



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ジルコニウム-ケイ素結合を持つ有機金属錯体へのイソニトリルの挿入 : イミノシラシル錯体の合成及びその有機合成への利用
Author(s)	本田, 崇宏
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(薬学)
Dissertation Number	甲第3827号
Issue Date	1996-03-25
DOI	https://doi.org/10.11501/3111952
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/51303
Type	doctoral thesis
File Information	000000297143.pdf



学位論文

ジルコニウム - ケイ素結合を持つ有機金属錯体へのイソニトリルの挿入
- イミノシラシル錯体の合成及びその有機合成への利用 -

北海道大学薬学部

精密合成化学講座 本田 崇宏

①

学位論文

ジルコニウム-ケイ素結合を持つ有機金属錯体へのイソニトリルの挿入
- イミノシラシル錯体の合成及びその有機合成への利用 -

北海道大学薬学部

精密合成化学講座 本田 崇宏

謝辞

本研究を行うにあたり、終始御懇篤なるご指導、御鞭撻を賜りました北海道大学薬学部 森 美和子教授に心より感謝致します。

終始有益なる御教示、御鞭撻を賜りました北海道大学薬学部 佐藤 美洋博士に深謝致します。

有益なる御教授、御激励を頂きました東京大学薬学部 柴崎 正勝教授、笹井 宏明助教授、袖岡 幹子博士に感謝致します。

有益なる御助言、御討論をして頂きました北海道大学薬学部 浜田 辰夫助教授、西田 まゆみ博士、堀田 清博士（現 北海道医療大学薬学部）、兼田 直武氏（現 大阪市立大学理学部）に感謝致します。

折にふれ御激励して下さいました北海道大学薬学部 橋本 俊一教授、中島 誠講師、北海道大学触媒化学研究センター 高橋 保教授に感謝致します。

常に討論に参加して頂き御意見をお聞かせ下さいました北海道大学薬学部 精密合成化学講座の諸氏、並びに生体分子構造学講座の諸氏に感謝致します。

X線結晶構造解析を行って頂きました山之内製薬株式会社創薬研究部分子化学研究所 佐藤 俊一氏に御礼申し上げます。

各種機器スペクトルを測定して頂きました北海道大学機器分析センターのオペレーターの諸氏に感謝致します。

1996年3月 著者

略語表

本論文中、以下の略語を使用した。

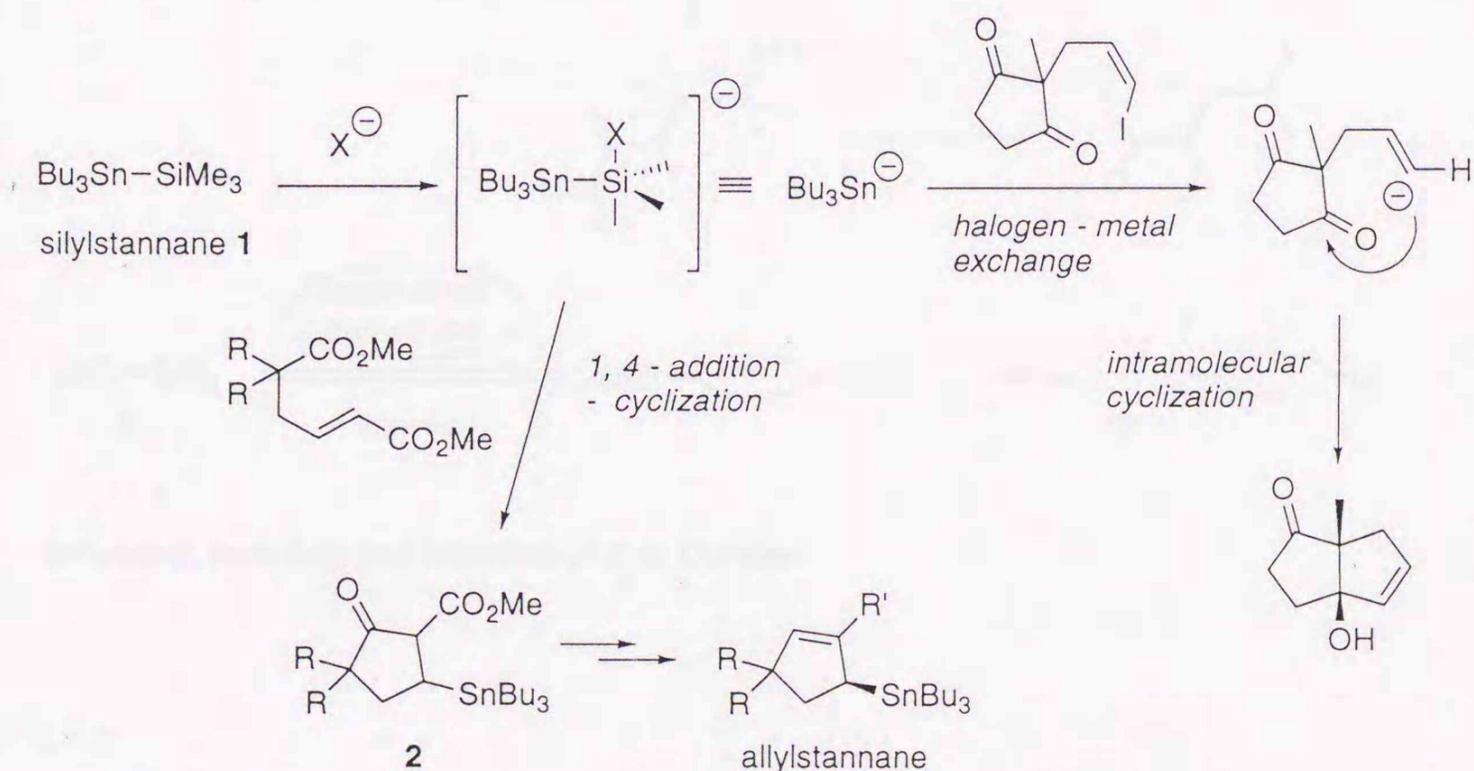
aq	aqueous
Ar	aryl
Bn	benzyl
Bu	<i>n</i> -butyl
^t Bu	<i>tert</i> -butyl
Cp	η^5 -cyclopentadienyl
Cp*	η^5 -pentamethylcyclopentadienyl
DIBAH	diisobutylaluminum hydride
eq	equivalent
Et	ethyl
HMPA	hexamethylphosphoric triamide
Ln	ligand
Me	methyl
NMR	nuclear magnetic resonance
NOE	nuclear Overhauser effect
Nu	nucleophile
Ph	phenyl
Pr	propyl
quant	quantitative
RT	room temperature
Sia	siamyl
TBS	<i>tert</i> -butyldimethylsilyl
THF	tetrahydrofuran
TMS	trimethylsilyl
Ts	<i>p</i> -toluenesulfonyl

目次

序論	1
本論	
第一章 Zr - Si 結合へのイソニトリルの挿入反応を利用した η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体の合成	
第一節 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SiPh}_2\text{R})\text{Cl}$ (R = 'Bu, Me) の調製と η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体の合成	6
第二節 η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体と 塩化水素との反応によるホルミドイルシランの合成	10
第二章 η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体の還元 - α -シリルアリアルアミンの合成 -	
第一節 η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体の LiEt ₃ BH を用いた還元によるシリルメチルアニリンの合成	14
第二節 η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体 - LiEt ₃ BH - アルキンを用いた α -シリルアリアルアミンの合成	16
第三節 α -シリルアリアルアミンの生成機構について	20
第四節 η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体と種々のアルキンとの 反応による α -シリルアリアルアミンの合成	23
第五節 γ 位にホウ素を持つ α -シリルアリアルアミンの 鈴木 - 宮浦カップリングを利用した炭素 - 炭素結合形成反応	26
第三章 塩化銅 (I) を用いたアザジルコナシクロペンテンの トランスメタル化を利用した炭素 - 炭素結合形成反応	30
第四章 α -シリルアリアルアミンの Aza-Brook 転位を利用した 炭素 - 炭素結合形成反応検討	40
結語	47
実験の部	48
引用文献	79

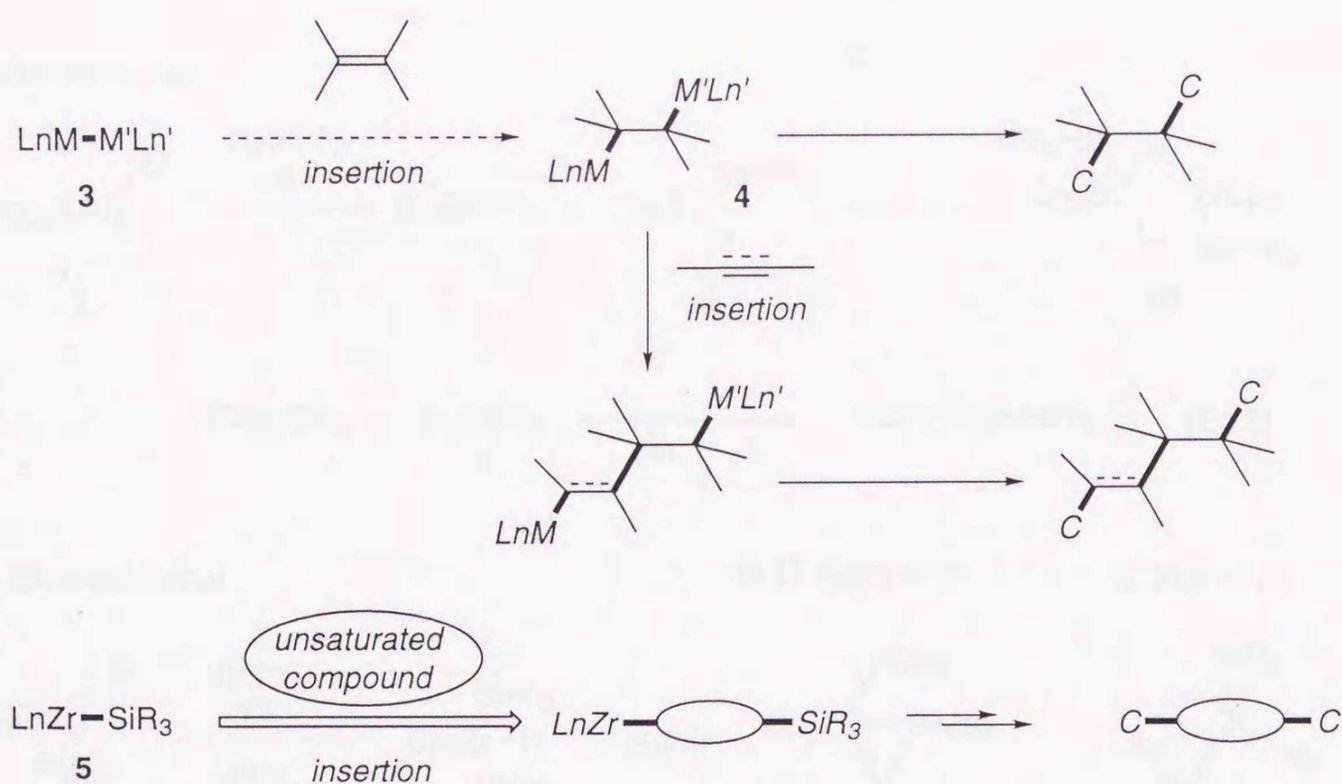
序論

有機合成化学においてグリニヤール試薬やアリルケイ素など炭素-金属結合を有する化合物は炭素-炭素結合を形成するための重要な手段となっており、複雑な有機化合物の骨格構築において現在では欠かすことの出来ない反応剤となっている。今では周期表上の殆ど全ての金属元素と炭素間で結合を有する有機金属化合物が合成されており、それぞれの金属元素の特徴を活かして有機合成に利用されている。一方金属-金属結合を有するバイメタリックな反応剤の研究も最近になって活発に行われてきている¹⁾。しかし今だ極く僅かの金属-金属結合を持つ化合物のみが研究対象になっておりその実用化にはさらに検討が必要と思われる。当研究室の森、兼田、磯野らもケイ素-スズ結合を有するヘテロバイメタリックな化合物であるシリルスタナン **1** の反応性および合成化学への利用を検討しその有用性を報告してきた²⁾ (Scheme 1)。例えば **1** のケイ素-スズ結合はハロゲン化物イオンと反応しスズアニオンを生ずる事を見いだした。この興味ある反応性は分子内炭素-炭素結合形成反応に利用され、天然物合成への応用も検討されている³⁾。また著者もこのシリルスタナン **1** とハロゲン化物イオンから生じたスズアニオンの α, β -不飽和エステルへの 1,4 付加を利用して新しい環化反応を報告した⁴⁾。このようにバイメタリックな化合物はその金属-金属結合の反応性自体も非常に興味をもたれるが、またその反応性を利用する事により有機合成上新しい反応を開発できると云う点がさらに重要である。



Scheme 1. Synthetic Utility of Silylstannane 1

スキーム 2 に示したようにバイメタリックな反応剤 **3** にアルケンなどの不飽和化合物が挿入する事により異なった2つの炭素-金属結合を持ったジメタロ化合物 **4** を与える可能性がある。その新たに形成された2つの炭素-金属結合の反応性をそれぞれうまく利用する事ができれば少なくとも2つの炭素-炭素結合を形成できる。例えば用いた金属が遷移金属ならばその炭素-金属結合へアルキンなどの不飽和化合物が挿入する可能性も考えられ有機合成への応用がさらに広がる。筆者はバイメタリックな反応剤のこのような可能性を実現すべく前周期遷移金属であるジルコニウムと典型金属であるケイ素との結合を有するヘテロバイメタリックな化合物 **5** の反応性に着目した。先に示したように **5** を用いてジルコニウム-炭素、ケイ素-炭素の両結合を有するジメタロ化合物が合成できるならば、今までに報告されてきた両金属元素からなるそれぞれの有機金属錯体の反応性や有機合成への利用等のめざましい成果を参考にし、これ迄にない全く新しい反応を開発し得ると考えた。



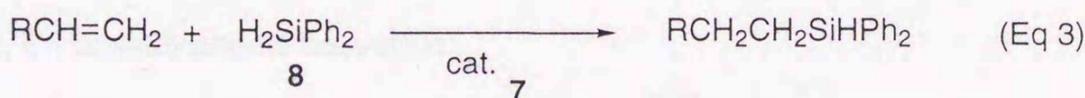
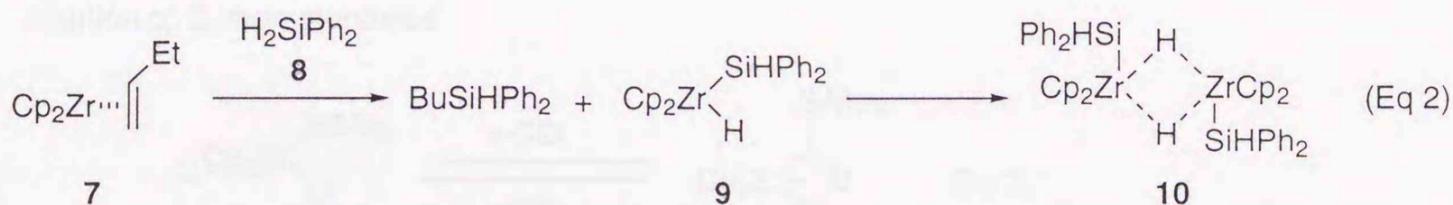
Scheme 2. Reactivity and Utilization of Zr-Si Complex

図1に現在知られているジルコニウム-ケイ素結合を有する化合物及びその合成法を示した。Rappert⁵⁾ら、Tilley⁶⁾らはジルコノセンジクロリドとシリルリチウムなどを反応させて錯体6を合成している (Figure 1, Eq 1)。高橋⁷⁾ら、Buchwald⁸⁾らは低原子価ジルコノセン-アルケン錯体7とシラン8または12との反応で錯体9、13が生成する事を報告している (Eq 2, 4)。9の二量体10は単離されているが錯体9は不安定で単離できずアルケンのヒドロシリル化反応の際生成しているものと考えられている (Eq 3)。また14⁹⁾あるいは15¹⁰⁾のような興味ある錯体も報告されている。筆者は調製法や安定性等の点から錯体6に興味を持ちその合成と反応性を詳しく調べた。

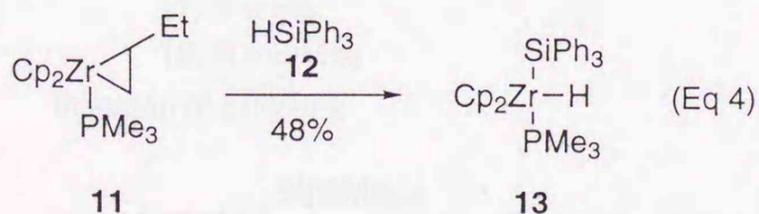
M. F. Rappert *et al.*
T. D. Tilley *et al.*



