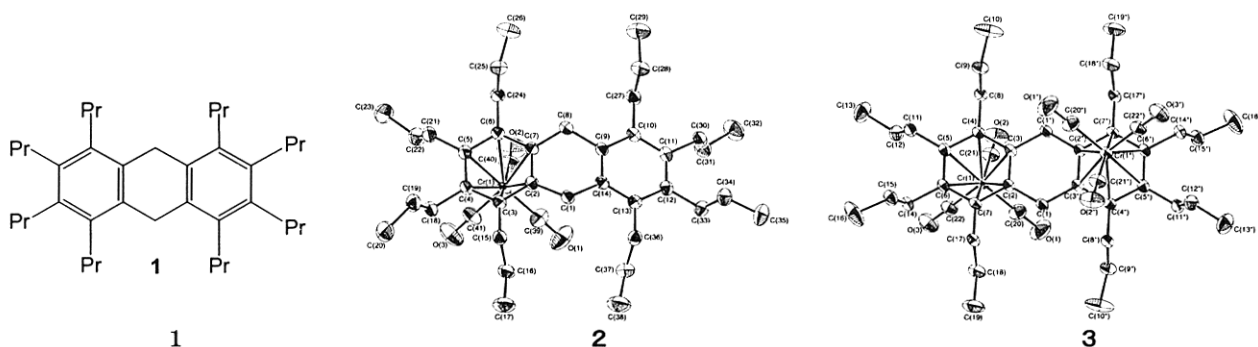


(愛教大、北大触セ) ○中島清彦、北村正典、申 宝剣、山崎明子、高橋 保

〔序〕縮合型多環式化合物は、新しい機能性材料としての応用が期待される化合物である。これまでに、ジルコノセンを用いた新しい環化法により多置換ジヒドロアントラセンを合成した。今回、これらの多置換ジヒドロアントラセンが配位した安定な金属錯体の合成を試み、得られた錯体の構造について考察した。

〔実験〕 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、あるいは $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ と多置換ジヒドロアントラセン**1**を反応させたところ、異なる構造をもつ安定なクロム(0)錯体**2**および**3**がそれぞれ得られた。

〔結果と考察〕これまでに構造が報告されてきたジヒドロアントラセンおよびその置換体の多くは、結晶中で折れ曲がった構造をしているが、**1**は結晶中で平面構造をとる。他のジヒドロアントラセンおよびその置換体と比べて、**1**が芳香環の炭素上に多くの置換基を有していることが構造の平面性に関わっていると予想される。しかし、錯体**2**の結晶中でCrに配位した**1**は、C(1)、C(8)で $\text{Cr}(\text{CO})_3$ 側に折れ曲がった構造をしていた。一方、錯体**3**の結晶中では**1**は平面構造をとり、この平面の上下の互いに異なるサイトで2つの $\text{Cr}(\text{CO})_3$ に配位していた。即ち、Crに配位した**1**の構造は、それぞれの錯体の結晶中で異なる。**1**および錯体**3**の構造は、いずれも結晶中で分子内に対称心を持つ。結晶中のパッキングを考慮すれば、錯体**2**が非対称な分子構造をもつために、配位している**1**の平面性が失われたのではないかと考えられる。



Formation of Five and Six-membered Ring Carbocycles by Zirconacyclopentanes in the Presence of CuCl

Yuanhong Liu, Baojian Shen, Martin Kotora, Tamotsu Takahashi
Catalysis Research Center, Hokkaido University, 060-0811, Sapporo

Addition of metal-carbon bonds to alkynes is attractive reaction for the construction of complex molecules. Carbometalation of non-activated alkynes with alkylzirconocenes would be useful synthetic tool. Herein we would like to report the first example of inter- or intramolecular carbometalation reactions of non-activated alkynes by zirconacyclopentanes or alkylzirconocenes.

Zirconacyclopentanes prepared by the intramolecular coupling of dienes or trienes with " Cp_2Zr " reacted with a terminal alkyne in the presence of CuCl to afford six-membered ring compound in good to high yield *via* intermolecular carbometalation of alkyne. On the other hand, when the alkynyl bromide was used instead of terminal alkyne, the five-membered ring carbocycles were obtained under the similar reaction conditions. This reaction proceeded through intramolecular carbometalation of non-activated alkyne moiety.

