

不飽和七員環鉄錯体とジクロルカルベンとの
周選択的環状付加反応・鉄カルボニル基
のマスクング効果と環化付加体の反応性

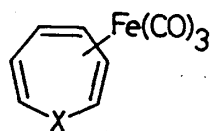
石津 隆, 原野一誠*, 安田昌己*, 堀 徳之*, 兼松 顕*

Tetrahedron, **39** (8), 1281–1289 (1983)

**Periselective Cycloaddition of Tricarbonyliron Complexes of
7-Membered Ring Unsaturated Compounds with Dichloro-
carbene. Masking Effect of Tricarbonyliron Group and
Reactivity of Cycloadducts**

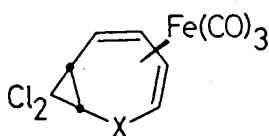
Takashi Ishizu, Kazunobu Harano*, Noriyuki Hori*,
Masami Yasuda*, and Ken Kanematsu*

ABSTRACT Dichlorocarbene showed significant differences of periselectivity in reactions between 7-membered ring unsaturated compounds with masking and without masking by the tricarbonyliron group. Tricarbonyl-[N-(ethoxycarbonyl)-azepine] iron (7) and tricarbonyl (cycloheptatriene) iron (8) gave tricarbonyl [N-(ethoxycarbonyl)-2,3-homoazepine] iron derivative (9) and tricarbonyl (2,3-homocycloheptatriene) iron derivative (10). Oxidative degradation of these adducts (9 and 10) with trimethylamine N-oxide afforded N-(ethoxycarbonyl)-2,3-homoazepine derivative (11) and 2,3-homocycloheptatriene derivative (12). By contrast, treatment of 2 equivalents of *o*-chloranil with these adducts (9 and 10) gave two types of novel spiroadducts (13a and 13b); (14a and 14b), respectively. The structure of adduct 13a was fully established by X-ray analysis.



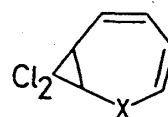
7 X=NCO₂Et

8 X=CH₂



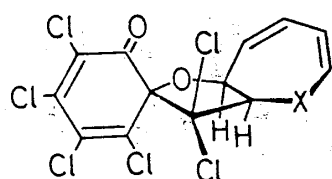
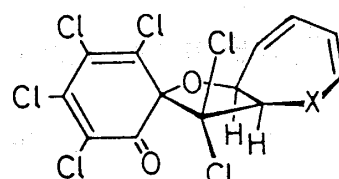
9 X=NCO₂Et

10 X=CH₂



11 X=NCO₂Et

12 X=CH₂

13a X=NCO₂Et14a X=CH₂13b X=NCO₂Et14b X=CH₂

抄録 ジクロルカルベンは不飽和七員環，およびそれらの鉄錯体との環状付加反応において周辺選択性にきわだった相違を示した。N-エトキシカルボニルアゼピン鉄錯体(7)とシクロヘプタトリエン鉄錯体(8)との反応ではN-エトキシカルボニル-2,3-ホモアゼピン鉄錯体の誘導体(9)，および2,3-ホモシクロヘプタトリエン鉄錯体の誘導体(10)を与えた。さらに，これらのホモ付加体(9)と(10)をトリメチルアミンN-オキッドで酸化的に脱鉄カルボニル化することにより，N-エトキシカルボニル-2,3-ホモアゼピン誘導体(11)と2,3-ホモシクロヘプタトリエン誘導体(12)を得た。これに対して他の酸化剤であるオルトクロラニル2当量で処理することにより二種類の新奇な骨格を有するスピロ付加体(13aと13b)と(14aと14b)を得た。なお，13aについてはX線解析によりその構造を明らかにした。

* Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyushu University 九州大学薬学部