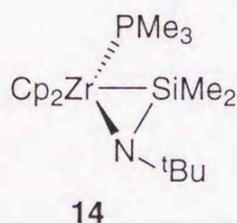
T. Takahashi *et al.*



S. L. Buchwald *et al.*



D. H. Berry *et al.*



Z. Xue *et al.*

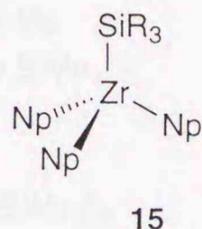
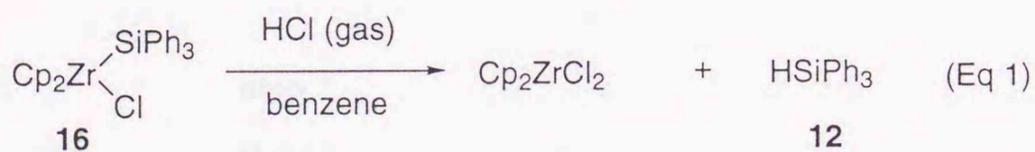


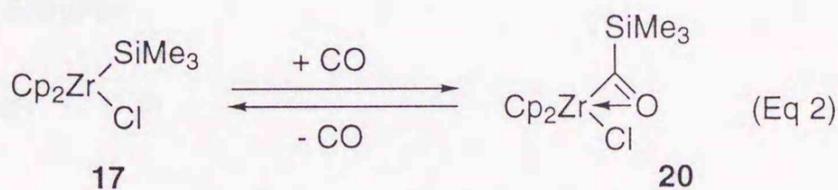
Figure 1. Some Examples for the Synthesis of LnZr-SiR₃

6の様なジルコニウム-ケイ素結合を持つ化合物としてはトリフェニルシリル基 **16**^{5a)}、トリメチルシリル基 **17**^{6a)}、トリストリメチルシリル基 **18**^{6b)} を持つ化合物が合成されている。又、これらの反応性に関しては Rappert ら、Tilley らによってのみ報告されており (Figure 2) 塩化水素との反応によるシラン **12** の生成^{5a)} (Eq 1)、一酸化炭素挿入反応による η^2 -シラシル錯体 **20**^{6c)} (Eq 2)、2,6-ジメチルフェニルイソシアニドの挿入反応による η^2 -イミノシラシル錯体 **21**、**22**^{6b)} (Eq 3)、エチレンの挿入反応による錯体 **23**^{6d)} (Eq 4) 等の合成が検討されている。錯体 **19** はエチレン以外のアルケンとは反応せず、アルキンに対しても不活性であると報告されている。また **20** や **21**、**22** の反応性は殆ど検討されていない。

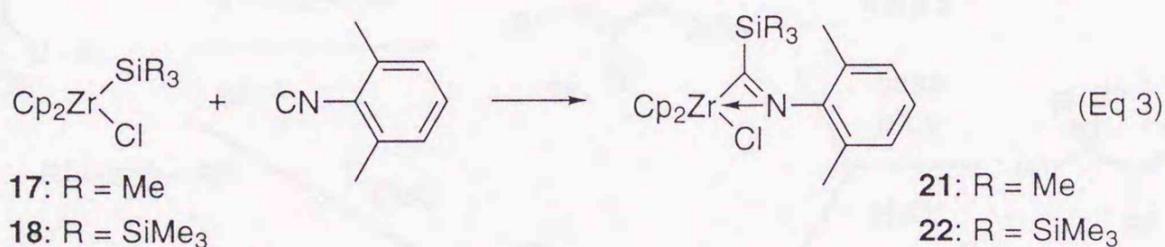
Reaction with HCl



Insertion of Carbon monoxide



Insertion of 2,6-Dimethylphenyl isocyanide



Insertion of Ethylene

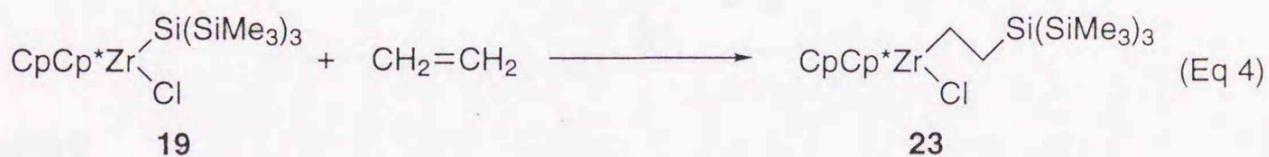
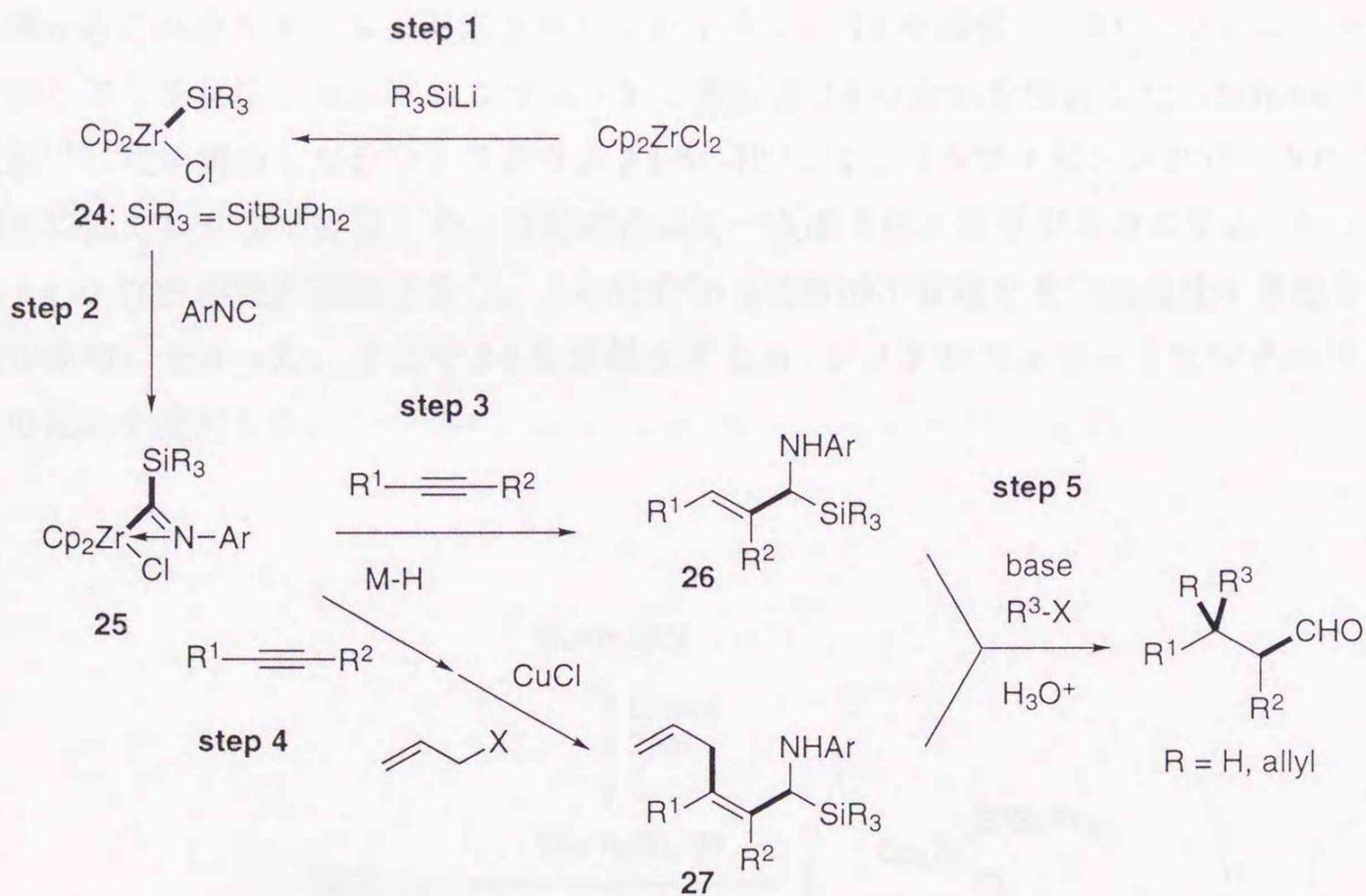


Figure 2. Reaction of Cp₂Zr(SiR₃)Cl Derivatives

筆者はジルコニウム-ケイ素錯体 **24** を合成しそのジルコニウム-ケイ素結合へ種々の多重結合を持つ化合物を挿入することを考え、まずイソニトリルとの反応を試みたところ η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体 **25** を単離する事ができその構造決定を行った。次に **25** の反応性に興味を持ちその有機合成への利用を種々検討した。**25** は同じ炭素上でジルコニウム-炭素、ケイ素-炭素の異なる二つの炭素-金属結合を持つ *gem*-ジメタロ化合物である。そこでいかにしてこの両炭素-金属結合を炭素-炭素結合へと変換するかを検討した。そのために行った筆者の研究の概要をスキーム 3 に簡単にまとめた。本論ではジルコニウム-ケイ素錯体 **24** の合成 (step 1)、**24** と芳香族イソニトリルとの反応による η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体 **25** の合成 (step 2)、還元剤を用いた **25** とアルキンとの炭素-炭素結合形成反応による α -シリルアリルアミン **26**、**27** の合成 (steps 3, 4)、シリル基の転位反応を利用した α -シリルアリルアミン **26**、**27** の炭素-炭素結合形成反応 (step 5) について順に詳述する。



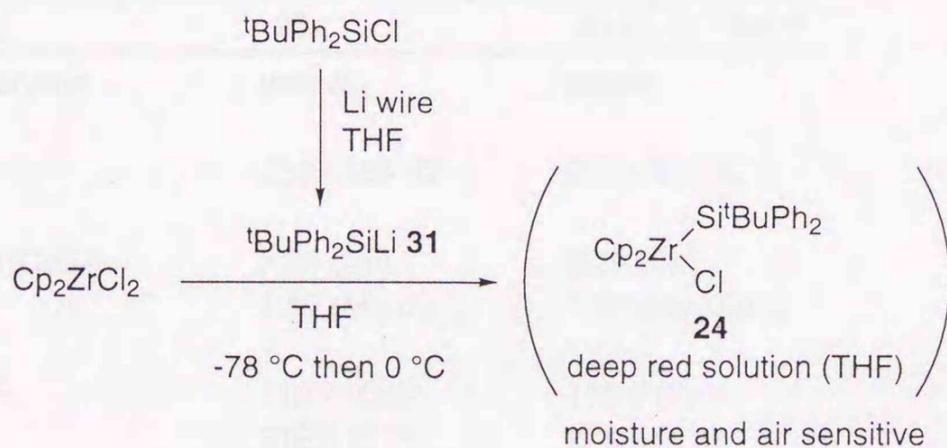
Scheme 3

本論

第一章 Zr-Si 結合へのイソニトリルの挿入反応を利用した η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体の合成

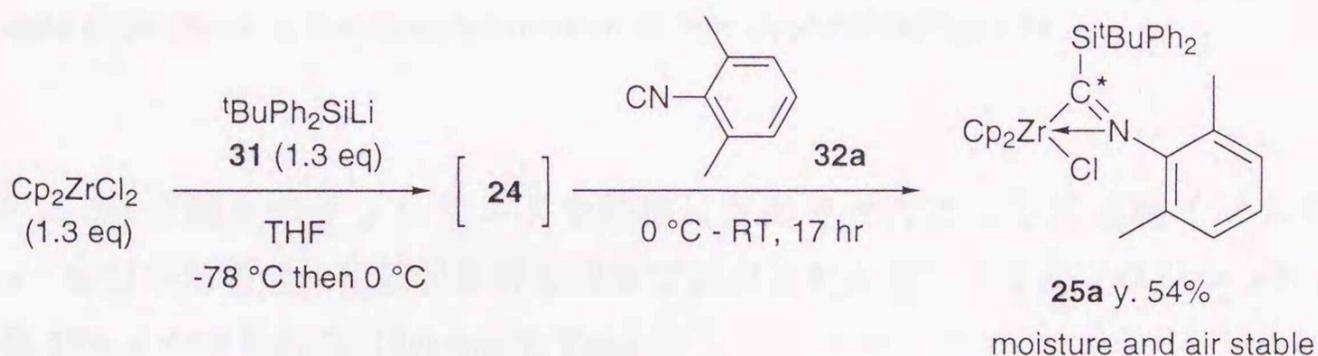
第一節 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SiPh}_2\text{R})\text{Cl}$ (R = *t*Bu, Me) 及び η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体の 合成

ジルコニウム-ケイ素錯体 **6** としては Rappert や Tilley らによって既にシリル基にトリフェニルシリル、トリメチルシリル、トリストリメチルシリルを持つ錯体が合成されている。これらは Ph_3SiLi **28**^{5b)}、 $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Al}$ **29**^{6a)}、 $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}$ **30**^{6b)} 等の試薬を用いて合成されている。**28**、**30** は容易に調製できるが原料となる塩化トリフェニルシリル（またはヘキサフェニルジシラン）やテトラキストリメチルシランが高価であり **29** は合成法がやや難しい。筆者は、原料となる塩化 *t*-ブチルジフェニルシリルが比較的安価である事からこれをリチウムと反応させシリルリチウム **31** を調製し、**31** とジルコノセンジクロリドとを反応させジルコニウム-ケイ素錯体 **24** の合成を検討した (Scheme 4)。文献¹¹⁾ に従い調製したシリルリチウム **31** を -78°C にてジルコノセンジクロリドの THF 溶液に加え 0°C まで昇温した。反応溶液は均一な濃赤色となりジルコニウム-ケイ素錯体 **24** の THF 溶液が調製できた。この化合物は比較的不安定でその結晶化や単離を試みたが成功しなかった。そこで **24** を単離せず 2,6-ジメチルフェニルイソシアニド **32a** との反応を検討した。



Scheme 4. Preparation of $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Si}^t\text{BuPh}_2)\text{Cl}$ **24**

24 の THF 溶液に 2,6-ジメチルフェニルイソシアニド **32a** を 0 °C にて加えその後室温で数時間攪拌した (Scheme 5)。すると反応溶液は黄色に変化し、さらに数時間攪拌すると黄色の固体が析出してきた。反応溶液を飽和塩化アンモニウム水溶液で処理した後抽出、溶媒留去すると黄色の固体が得られた。さらにこれをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製すると室温で空气中に放置しても安定な黄色結晶の錯体 **25a** が得られた。その ^1H 及び ^{13}C NMR のデータを Tilley らの報告している錯体 **21** の ^1H 及び ^{13}C NMR スペクトルのデータと比較した結果を表 1 に示した。表 1 から分かるように両錯体の ^1H 及び ^{13}C NMR のデータは良く似ている。**25a** のシクロペンタジエニル基は ^1H NMR (in CDCl_3) で 5.84 ppm に ^{13}C NMR (in CDCl_3) で 110.2 ppm に強い一重線として、またジルコニウムに結合した炭素は 272.2 ppm に現れる。また他の機器データも **25a** は錯体 **24** のジルコニウム - ケイ素結合間にイソニトリル **32a** が挿入して生成した η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体であることを支持した。



