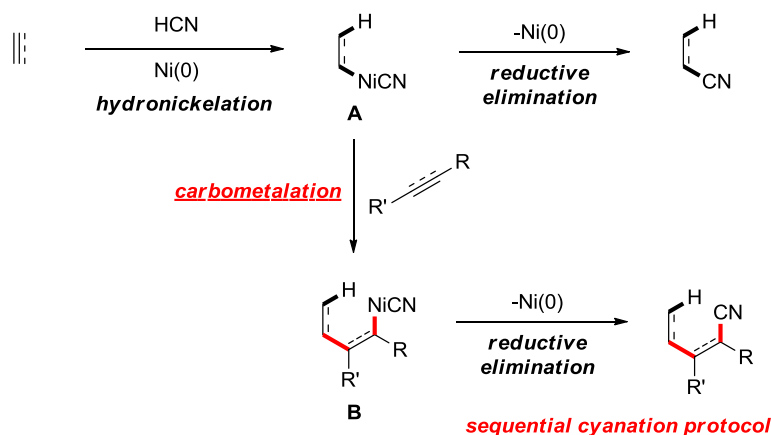


ニッケル触媒によるアレンのヒドロメタル化を引き金とした環化反応

千葉大院薬 ○天児 由佳、荒井 秀、西田 篤司

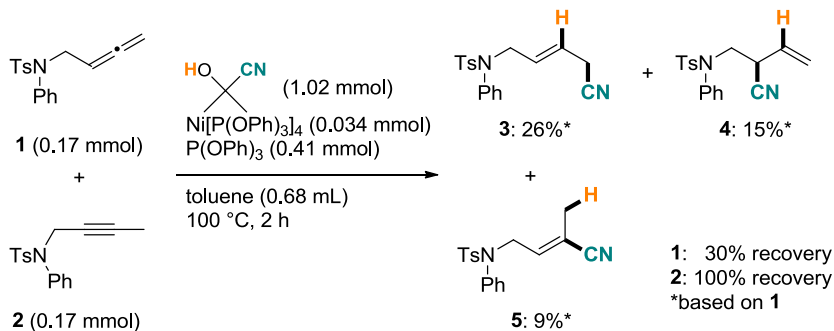
シアノ基はマスクされたカルボニル等価体であり、有機分子への触媒的導入法が広範にわたって研究されてきた。特に、活性化されていない炭素-炭素多重結合に対しては、ニッケル触媒によるヒドロシアノ化が古くから研究されており、現在までに、アルケン¹、アルキン²、アレン³など様々な不飽和結合で円滑に進行することが報告されている。

Scheme 1



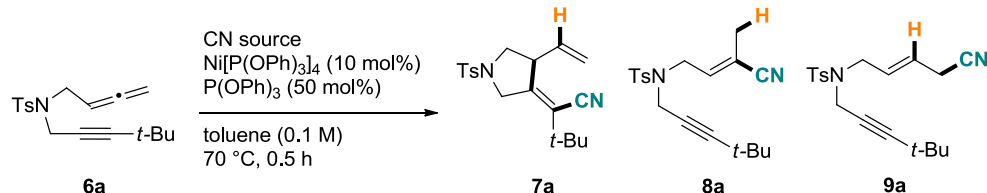
これらのシアノ化反応はいずれも多重結合に対するヒドロメタル化を引き金として進行し、生じる中間体 **A** から還元的脱離を経て付加体に至る(Scheme 1)。このとき生じる中間体 **A** から更なる炭素-炭素多重結合へのカルボメタル化が進行すれば、連続した炭素-炭素結合形成や環化反応への応用が期待できるが、現在までにそのようなシアノ化の報告例はない。そこで我々は、ニッケル触媒によるヒドロシアノ化を応用した連続反応を開発すべく、研究に着手した。

Scheme 2. Competitive Experiment



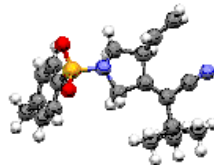
混合物として単離した。一方、アルキン **2** は全く反応せず、定量的に回収されたことから、アレンがアルキンに比べてヒドロシアノ化に対する反応性が十分に高いことが示唆された。

Scheme 3. Cyclization of Allene-yne



entry	CN source (equiv.)	7a (%)	8a (%)	9a (%)
1	Me ₂ C(OH)CN (10)	70	20	0
2	TMS-CN (5), MeOH (20)	72	17	2

