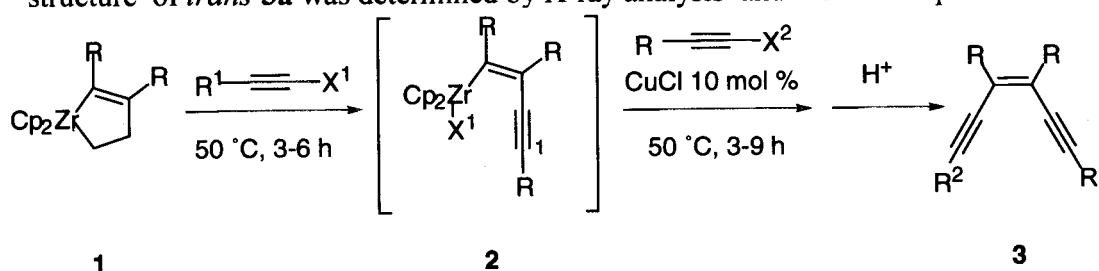


(Catalysis Research Center, Hokkaido Univ.; Aichi Univ. Edu.)  
O Zhenqi Zhong, Yuanhong Liu, Kiyohiko Nakajima, Tamotsu Takahashi

Conjugated 3-ene-1,5-diyne represent important chemical building blocks, the subunit found in system as diverse as antitumor antibiotics, synthetic polymers and natural products. Recently, we have developed a facile synthetic route for this type of compounds, which is based on the reaction of zirconacyclopentene **1** with alkynyl halides. The symmetrical or unsymmetrical *cis*-3-ene-1,5-diyne **3** were formed in 41-72% yields. Interestingly, it was found that *cis*-enediynes slowly isomerized to *trans*-enediynes. For example, when *cis*-1,3,4,6-tetraphenyl-hex-3-ene-1,5-diyne **3a** was dissolved in hexane/acetone (5/1) solution, and stood at room temperature for 15 days, the *trans*-**3a** was obtained (43%) in crystal. The crystal structure of *trans*-**3a** was determined by X-ray analysis and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra.



北大触セ・愛教大 ○近藤良彦・李 艶忠・中島清彦・高橋 保

複素環化合物は医薬品合成など生化学や医学分野への応用の可能性を持った非常に重要な化合物群であり、その複素環の合成法として有機金属を用いる方法が盛んに研究されている。

最近、当研究室ではジルコニウムを用いたアルキンとイソシアン酸のカップリング反応により、 $\alpha, \beta$ -不飽和アミドが得られることを見いだしている。この反応の中間体はアザジルコナサイクルあるいはオキソジルコナサイクルであると考えられ、この中間体の反応性に関する研究を行っていたところ、この錯体に対して触媒量の塩化銅存在下、酸塩化物を反応させることによって、含窒素五員環であるピロリノン誘導体 **2** が良好な収率で得られた。

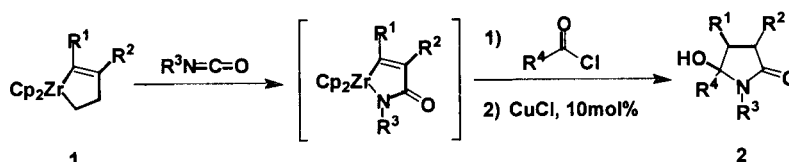


Table1. Formation of pyrrolinone

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Yield (%) <sup>a</sup>
Ph	Ph	Bu	Ph	77
Bu	Bu	Ph	Ph	90

a) NMR Yields.