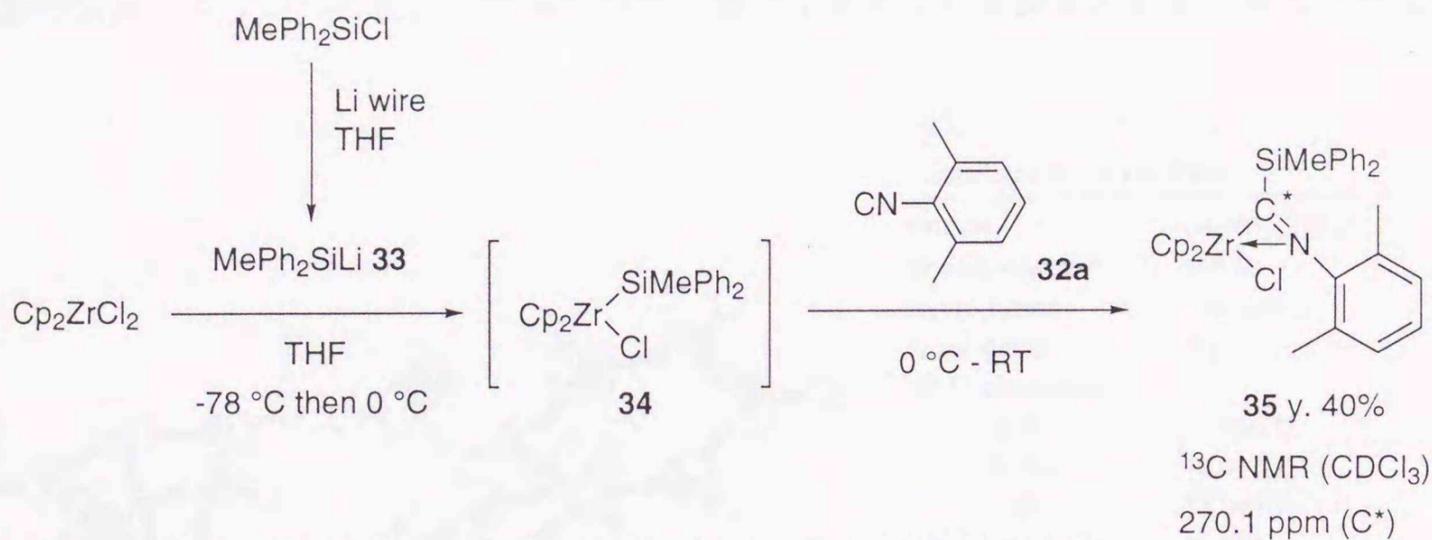
Scheme 5. Synthesis of Iminosilaacylzirconium **25a** from $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Si}^t\text{BuPh}_2)\text{Cl}$ **24**

Table 1

	25a	21 (T. D. Tilley) ^a
color of crystal	yellow	yellow
mp.	260 - 263 °C	211 - 213 °C
^1H NMR (C_6D_6)	5.86 (Cp) 1.89 ($\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$)	5.79 (Cp) 1.93 ($\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$)
^{13}C NMR	110.2 (Cp) ^b 272.2 (C*) ^b	109.8 (Cp) ^c 275.6 (C*) ^c

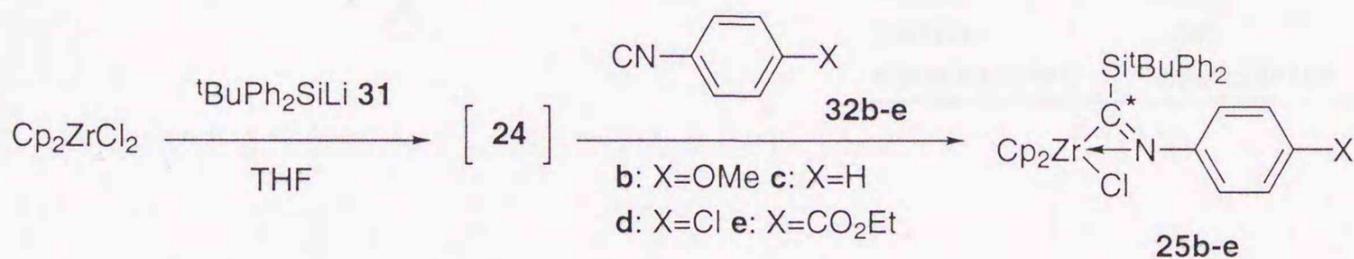
a) ref 6b. b) in CDCl_3 . c) in C_6D_6 .

一方塩化メチルジフェニルシリルトリチウムから調製したシリルリチウム **33** を同様に $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ でジルコノセンジクロリドの THF 溶液に加えジルコニウム-ケイ素錯体 **34** の THF 溶液の調製も行った。**34** の THF 溶液に 2,6-ジメチルフェニルイソシアニド **32a** を加え反応させるとメチルジフェニルシリル基を持つ η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体 **35** が収率 40% で得られた (Scheme 6)。



Scheme 6. Synthesis of Iminosilaacylzirconium **35** from $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SiMePh}_2)\text{Cl}$ **34**

さらに **24** と種々のイソシアニドを同様に反応させたところ芳香族イソシアニド **32b-e**¹²⁾ を用いた場合に比較的良好な収率で目的とする η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体 **25b-e** が得られた (Scheme 7, Table 2)。



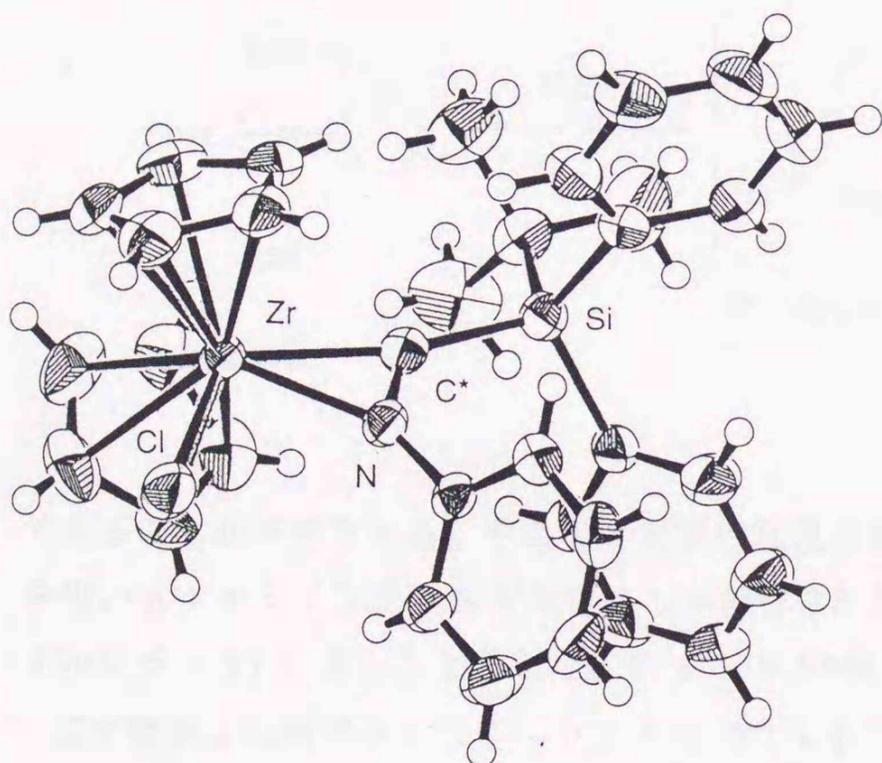
Scheme 7. Synthesis of various Iminosilaacylzirconium **25** from $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Si}^t\text{BuPh}_2)\text{Cl}$ **24**

Table 2. Synthesis of various Iminosilaacylzirconiums **25**

run	isolated yield ^a (%)	X=	ppm (in CDCl_3) of C^* on ^{13}C NMR	mp ($^{\circ}\text{C}$)
1	61 (25b)	OMe	266.7	204 - 205
2	71 ^b (25c)	H	269.7	193 - 194
3	43 (25d)	Cl	272.3	250 - 255
4	53 (25e)	CO_2Et	274.2	181 - 182

a) based on Cp_2ZrCl_2 . b) based on Isocyanide **32c**.

筆者はこれら錯体 **25** がイミノシラシル基の η^2 型で配位した構造¹³⁾ であるかどうかを確認するため錯体 **25c** の X 線結晶構造解析を行った (Figure 3)。その結果炭素 (C*) - ジルコニウム、窒素 - ジルコニウムの結合距離がそれぞれ 2.28 Å、2.19 Å とむしろ窒素 - ジルコニウム結合の方が短く、炭素 (C*) - 窒素結合の距離は 1.27 Å と通常の炭素 - 窒素二重結合の距離 (1.30 Å) より若干短かい事が分かった (Table 3)。以上の結果よりイミノシラシル基はジルコニウムに η^2 型で配位している事が分かる。恐らくこの窒素のジルコニウムへの配位が錯体を非常に安定化させている要因であると考えられる。



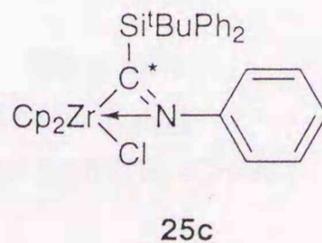
Crystallographic Data of **25c**

formula	C ₃₃ NH ₃₄ ZrSiCl
formula weight	599.40
crystal system	monoclinic
space group	P2 ₁ /c
lattice parameters	
a (Å)	13.006(1)
b (Å)	16.317(1)
c (Å)	14.240(1)
α (deg.)	90.000
β (deg.)	103.937(7)
γ (deg.)	90.000
V (Å ³)	2932.9(4)
Z value	4
D _{calc} (g/cm ³)	1.357
F ₀₀₀	1240.00
radiation	CuKα (λ=1.54178 Å)
2θ _{max} (deg.)	120.2
No. of reflection	4774
I > 3.00σ (I)	3422
R factor	0.030
Rw factor	0.030
crystal size (mm)	0.30x0.25x0.08

Figure 3. ORTEP Drawing of Iminosilaacylzirconium **25c**

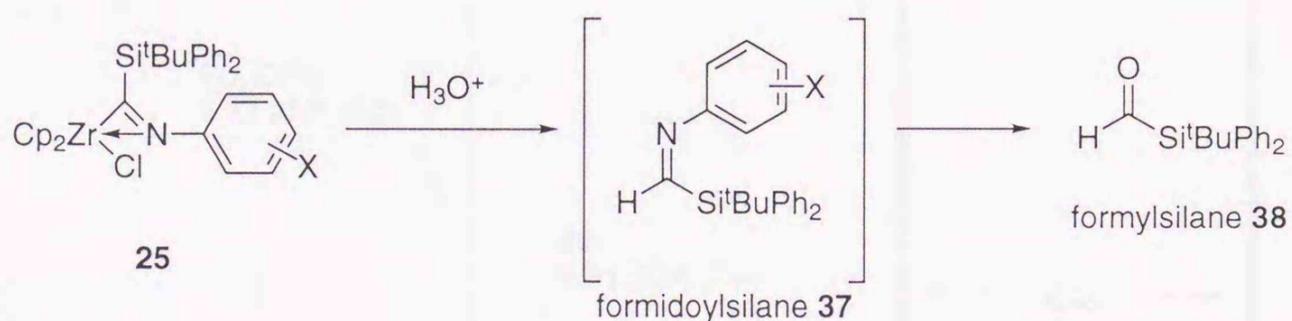
Table 3. Selected bond distances and angles of **25c**

bond distances (Å)	Zr—Cl	2.57
	Zr—N	2.19
	Zr—C*	2.28
	N—C*	1.27
	C*—Si	1.92
bond angles (deg)	C*—Zr—N	33.1
	Zr—N—C*	77.3
	Zr—C*—N	69.6



第二節 η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体と塩化水素との反応によるホルミドイルシランの合成

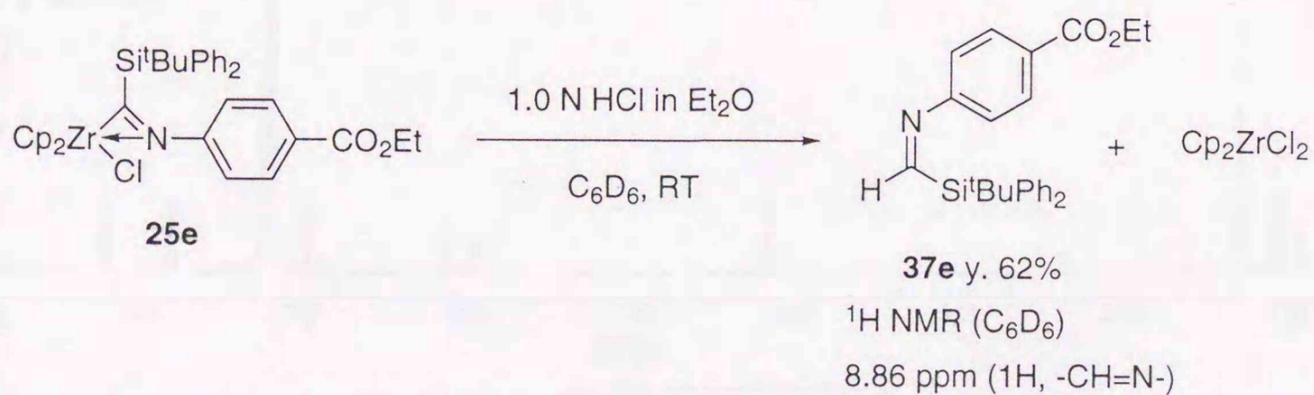
η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体の反応性は今まで殆ど検討されていない。筆者はその基本的な反応性を検討することにした。まず錯体 **25** の炭素-ジルコニウム結合の炭素-水素結合への変換を検討した。しかし筆者の合成した錯体 **25** を酸性条件下加水分解するとホルミドイルシラン **37** を経て C=N 結合がさらに加水分解されたホルミルシラン **38** が生成すると思われる (Scheme 8)。ホルミルシラン (Me₃Si)₃SiCHO **39**^{6e)} は空気中では非常に不安定で直ちに分解する事が文献上知られており **37** や **38** も不安定



Scheme 8

であることが予想される。そこで1規定の塩化水素-エーテル溶液 (Aldrich より市販) を用い η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体 **25** と塩化水素との反応を検討しホルミドイルシラン **37** を得ようと考えた。そして¹H NMR でその反応を観測した。

まず窒素上の置換基としてパラエトキシカルボニルフェニルを有する錯体 **25e** の重ベンゼン溶液にアルゴン雰囲気下1規定塩酸-エーテル溶液を1.3当量を加え、その¹H NMR の経時変化を観察した (Scheme 9, Figure 4)。



