検討し、シアノ基を有する多置換シクロヘプタン誘導体の新規合成法を開発した。

まず、シリルエノールエーテル部位を有するニトリル **1** からアニオンを調製し、不飽和アルデヒド **2** と反応させて付加体 **3** を得た。アルコール **3** にトリフルオロメタンスルホン酸無水物を作用させると、トリフラート中間体を経て分子内環化反応が進行し、シクロプロパン誘導体 **4** が得られた<sup>1)</sup>。次に、加熱条件下で **4** のジビニルシクロプロパン転位を行い、7員環ジエン **5** への変換を行った。この際、3員環上の置換基の立体配置が反応速度に大きく影響し、特定のジアステレオマーが速やかに7員環に変換されることを見出した。



- 1) Cyclopropanation of homoallylic alcohol has been reported. Nagasawa, T.; Handa, Y.; Onoguchi Y.; Suzuki, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 31.