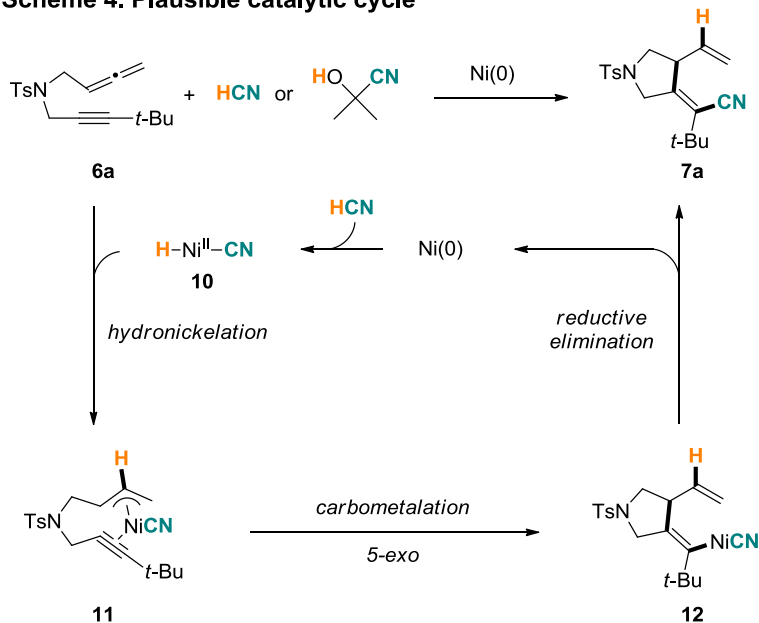
<X-ray crystallographic analysis of **7a**>



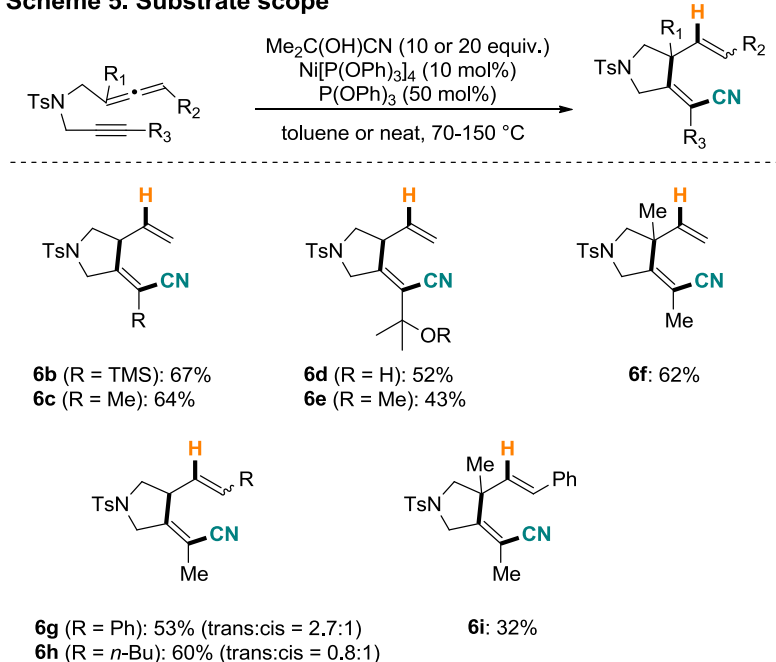
この結果を踏まえて、アレンイン体 **6a** の環化反応を検討したところ、反応は速やかに進行し、環化生成体 **7a** が主生成物として得られた(Scheme 3)。 **7a** の構造は X 線結晶構造解析より決定し、新たに生成した二つの炭素-炭素結

合は *cis* であることがわかった。先の競争実験と同様に AC を用いた場合、**7a** が 70% の収率で得られ (entry 1)、同時に副生成物として非環化体 **8a** が 20% で得られた。TMSCN と MeOH より系中で発生させた HCN⁴ を用いた場合、5 等量で反応は円滑に進行し、AC とほぼ同等の結果を与えた (entry 2)。

Scheme 4. Plausible catalytic cycle



Scheme 5. Substrate scope



References

- 1 a) Taylor, B. W., Swift, H. E. *Journal of Catalysis* **1972**, 26, 254. b) Bini, L., Müller, C., Vigt, D. *ChemCatChem* **2010**, 2, 590. c) Bini, L., Müller, C., Vigt, D. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8325.
- 2 a) Jackson, W. R., Lovel, C.G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 841, 1231. b) Jackson, W. R., Perlmutter, P. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 285, 375.
- 3) 榎原保正, 松坂茂生, 永峰知, 酒井睦司, 内野規人, 日本化学会誌, **1985**, 3, 409.
- 4) Keith, J. M., Jacobsen, E. N., *Org. Lett.* **2004**, 6, 153.
- 5) Arai, S., Amako, Y., Yang, X., Nishida, A. submitted.