Scheme 9. Synthesis of formidoysilane **37e**

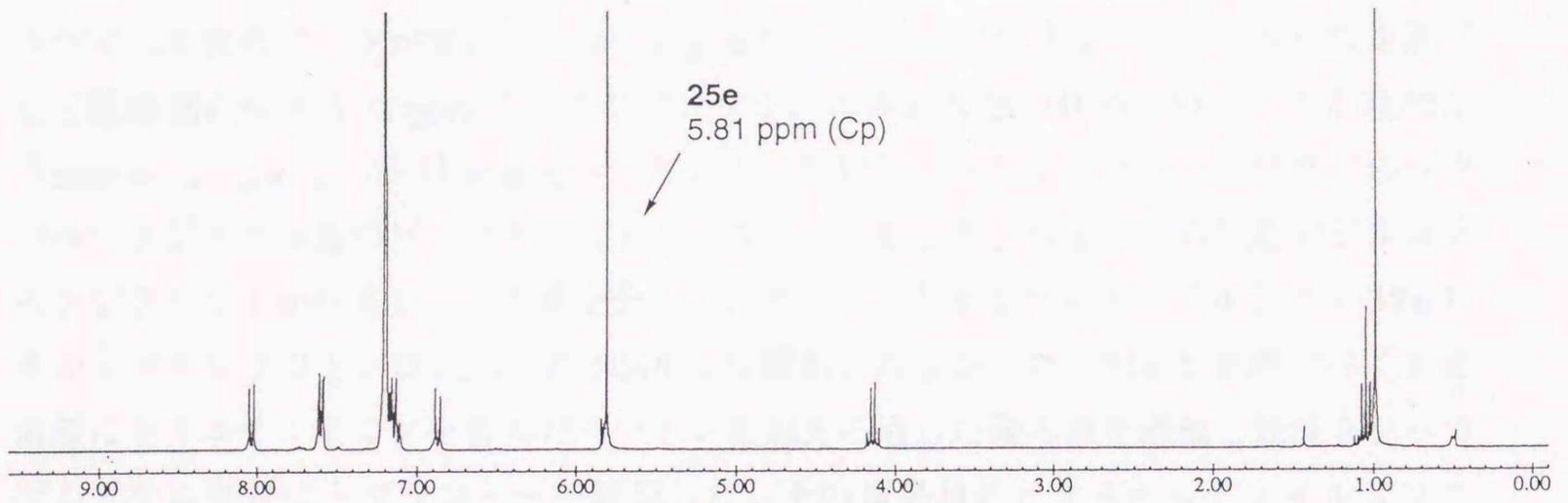


chart a. 25e in C₆D₆

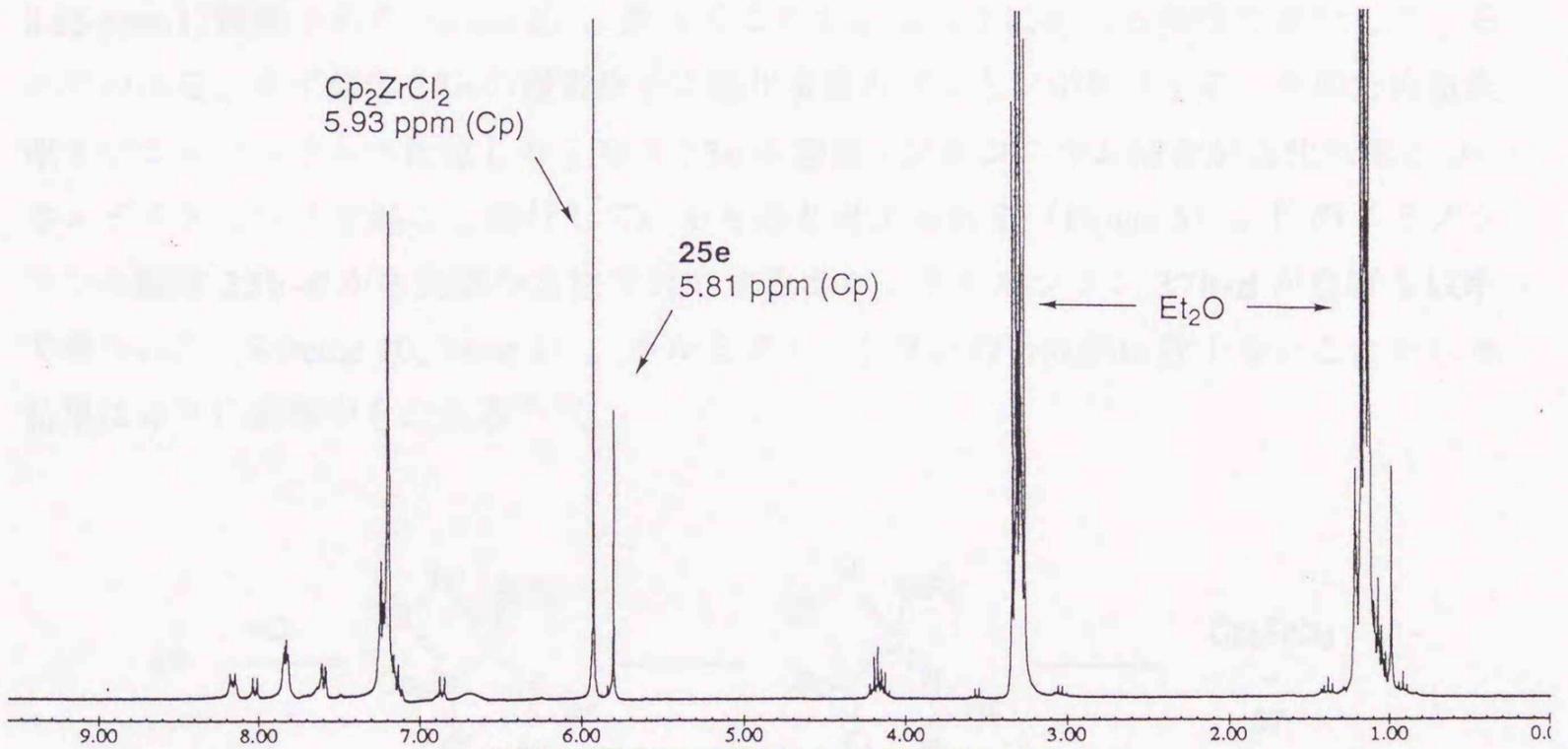


chart b. 25e + HCl (1.0 N in Et₂O) in C₆D₆

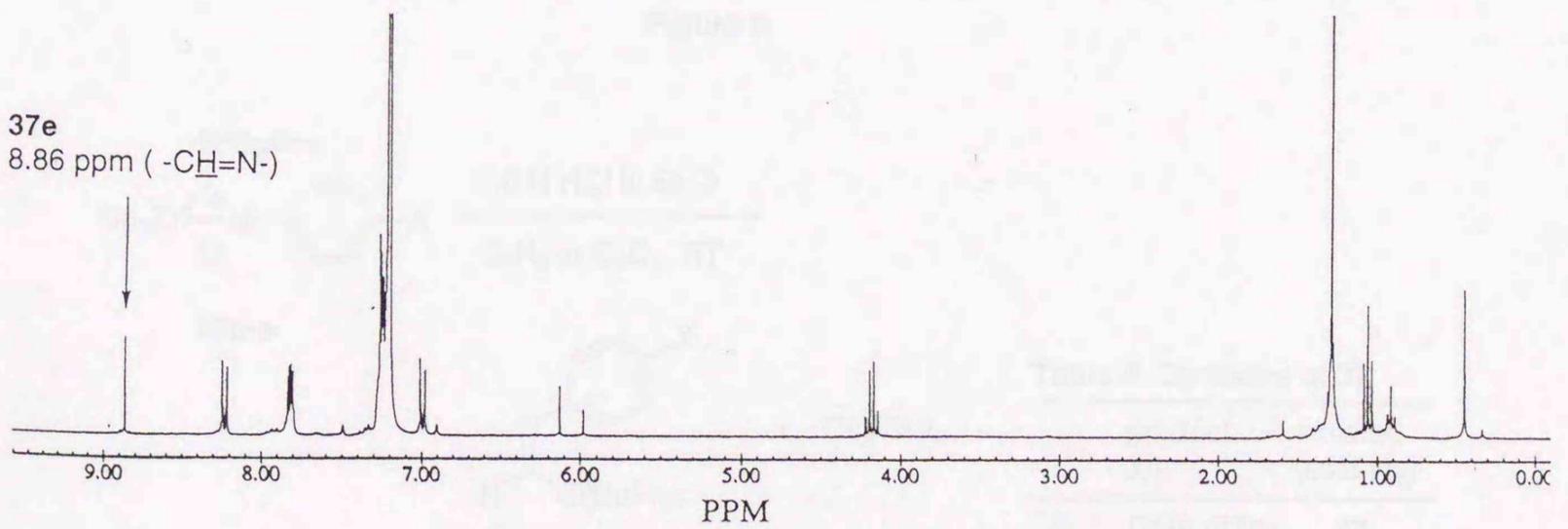


chart c. 37e in C₆D₆

Figure 4

原料 **25e** の重ベンゼン中の ^1H NMR はチャート a に示したが 5.81 ppm にシクロペンタジエニル基のピークが現れている (Figure 4 chart a)。塩化水素 - エーテル溶液を滴下して数時間たつと 5.93 ppm にシクロペンタジエニル基と思われる強いピークが現れた (chart b)。このピークは別途重ベンゼン中で測定したジルコノセンジクロリドのシクロペンタジエニル基のピークとケミカルシフトが一致した。つまりこの反応でジルコノセンジクロリドが生成している事が分かる。また目的とするホルミドイルシラン **37e** のホルミドイルプロトンは反応中の NMR では観測されなかった。**37e** を単離すべく反応溶液にトリエチルアミンを含んだペントンを加えろ過した後ろ液を濃縮し残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。その結果目的とするホルミドイルシラン **37e** が収率 62% で得られた。**37e** は比較的安定でホルミドイルプロトンが重ベンゼン中 8.86 ppm に観測された (chart c)。恐らくこの反応は以下に述べる機構で進行していると思われる。まず錯体 **25e** の窒素原子に塩化水素のプロトンが配位する。そのため窒素原子がジルコニウムへ配位しなくなり **25e** の窒素 - ジルコニウム結合が塩化水素と σ -ボンドメタセシスを起こし進行しているものと考えられる (Figure 5)。他のイミノシラシル錯体 **25b-d** から同様の方法で対応するホルミドイルシラン **37b-d** が良好な収率で得られた (Scheme 10, Table 4)。ホルミドイルシランの合成例は数少ないことから本結果は非常に興味をもたれる^{14, 15)}。

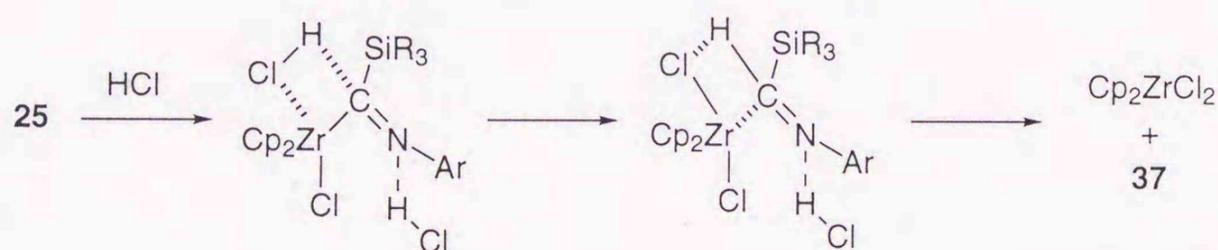
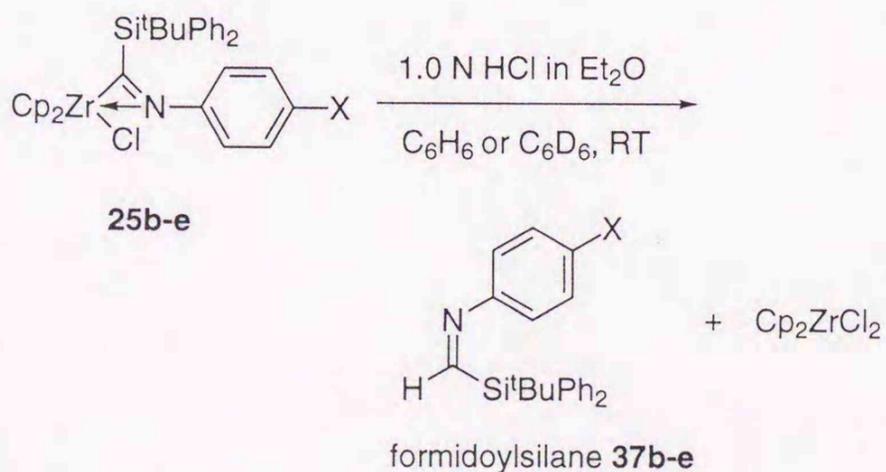


Figure 5



Scheme 10. Synthesis of *N*-Aryl Formidoysilanes **37**

Table 4. Synthesis of **37**

run	product X =	isolated yield (%)
1	OMe (37b)	72
2	H (37c)	53
3	Cl (37d)	73
4	CO ₂ Et (37e)	62

錯体 **25** のイミノシラシル基の炭素はジルコニウムと結合している。この炭素 - ジルコニウム結合を炭素 - 炭素結合へ変換が可能ならば新しい有機ケイ素化合物が合成できる事になる。筆者はこの錯体 **25** の炭素 - ジルコニウム結合の炭素 - 炭素結合への変換を次に検討した。



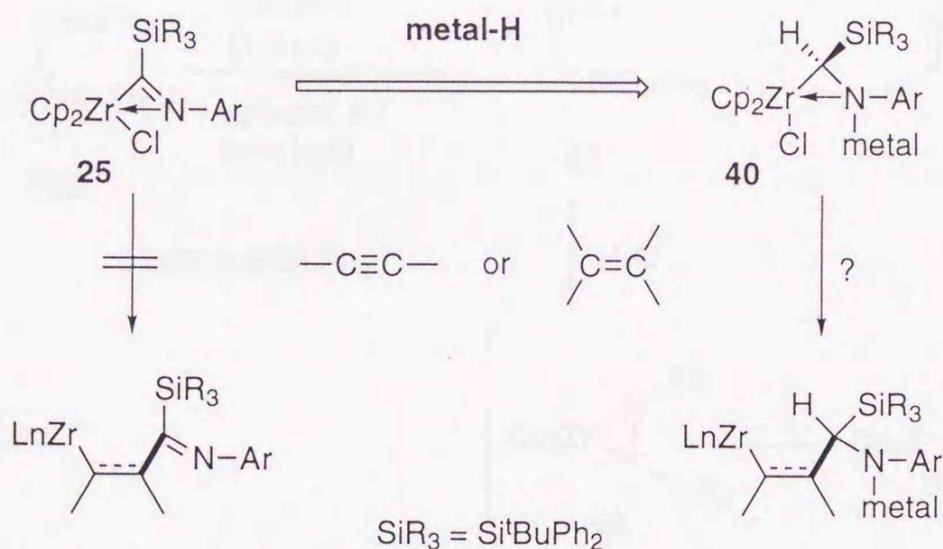
Scheme 11. Reaction of **25** to **26** via **27**.

第二章 η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体の還元

- α -シリルアリアルアミンの合成-

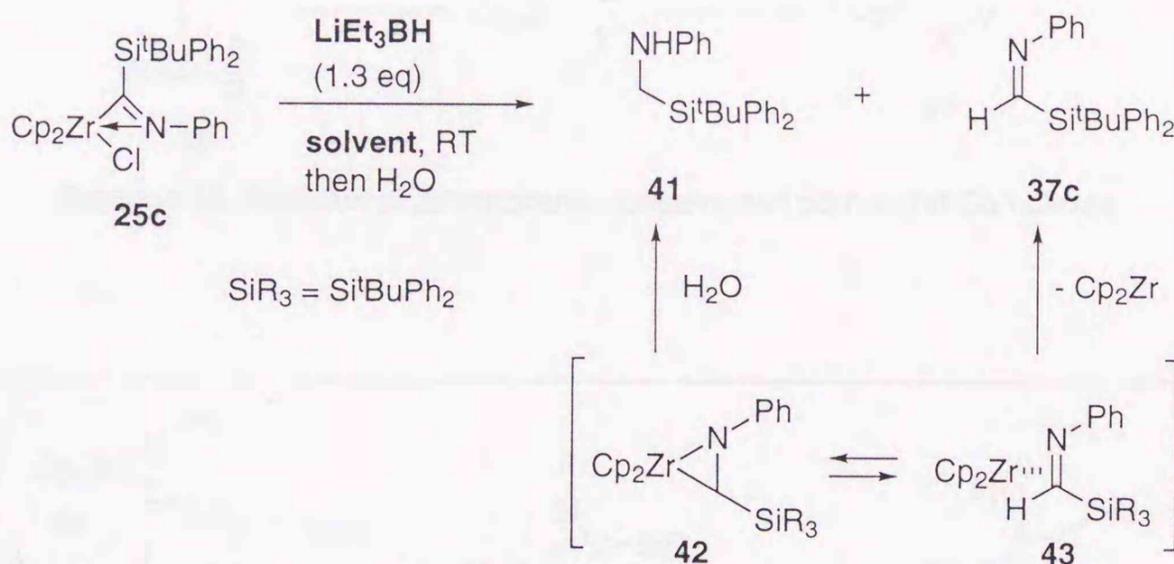
第一節 η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体の LiEt_3BH を用いた還元による シリルメチルアニリンの合成

一般に炭素-ジルコニウム結合は非常に不安定で水をはじめとする求電子剤と直ちに反応する。前章で述べた様に錯体 **25** は炭素-ジルコニウム結合を持つにもかかわらず非常に安定な錯体である。そのため **25** をそのまま種々の試薬と反応させても炭素-ジルコニウム結合が炭素-炭素結合に変換された目的物は得られなかった。筆者は錯体 **25** の炭素-窒素二重結合が還元され単結合となった錯体 **40** が調製できるのならば **40** の炭素-ジルコニウム結合を炭素-炭素結合へ変換出来るのではないかと考えた¹⁶⁾ (Scheme 11)。



Scheme 11. Reduction of C=N Bond of Iminosilaacylzirconium **25**

まず窒素上の置換基としてフェニル基を持つ錯体 **25c** を THF 中 1.3 当量の LiEt_3BH と反応させ飽和塩化アンモニウム水溶液で処理した。その結果シリルメチルアニリン誘導体 **41** が 82% の収率で得られた。本結果は錯体 **25c** の炭素 - 窒素二重結合の還元が進行している事を意味する (Scheme 12, Table 5 run 1)。しかし興味あることに溶媒をトルエンに代え同様の反応を行うと過剰の還元剤が存在するにもかかわらず低収率ながら **41** と共にホルミドイルシラン **37c** も得られた (Table 5 run 2)。この結果から筆者は化合物 **41** は単に錯体 **25c** の炭素 - 窒素二重結合が還元された **40** がそのまま水解されて生成したのではなく、 LiEt_3BH によって三員環ジルコナサイクル **42** (即ちアザジルコナシクロプロパン) を形成し、**42** が水解されて **41** を与えたのではないかと考えた。アザジルコナシクロプロパン **42** はホルミドイルシラン - ジルコノセン錯体 **43** と等価であると考えたとホルミドイルシラン **37c** は **43** から得られてきたと考えられる。そこで **42** の反応性について詳細に検討する事にした。



