

## 近接多重金属種を用いる有機合成

(京大院理) ○黒木 堯

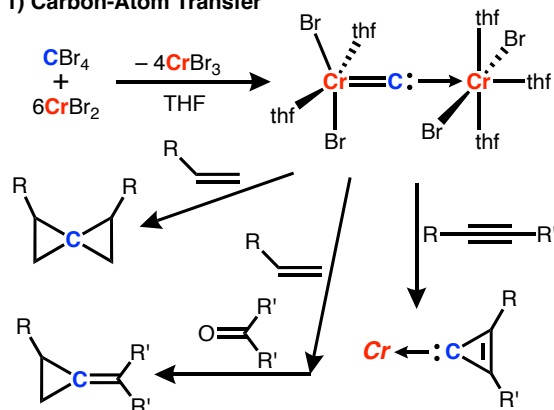
*Geminal and Vicinal Multimetallic Species for Organic Synthesis (Graduate School of Science, Kyoto University)* ○Takashi Kurogi

Our group is interested in the development of organomultimetallic species. In this lecture, our recent advances in 1) carbon-atom transfer reactions using dinuclear chromium carbide species<sup>1</sup> and 2) *vic*-dimetalloalkenes for skeletal transformations<sup>2-4</sup> will be introduced.

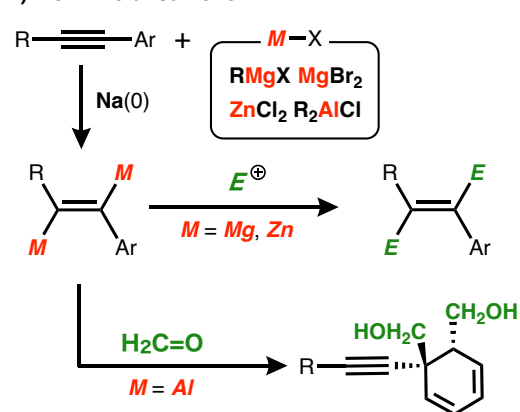
- 1) A chromium carbide complex was quantitatively formed by mixing  $\text{CBr}_4$  and  $\text{CrBr}_2$  in THF. The chromium carbide complex reacted with various unsaturated compounds such as alkenes and alkynes to construct spiropentanes and cyclopropenylidenes, respectively. Sequential reactions of the chromium carbide with alkene and then carbonyl compounds afforded alkylidenecyclopropanes.
- 2) Reduction of alkynes with sodium metal in the presence of metal halides ( $\text{RMgX}$ ,  $\text{MgBr}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , and  $\text{R}_2\text{AlCl}$ ) resulted in the formation of the corresponding *trans*-1,2-dimetalloalkene. The *vic*-dimagnesioalkenes and dizincioalkenes reacted with various electrophiles to yield tetrasubstituted alkenes stereoselectively. Reaction of the *vic*-dialuminoalkenes with formaldehyde resulted in dearomatization of the aryl group to give cyclohexadiene 1,4-diols.

**Keywords :** Organochromium; Carbide Complex; Organoaluminum; Organomagnesium; Organozinc

### 1) Carbon-Atom Transfer



### 2) *vic*-Dimetalloalkene



有機金属化合物は現代の有機化学において欠かせないカルボアニオン等価体である。カルボアニオンの化学（有機金属化学）は一世紀以上の歴史をもつものの、未だに新たな有機金属化合物やその発生法が数多く発見され、今なお成長を続けている分野である。これまでの有機金属化学において主な研究対象であったモノカルボアニオン等価体と違い、複数の炭素-金属結合を同一分子内に有する多重金属種は多価カルボアニオン等価体としての反応性が期待されるもののその発生は難しい。本講演では、その中でも有機金属部位が近接して存在するジェミナルおよびビシナルの多重金属種について、有機合成に資する近接多重金属種の発生法の開発およびそれら近接多重金属種の反応性について述べる。

### 1) 金属カーバイド種を用いる炭素原子導入反応

同一炭素原子上に2つまたは3つの炭素-金属結合を有する有機金属種はカルベンまたはカルビン源として機能し、多くの有機合成に利用されている。これらのジェミナル多重金属種の中でも炭素原子上に置換基をもたず4つの炭素-金属結合から成る金属カーバイド種は、炭素原子源として機能することが期待される。しかし、その発生は容易ではなく有機合成への利用例はほとんどない。今回、四臭化炭素に対して臭化クロム(II)をTHF中で作用させる簡便な手法により発生させた二核構造を有するクロムのカーバイド錯体を用い炭素原子導入反応について紹介する<sup>1)</sup>。

### 2) ビシナル二金属化アルケン

隣接する2つの炭素上に炭素-金属結合を有するビシナル二金属種は、従来の有機ハロゲン化物を前駆体とする有機金属種の発生法では合成困難な化学種である。特に、2つの炭素-金属結合部位が *anti* に位置するビシナル二金属種の合成例は複雑な配位子や分子設計を要する錯体の例に限られている。今回、不飽和結合のアルカリ金属還元によって生じる短寿命カルボニル種をマグネシウム<sup>2,3)</sup>、アルミニウム<sup>2)</sup>、亜鉛<sup>4)</sup>へトランスメタル化させることでビシナル二金属化種を得た。本手法によって簡便に調製可能となったビシナル二金属化種を四置換アルケン合成や脱芳香族化反応などに用いた。

1) T. Kurogi, K. Irifune, K. Takai, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 14281–14287.

2) F. Takahashi, T. Kurogi, H. Yorimitsu, *Nat. Synth.* **2023**, *2*, 162–171.

3) H. Yamaguchi, F. Takahashi, T. Kurogi, H. Yorimitsu, *Synthesis* **2024**, *56*, 3307–3313.

4) H. Yamaguchi, F. Takahashi, T. Kurogi, H. Yorimitsu, *Chem. Asian J.* **2024**, *19*, e202400384.