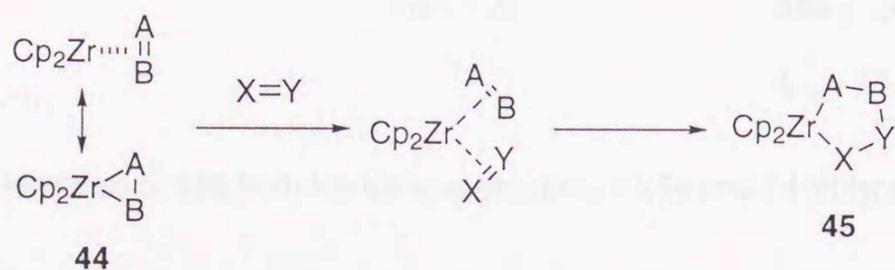
Scheme 12. Reduction of Iminosilaacylzirconium **25c**

Table 5

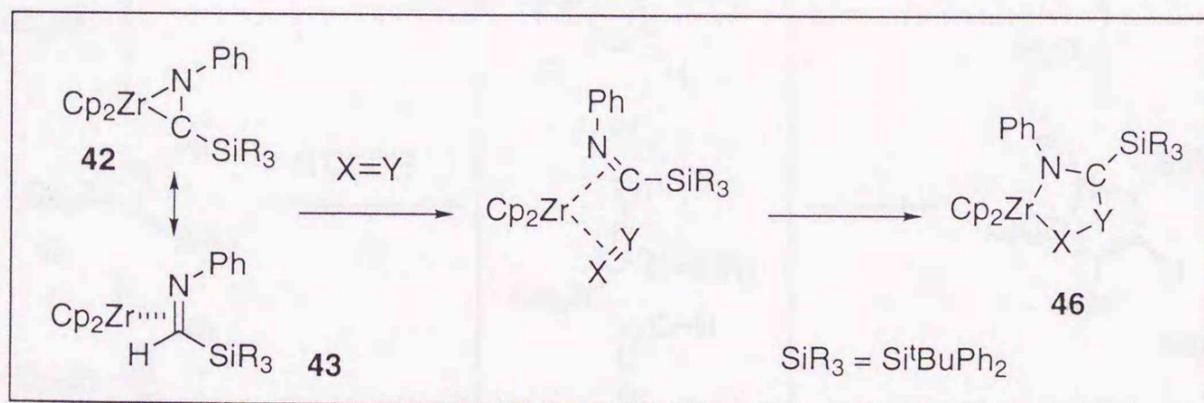
solvent	41	37c	25c
THF	82%	-	-
toluene	14%	14%	68%

第二節 η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体 - LiEt_3BH -アルキンを用いた α -シリル
アリルアミンの合成

さてアルケンなどの不飽和化合物に低原子価のジルコノセンが配位した錯体 **44** は種々の不飽和化合物と反応してスキーム 13 に示したメタラサイクル **45** を形成する¹⁷⁾。この反応では見かけ上ジルコニウム - B 結合間に不飽和化合物 ($\text{X}=\text{Y}$) が挿入しているとも考えられる。筆者は錯体 **25c** と LiEt_3BH との反応で得た知見を基にスキーム 14 に示した反応を計画した。先の反応で三員環ジルコナサイクル **42** あるいは錯体 **43** が形成されていると仮定すると **42** あるいは **43** は種々の不飽和化合物 ($\text{X}=\text{Y}$) と反応しメタラサイクル **46** を形成する筈である (Scheme 14)。この作業仮説を基に錯体 **25c** を LiEt_3BH で処理した反応溶液に不飽和化合物 ($\text{X}=\text{Y}$) としてアルキンを加える事にした。

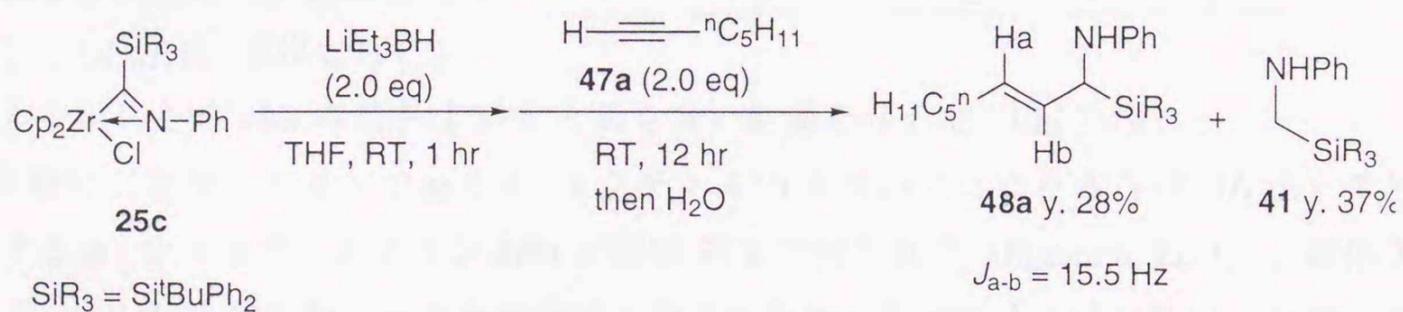


Scheme 13. Reaction of Zirconocene - Unsaturated compound Complexes

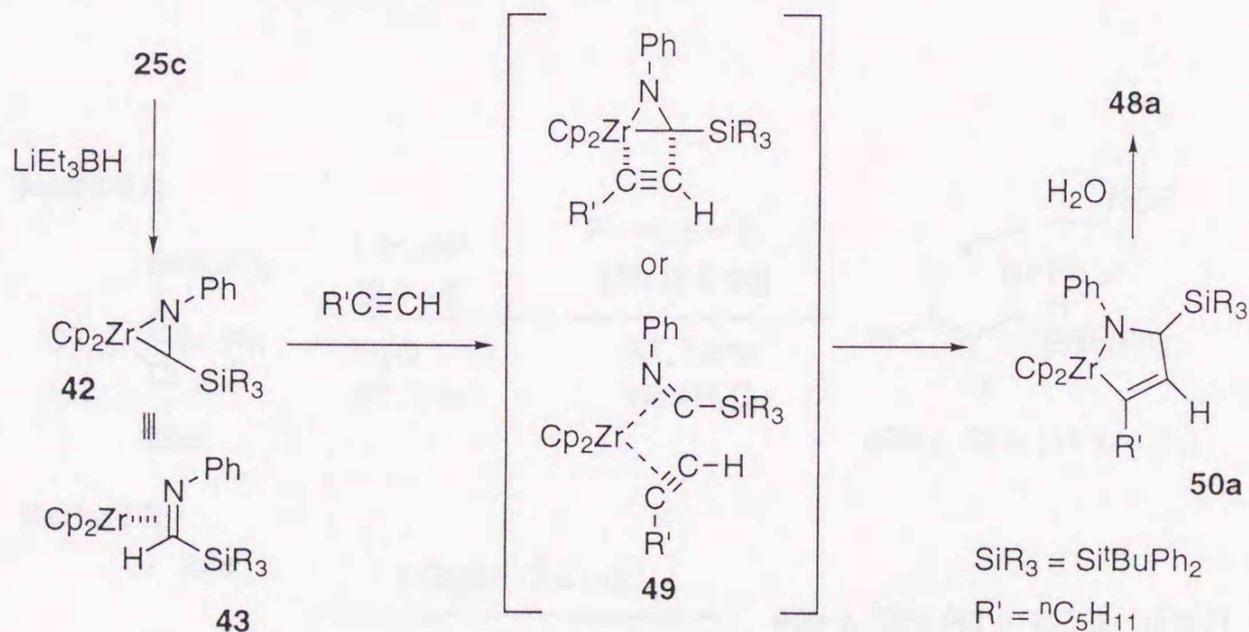


Scheme 14

THF 中錯体 **25c** と LiEt_3BH を室温にて 1 時間反応させた溶液にアルキンとして 1-ヘプチン **47a** を加えさらに室温にて 12 時間反応させたところ α -シリルアリアルアミン **48a** が 28% の収率で得られた。化合物 **48a** はそのプロトン Ha、Hb の結合定数が 15.5 Hz を示し二重結合は (*E*)-配置であった。また **48a** の位置及び幾何異性体は得られなかった (Scheme 15)。この高い位置および立体選択性が発現する理由は錯体 **25c** を LiEt_3BH で処理して生成した三員環ジルコナサイクル **42** の炭素-ジルコニウム結合に 1-ヘプチン **47a** が挿入する、または **49** から還元的に環化が起こり五員環ジルコナサイクル **50** を形成したためと考えると説明できる (Scheme 16)。



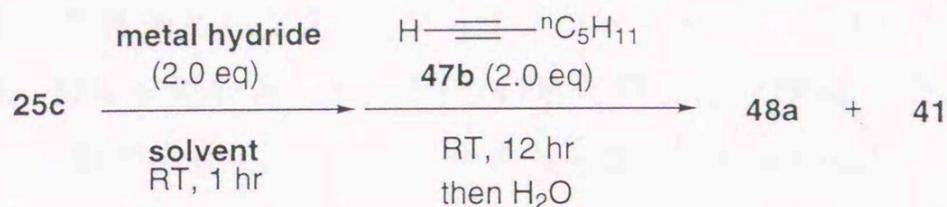
Scheme 15. Synthesis of **48a** from Iminosilaacylzirconium **25c** and 1-Heptyne **47a**



Scheme 16. Formation of Azazirconacyclopentene **50a** via Azazirconacyclopropane **42**

化合物 **48a** の収率の向上を目的とし反応条件の検討を行った (Scheme 17, Table 6)。還元剤として DIBAH を用いても **48a** は得られる。しかし収率は 15% と低く原料を 39% も回収した (Table 6 run 2)。また溶媒としてエーテルを用いるといずれの還元剤を用いても THF を用いた時に比べて若干 **48a** の収率が向上した。結局還元剤として LiEt_3BH 、溶媒としてエーテルを用いた時 **48a** の収率は 37% と最も良い結果を与えた (run 3)。

同様に二置換アルキンである 4-オクチン **47b** を用いたところ本方法 (A 法) で目的とする α -シリルアリルアミン **48b** が収率 52% で得られた (Figure 6, Eq 1)。錯体 **25c** と 4-オクチン **47b** のエーテル溶液に LiEt_3BH を加えると云う方法 (B 法) を用いると **48b** は 73% の収率で得られ A 法よりも収率が向上した (Eq 2)。以後二置換アルキンを用いる系では B 法を用いる事とした。なお 1-アルキン **47a** を用いる場合 B 法で反応を行っても収率の向上は認められなかった。



Scheme 17. Synthesis of **48a** under Various Conditions

Table 6. Synthesis of **48a** under Various Conditions

run	metal hydride (2.0 eq)	solvent	yield (%)		
			48a	41	25c
1	LiEt_3BH	THF	28	37	—
2	DIBAH	THF	15	13	39
3	LiEt_3BH	Et_2O	37	48	—
4	DIBAH	Et_2O	20	21	13

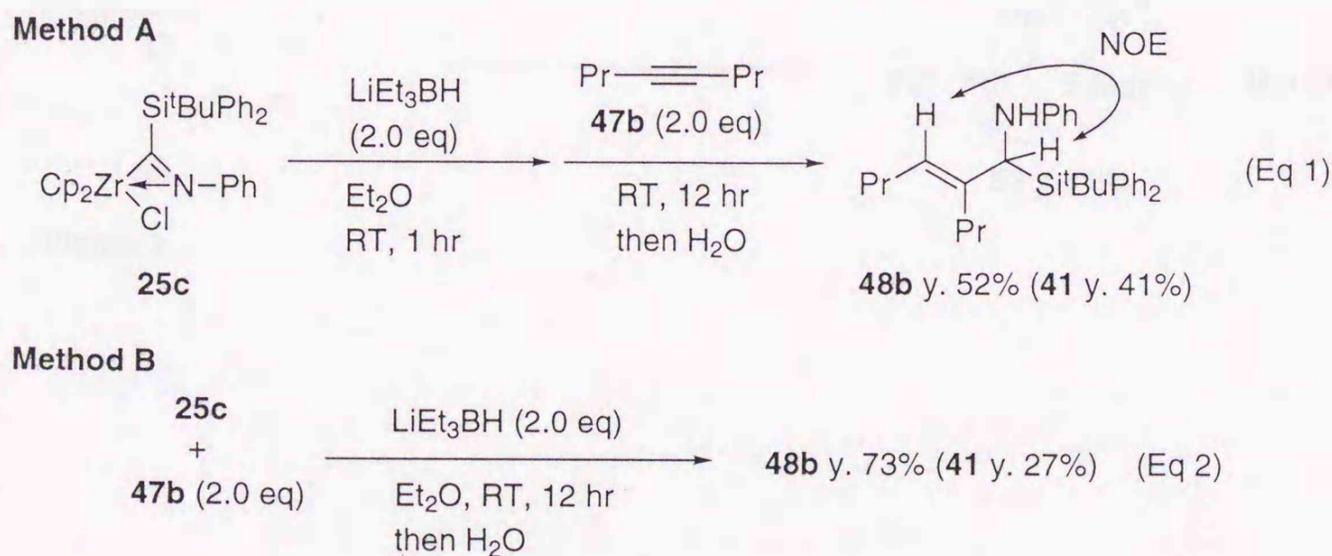


Figure 6. Synthesis of **48b** from **25c** and 4-Octyne **47b**

さらに第一章で合成した窒素上の置換基として2,6-ジメチルフェニル基、パラメトキシフェニル基を持つ錯体 **25a**、**25b** を用い4-オクチン **47b** との反応を検討した (Figure 7)。 **25b** を用いた場合には目的の α -シリルアリルアミン **51** が93%の収率で得られたが (Eq 1)、 **25a** を用いた場合には目的とする生成物 **52** は全く得られず原料を93%回収した (Eq 2)。しかしながらシリル基がより小さいメチルジフェニルシリル基である錯体 **35** で本反応を行うと目的とする α -シリルアリルアミン **53** が70%の収率で得られた (Eq 3)。

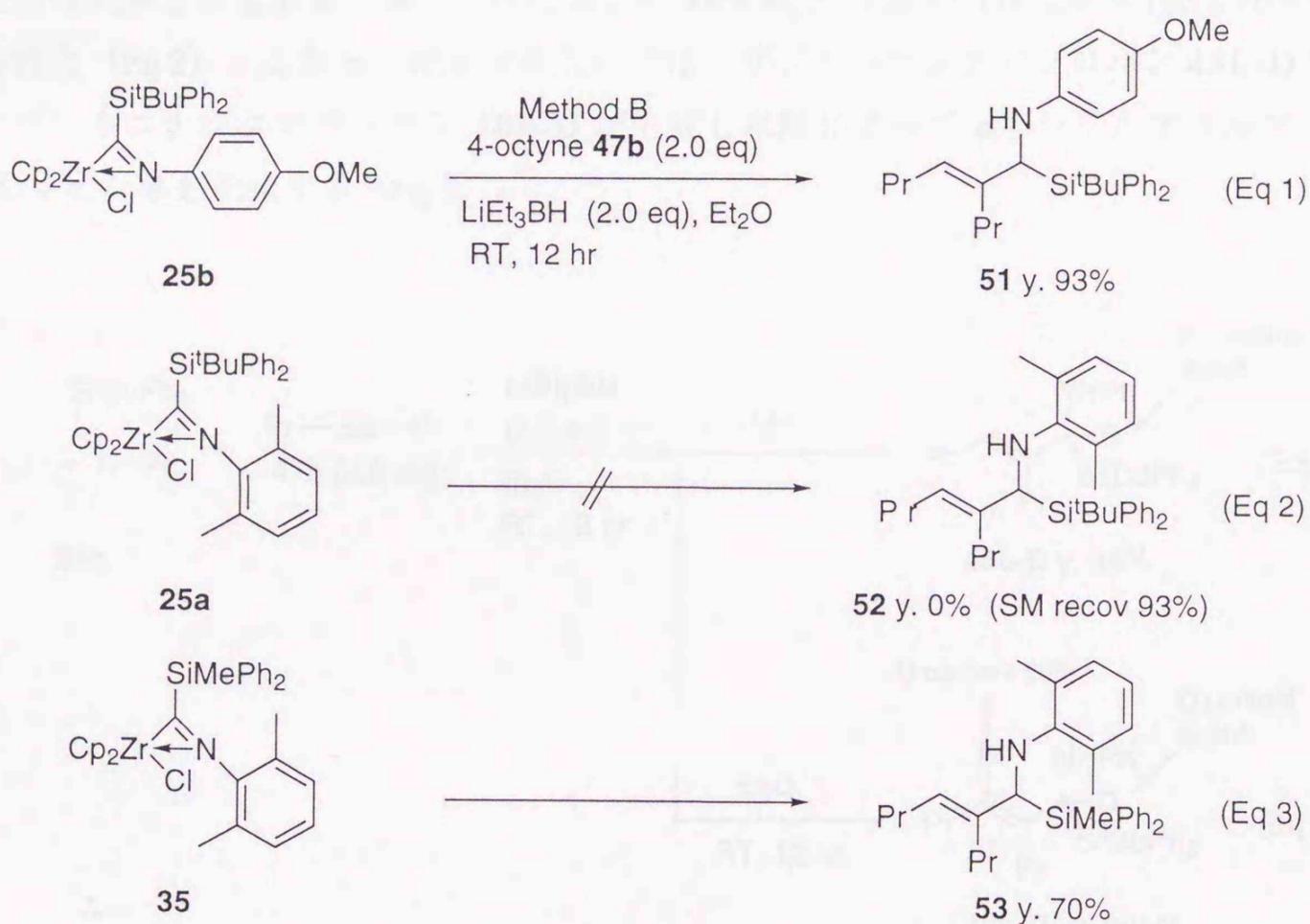


Figure 7

第三節 α -シリルアリアルアミン生成の機構について

もし本反応が既に述べた機構で進行しているのならば、 LiEt_3BH の代わりに LiEt_3BD を用いて η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体 **25** とアルキンとの反応を行うと **25** のイミンの炭素上に重水素が入る事になり、その結果生成する α -シリルアリアルアミン **48** のシリル基の α 位に重水素が導入される事になる。そこで錯体 **25c** とアルキン **47b** のエーテル溶液に LiEt_3BD を加え反応させた後水解したところ予想どおりシリル基の α 位に重水素が導入された化合物 **48b-D** が 84% (D 化率 = 100%) の収率で得られた (Figure 8, Eq 1)。さらに同様に反応を行った後重水で水解するとシリル基の α 位と二重結合の炭素上に重水素が導入された化合物 **48b-D₂** が定量的 (D 化率 = 100 x 86%) に得られた (Eq 2)。これらの結果は本反応ではアザジルコナシクロプロパン **48b-D** を経てアザジルコナシクロペンテン **50b-D** が生成し水解によって α -シリルアリアルアミン **48** を与えた事を意味する (Eq 3)。

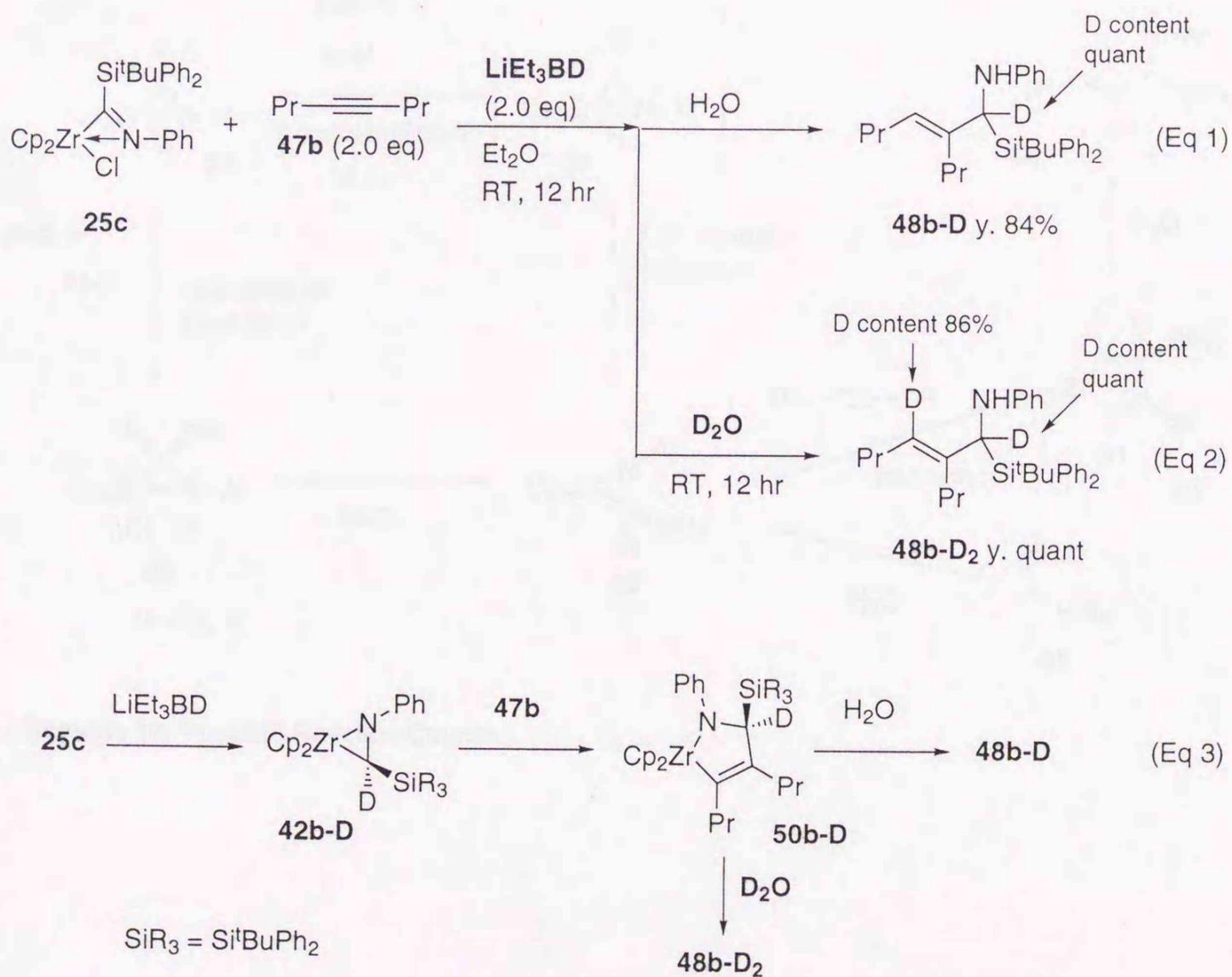
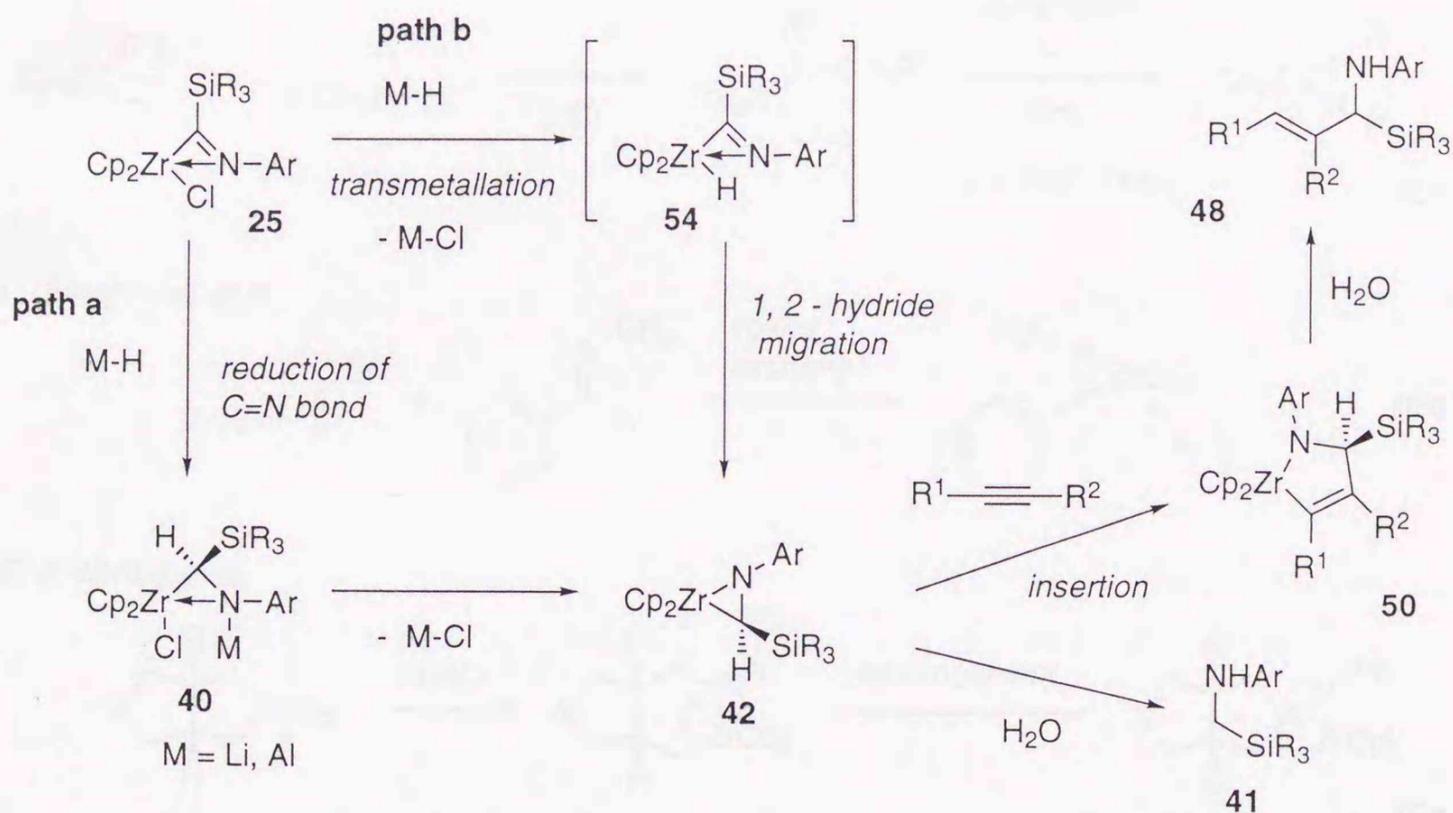


Figure 8. Reaction of Iminosilaacylzirconium **25c** with LiEt_3BD

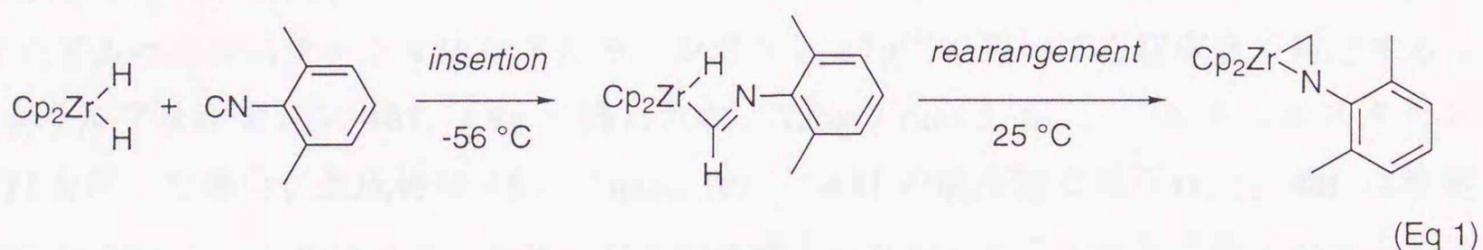
42の生成機構は少なくとも二通り考えらる。一つは作業仮説で示した様に直接炭素 - 窒素結合が還元され40が生成しその後窒素 - ジルコニウム結合が形成され42が生成する経路 (path a) である (Scheme 18)。もう一つの経路はジルコニウム - 塩素結合と還元剤の金属 - 水素結合間でトランスメタル化が進行しジルコノセンヒドリド錯体54を与えヒドリの分子内転位¹⁸⁾によって42を与える経路 (path b) である。前節で窒素上の置換基がかさ高い2,6-ジメチルフェニル基を持つ錯体25aを用いて本反応を行った場合に目的とする α -シリルアリアルアミン52が得られず原料を回収した (Figure 7, Eq 2)。この結果は窒素上にかさ高い置換基がつくと本反応では錯体25の炭素 - 窒素二重結合に還元剤が近づけなくなり反応が進行しなかったものと考えられる。それゆえ恐らく本反応は直接炭素 - 窒素二重結合が還元され42が生成する経路 (path a) を経て進行しているものと考えられる。



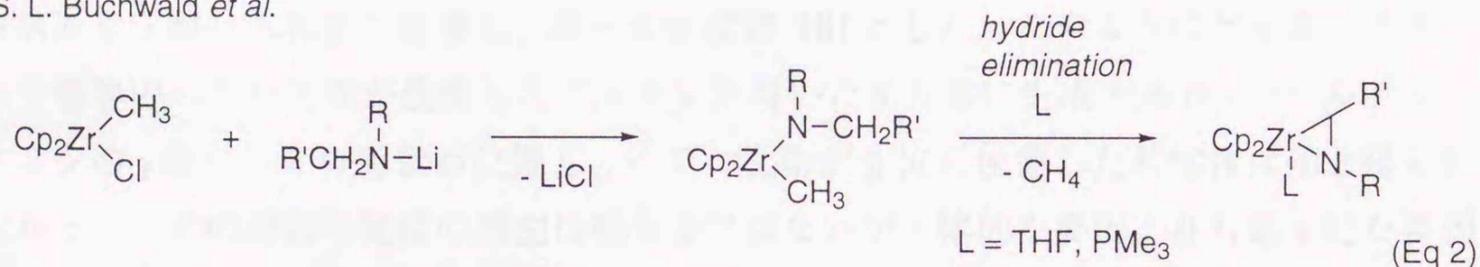
Scheme 18. Possible Reaction Course

アザジルコナシクロプロパンの形成は Bercaw ら¹⁸⁾ (Eq 1)、Buchwald ら¹⁹⁾ (Eq 2)、Livinghouse ら²⁰⁾ (Eq 3)、Whitby ら²¹⁾ (Eq 4) の研究グループによっても報告されている。彼らのアザジルコナシクロプロパンの合成法を図 9 に示した。筆者のアザジルコナシクロプロパン **42** の形成方法はこの四グループの合成法とは全く異なり、また出発原料がジルコニウム-ケイ素錯体であることからアザジルコナシクロプロパン上にシリル基を持つという点も興味深い。

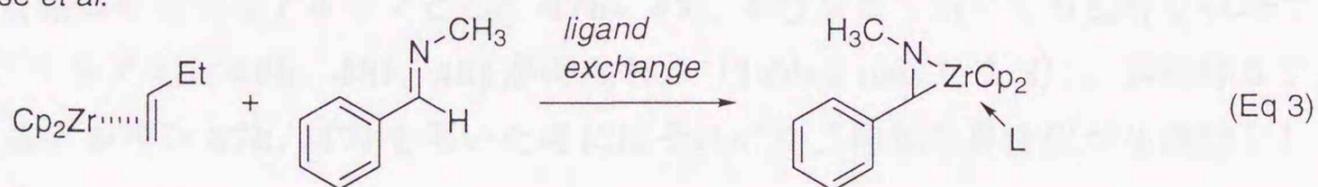
J. E. Bercaw *et al.*



S. L. Buchwald *et al.*



T. Livinghouse *et al.*



R. J. Whitby *et al.*

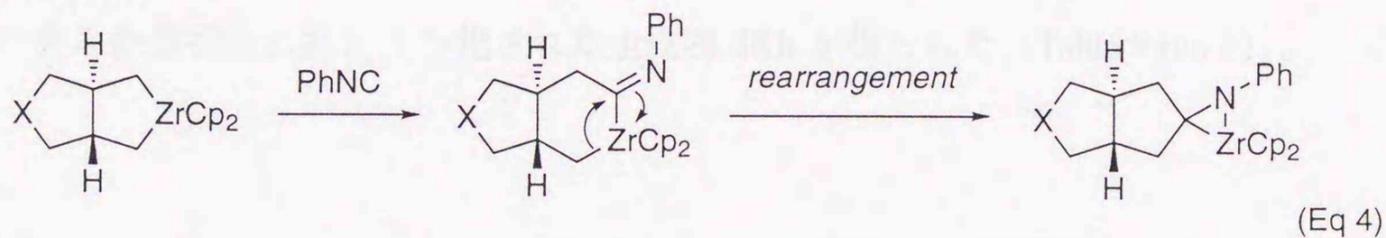


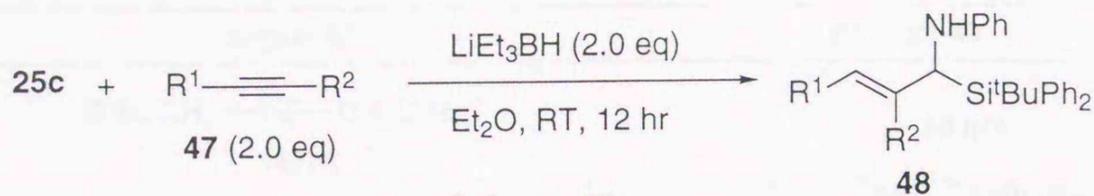
Figure 9. Some Examples for the Synthesis of Aziridinocyclopropane

第四節 η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体と種々のアルキンとの反応による α -シリルアリアルアミンの合成

これまで筆者はアルキン **47b** と錯体 **25c** を LiEt_3BH を用いて反応させると一段階で α -シリルアリアルアミン **48b** が生成することを述べてきた。そこで本反応の一般化を目指し種々のアルキン **47** と錯体 **25c** から LiEt_3BH を用いて種々の α -シリルアリアルアミン **48** の合成を行った (Scheme 19)。その結果を表 7、8 に示した。フェニル基を有するアルキン **47c** や **47d**、**47e** の様なアルキニルシランを用いると収率良く対応する α -シリルアリアルアミン **48c**、**48d**、**48e** が単一生成物として得られた (Table 7 runs 2, 3, 4)。またアルキニルスタナン **47f** やアルキニルボラン **47g**²²⁾ を用いても収率良く対応する α -シリルアリアルアミン **48f**、**48g** が得られた (Table 7 runs 5, 6)。アルキニルスタナン **47f** を用いた場合、生成物は **48v** (Figure 10) と **48f** の混合物で得られた。**48f** は後処理の時 **48v** の一部が脱スタニル化したものと考えられた。そこで粗生成物をパラトルエンスルホン酸一水和物で処理し、単一の生成物 **48f** とした。このようにケイ素、スズ、ホウ素等のヘテロ元素が置換したアルキンを用いた場合常に生成する α -シリルアリアルアミンの γ 位にヘテロ元素が位置し、ヘテロ元素が β 位に位置した異性体は殆ど得られなかった。その選択性発現の理由は明らかではないが立体的な要因よりも電子的な要因であると考えている²³⁾。

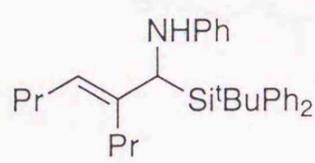
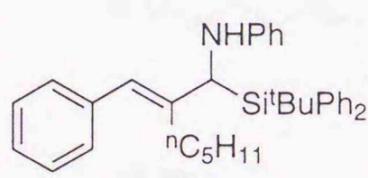
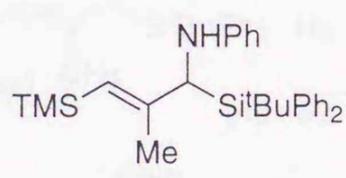
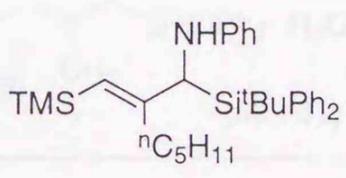
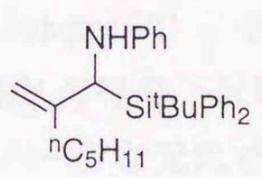
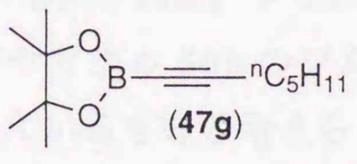
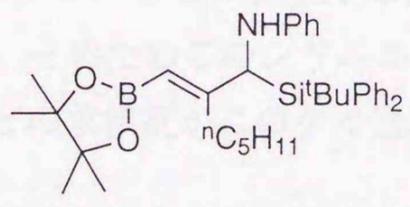
また酸素官能基を有するアルキンとして **47h**、**47i**、**47j** などを用いても良好な収率で α -シリルアリアルアミン **48h**、**48i**、**48j** が得られた (Table 8 runs 1, 2, 3)。非対称なアルキンであるアルキン **47k**、**47l** を用いた時にはそれぞれ二種類の異性体が生成物として得られてきた (Table 8 runs 4, 5)。

興味あることにプロパルギル位にシリルエーテルを持つアルキン **47h** を用いた場合シリルエーテルが選択的に脱シリル化された生成物 **48h** が得られた (Table 8 run 1)。



Scheme 19

Table 7. Synthesis of **48** from **25c** and Alkyne **47** in the Presence of LiEt₃BH

run	alkyne 47	product 48	yield (%)
1	$\text{Pr—}\equiv\text{—Pr}$ (47b)	 (48b)	73
2	$\text{Ph—}\equiv\text{—}^n\text{C}_5\text{H}_{11}$ (47c)	 (48c)	78
3	$\text{TMS—}\equiv\text{—Me}$ (47d)	 (48d)	72
4	$\text{TMS—}\equiv\text{—}^n\text{C}_5\text{H}_{11}$ (47e)	 (48e)	66
5	$^n\text{Bu}_3\text{Sn—}\equiv\text{—}^n\text{C}_5\text{H}_{11}$ (47f)	 (48f)	44*
6	 (47g)	 (48g)	89

* The crude product was treated with TsOH-H₂O.

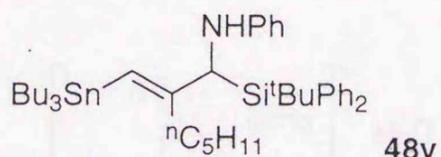
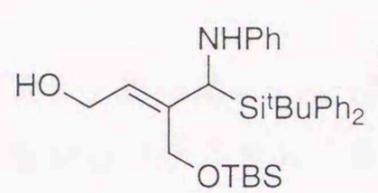
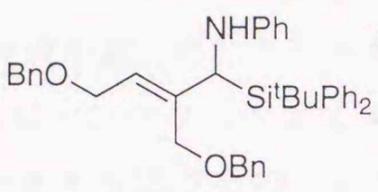
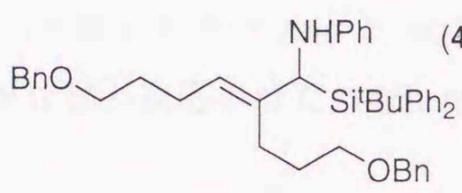
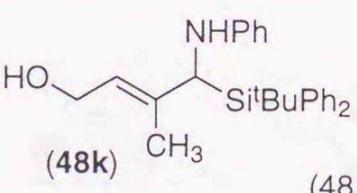
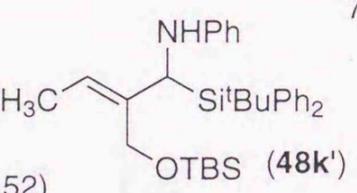
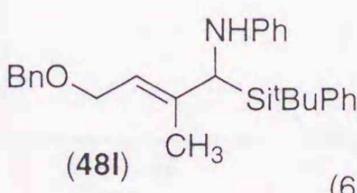
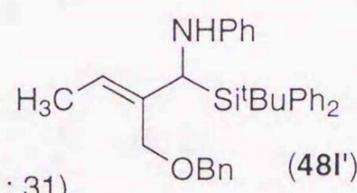
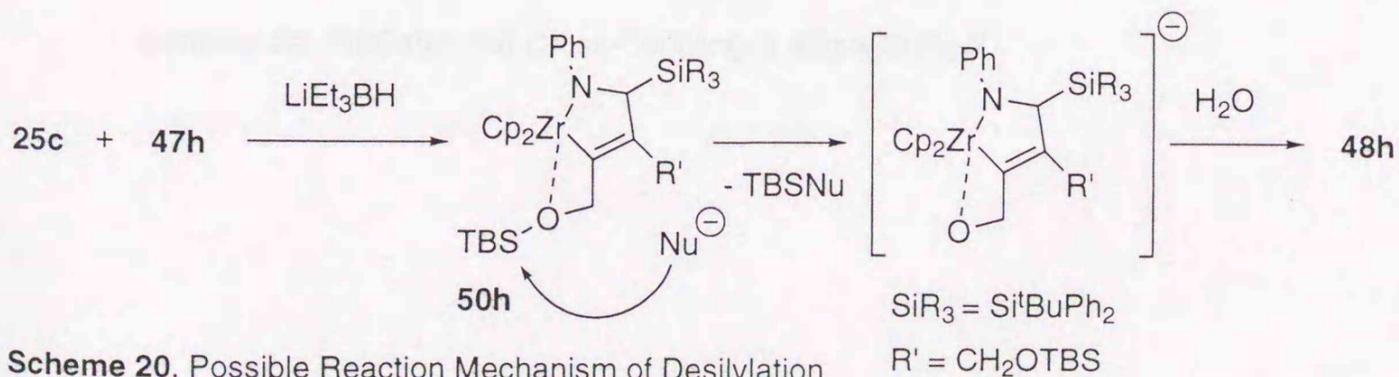


Figure 10

Table 8. Synthesis of **48** from **25c** and **47** in the Presence of LiEt_3BH

run	alkyne 47	product 48	yield (%)
1	TBSOCH ₂ —≡—CH ₂ OTBS (47h)		61
2	BnOCH ₂ —≡—CH ₂ OBn (47i)		75
3	BnO(CH ₂) ₃ —≡—(CH ₂) ₃ OBn (47j)		86
4	TBSOCH ₂ —≡—CH ₃ (47k)	 (48k)	72
		 (48k')	
		(48 : 52)	
5	BnOCH ₂ —≡—CH ₃ (47l)	 (48l)	74
		 (48l')	
		(69 : 31)	

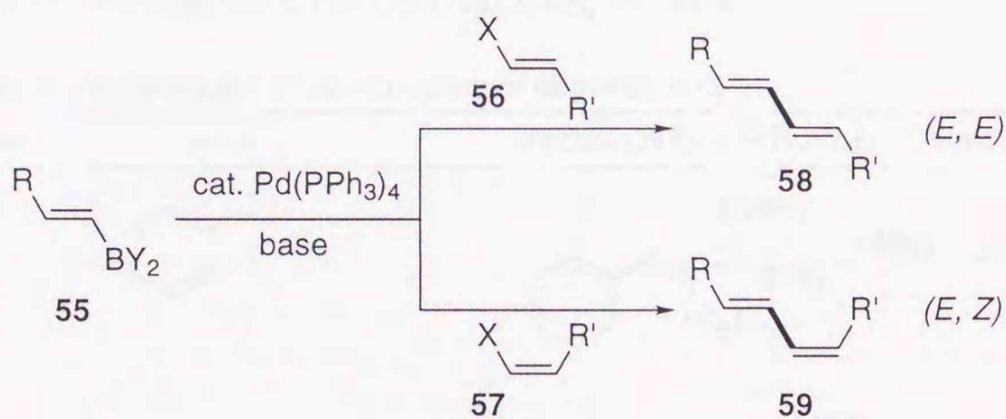
この脱シリル化の機構を次のように考えた (Scheme 20)。プロパルギル位にシリルエーテルを持つアルキン **47h** と錯体 **25c** を LiEt_3BH の存在下反応させると五員環ジルコナサイクル **50h** が形成される。ジルコニウムはハードな元素で酸素原子との親和性が高く五員環ジルコナサイクル **50h** のジルコニウムの β 位に位置する酸素原子はジルコニウムに強く配位しているものと考えられる。そのためこのシリルエーテルのケイ素原子の求電子性が高まり系内の塩化物イオンなどの求核剤がこのケイ素原子を攻撃し **48h** を与えたと考えられる。



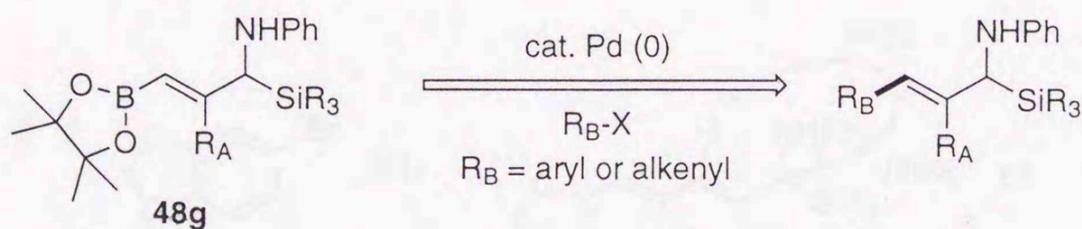
Scheme 20. Possible Reaction Mechanism of Desilylation

第五節 鈴木-宮浦カップリングを利用した γ 位にホウ素を持つ α -シリルアリアル
アミンの炭素-炭素結合形成

γ 位にホウ素を持つ α -シリルアリアルアミン **48g** はホウ素の結合した位置でさらに炭素-炭素結合を形成しうる。有機ホウ素化合物は触媒量のパラジウムを用いると有機ハロゲン化物と反応しクロスカップリング体を与える²⁴⁾。この反応は有機合成上種々利用されており鈴木-宮浦カップリングと呼ばれ天然物合成の鍵工程にも利用されている²⁵⁾。スキーム 21 に示した様にアルケニルホウ素 **55** とハロゲン化アルケニル **56**、**57** との反応ではそれぞれの二重結合の立体化学は保持されたまま反応は進行し共役ジエン **58**、**59** を収率良く選択的に与える²⁶⁾。筆者も本反応で得られたアルケニルホウ素化合物 **48g** をパラジウム触媒存在下種々の有機ハロゲン化物と反応させた (Scheme 22)。

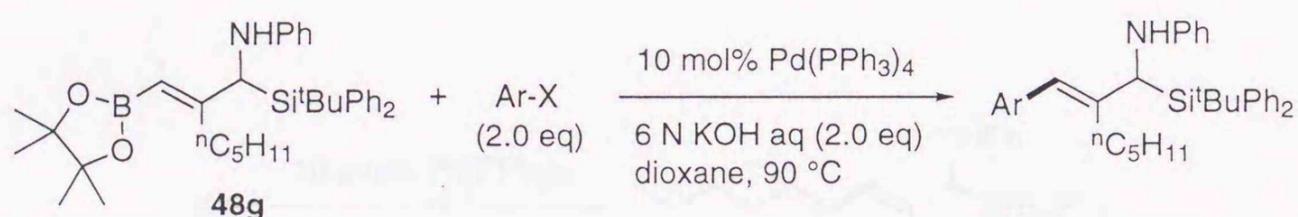


Scheme 21. Suzuki - Miyaura Coupling



Scheme 22. Pd-Catalyzed Cross-Coupling of **48g** with $\text{R}_B\text{-X}$

まずハロゲン化アリアルとしてよう化ベンゼンを用いてカップリング反応を検討した (Scheme 23, Table 9 run 1)。α-シリルアリアルアミン **48g** をジオキサン中 10 mol% の Pd(PPh₃)₄ と 6 規定水酸化カリウム水溶液^{1e)} の存在下よう化ベンゼンと 90 °C で反応させたところクロスカップリング体 **48c** が 59% の収率で得られた。さらにハロゲン化アリアル **60**、**61** を用いても比較的良い収率で目的とする生成物 **48n**、**48o** が得られた (runs 2, 3)。またそれら生成物の二重結合の立体化学は完全に制御され (*E*)-体であることが NOE によって確認された。

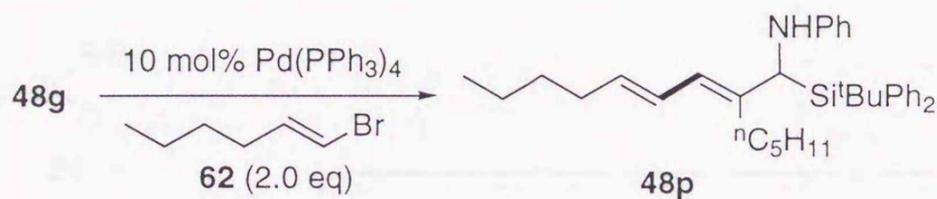


Scheme 23. Pd-Catalyzed Cross-Coupling of **48g** with Ar-X

Table 9. Pd-Catalyzed Cross-Coupling of **48g** with Ar-X

run	Ar-X	product (SiR ₃ = Si ^t BuPh ₂)	yield (%)
1			59
2			56
3			61

一方ハロゲン化物として (*E*)-1-ブロモ-1-ヘキセン **62** を用い前と同じ条件で反応させたところ 23% と低収率ではあるが目的物である (*E, E*)-型のジエンを有する α -シリルアリルアミン **48p** が得られた (Scheme 24, Table 10 run 1)。同様の反応をベンゼン中 10 mol% の Pd(PPh₃)₄ と塩基として NaOEt²⁶⁾ を用いて行くと **48p** が良好な収率 (64%) で得られた (run 2)。以上の結果は二重結合上に種々のアリールとアルキル置換基を有した (*E*)- α -シリルアリルアミンを選択的に合成できることを意味する。またハロゲン化アルケニルを用いると立体化学の制御されたジエンを合成できる事になり極めて興味を持たれる。



Scheme 24. Pd Catalyzed Cross-Coupling of **48g** with **62**

Table 10. Synthesis of **48p** from **48g** and **62**

run	condition	yield (%)	SM recov (%)
1	6 N KOH aq (2.0 eq) dioxane, 80 °C, 15 hr	23	55
2	2 M EtONa in EtOH (2.0 eq) benzene, 70 °C, 6 hr	64	10

以上筆者はジルコニウム - ケイ素結合を持つバイメタリックな錯体 **24** へ芳香族イソニトрилを挿入させる事により安定なイミノシラシル錯体 **25** の合成に成功した。又この錯体 **25** とアルキンのエーテル溶液に LiEt_3BH を加えると一段階で選択的に (*E*) - α - シリルアリルアミン **48** が収率良く得られる事を見出した¹⁵⁾ (Figure 11)。即ちイミノシラシル錯体 **25** の炭素 - ジルコニウム結合をジルコニウムの特性を利用して炭素 - 炭素結合に変換できた事になる。また γ 位にホウ素を有する α - シリルアリルアミンとハロゲン化物とのパラジウム触媒を用いたクロスカップリング反応を利用する事により二重結合上の三つのアルキル置換基が全て異なる α - シリルアリルアミン **48** を立体選択的に合成することができた。

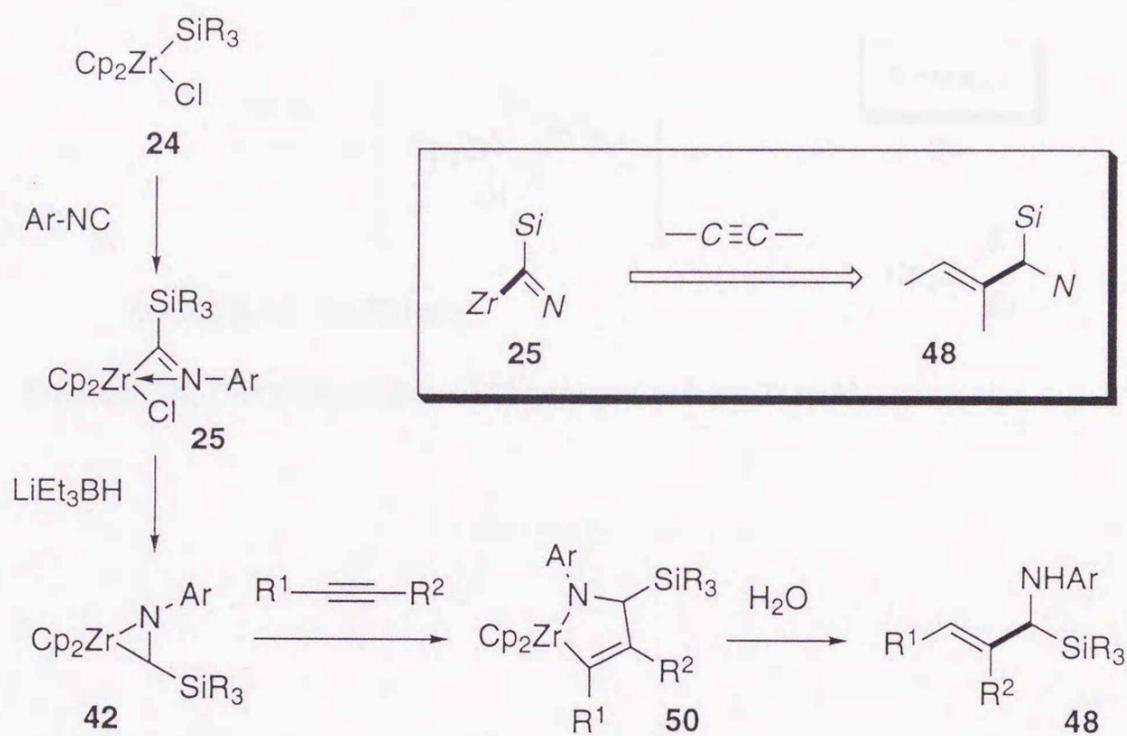
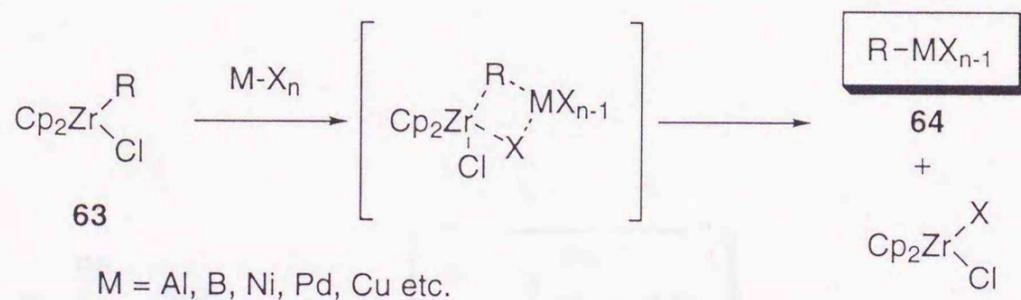


Figure 11

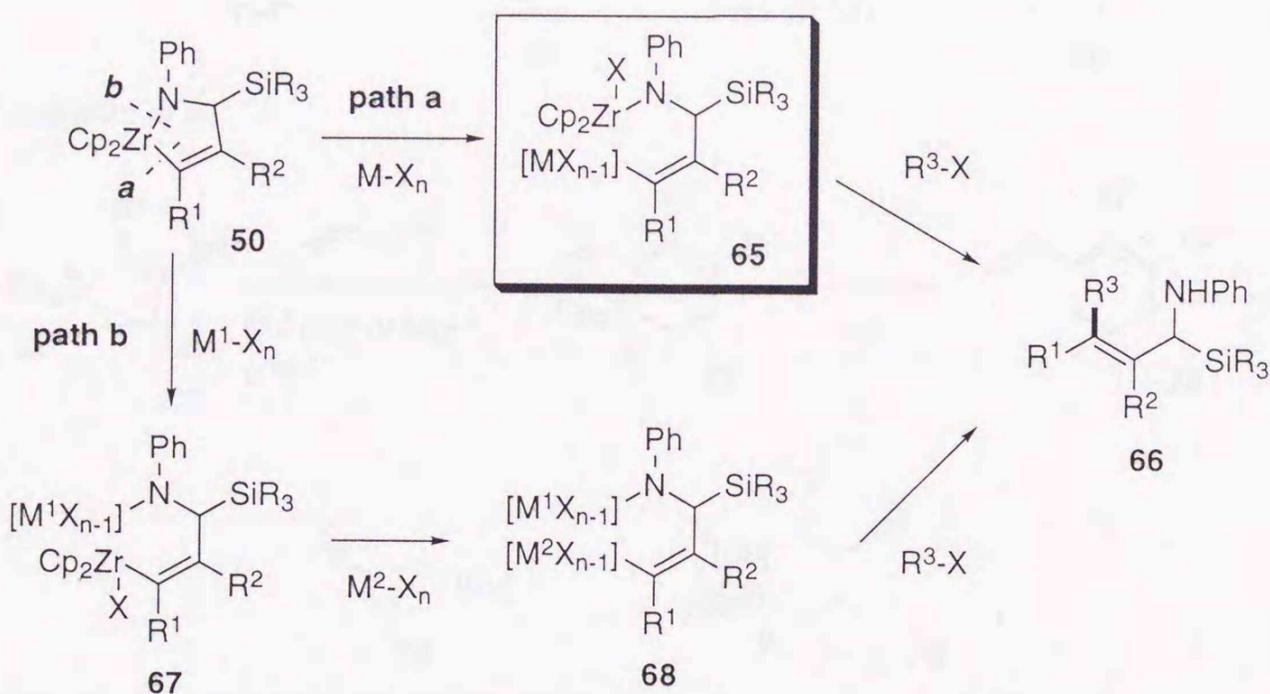
第三章 塩化銅 (I) を用いたアザジルコナシクロペンテンの
トランスメタル化を利用した炭素 - 炭素結合形成反応

有機ジルコニウム化合物 **63** は種々の金属塩 $M-X_n$ とトランスメタル化させる事ができる²⁷⁾ (Scheme 27)。トランスメタル化によってジルコニウムに結合している有機基 (R) はその立体配置を保持したまま別の金属上に移り新しい有機金属化合物 **64** が生成する。この有機ジルコニウム化合物のトランスメタル化を利用すれば種々の有機金属化合物 **64** が調製でき合成上非常に有用である。そのために現在有機ジルコニウム化合物のトランスメタル化反応は広範に研究されている。



Scheme 24. Transmetalation of Organogroup from Zr to M

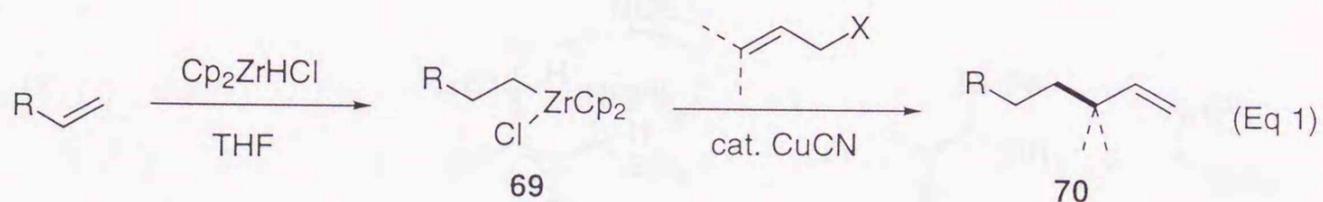
前章で述べたように LiEt_3BH 存在下錯体 **25c** とアルキンから生成する五員環ジルコナサイクル **50** は水解されるまでその形を保っている。筆者の系に適当な金属塩 M-X_n を加える事によりトランスメタル化によってジルコニウム上の炭素が加えた金属上に移るならばアルケニル金属錯体 **65** が生成する。**65** はカルボニル化合物や有機ハロゲン化物と反応し **50** の二重結合の形を保持したまま炭素 - 炭素結合を形成した化合物 **66** を与える (Scheme 25)。また金属塩の種類によってはトランスメタル化によってジルコニウム上の窒素が加えた金属上に移る可能性もある。その場合にはアルケニルジルコニウム錯体 **67** が生成する。この **67** をさらに別な金属塩とトランスメタル化させればアルケニル金属錯体 **68** となり、やはり **66** へと導き得る可能性がある。炭素は窒素に比べてソフトな原子であることからソフトな金属である銅塩を用いると炭素 - ジルコニウム結合がトランスメタル化によって炭素 - 銅結合に変わることが考えられる²⁸⁾。そこで筆者は銅塩を用いた五員環ジルコナサイクル **50** のトランスメタル化反応を検討した。



Scheme 25. Plan for the Transmetalation of Alkenyl Group or Amino Group of Azazirconacyclopentene **50**

Lipshutz^{29a)} はアルケンのヒドロジルコネーション³⁰⁾によってアルキルジルコニウム試薬 **69** を調製し、ジルコニウムと銅のトランスメタル化を利用してハロゲン化アリルとの炭素-炭素結合形成反応を行っている (Figure 12, Eq 1)。また高橋ら^{29b)} もジルコナシクロペンテン **71** が一価の銅塩の存在下塩化アリルと反応しアリル化した生成物 **73** を与えると報告している (Eq 2)。これらの反応では有機ジルコニウム化合物 **69**、**71** と銅塩とのトランスメタル化でジルコニウムが銅とおきかわった有機銅錯体 **74**、**75** が生成していると考えられている。筆者は錯体 **25** とアルキンから LiEt_3BH の存在下反応させ生成するアザジルコナシクロペンテン **50** の銅塩とのトランスメタル化を利用し、**50** のアリル化反応を検討した。

B. H. Lipshutz *et al.*



T. Takahashi *et al.*

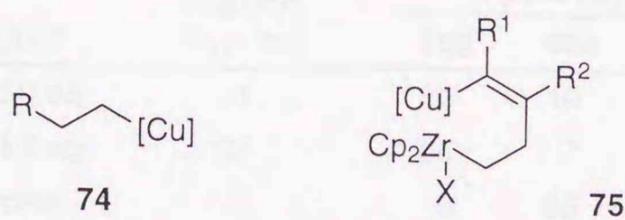
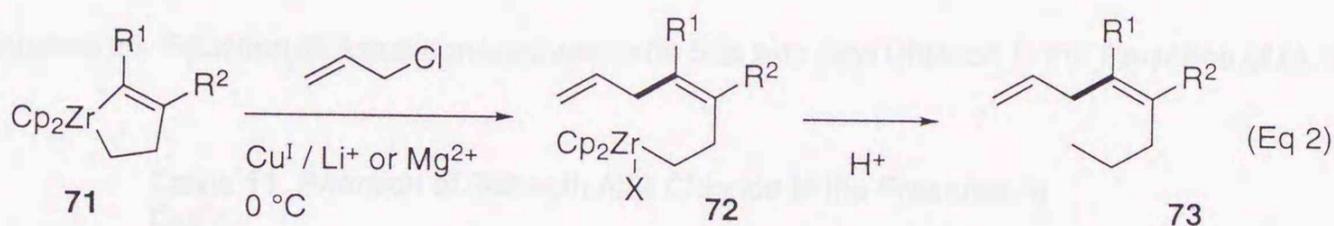
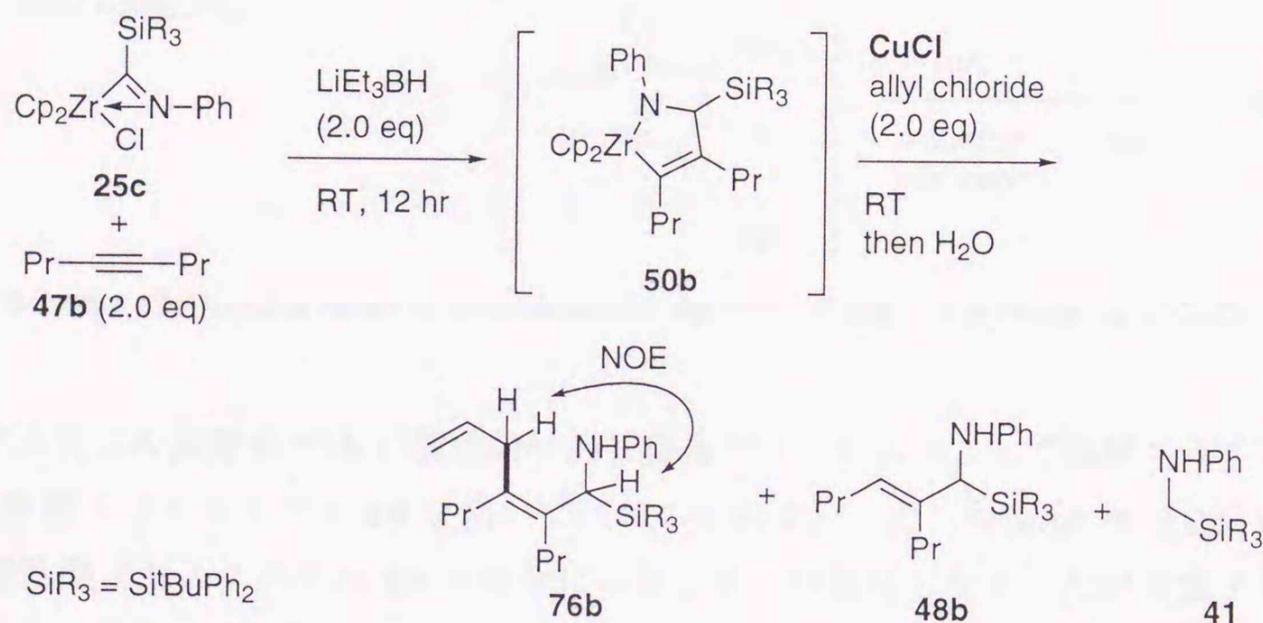


Figure 12. Allylation of Organozirconium Complex in the Presence of CuX

LiEt₃BH 存在下錯体 **25c** と 4-オクチン **47b** から調製したジルコナサイクル **50b** のエーテル溶液に塩化銅 (I) と塩化アリルを加え室温で反応させた。その結果アリル化された α -シリルアリルアミン **76b** を収率良く得た (80%)。その反応は立体選択的に進行しアリル基が二重結合上に位置選択的に導入されている事が NOE により確かめられた (Scheme 26, Table 11 run 1)。また銅塩を加えずに塩化アリルとの反応を行うと目的の生成物は全く得られず、**50b** のアリル化は銅塩とのトランスメタル化の後進行していることになる (run 3)。

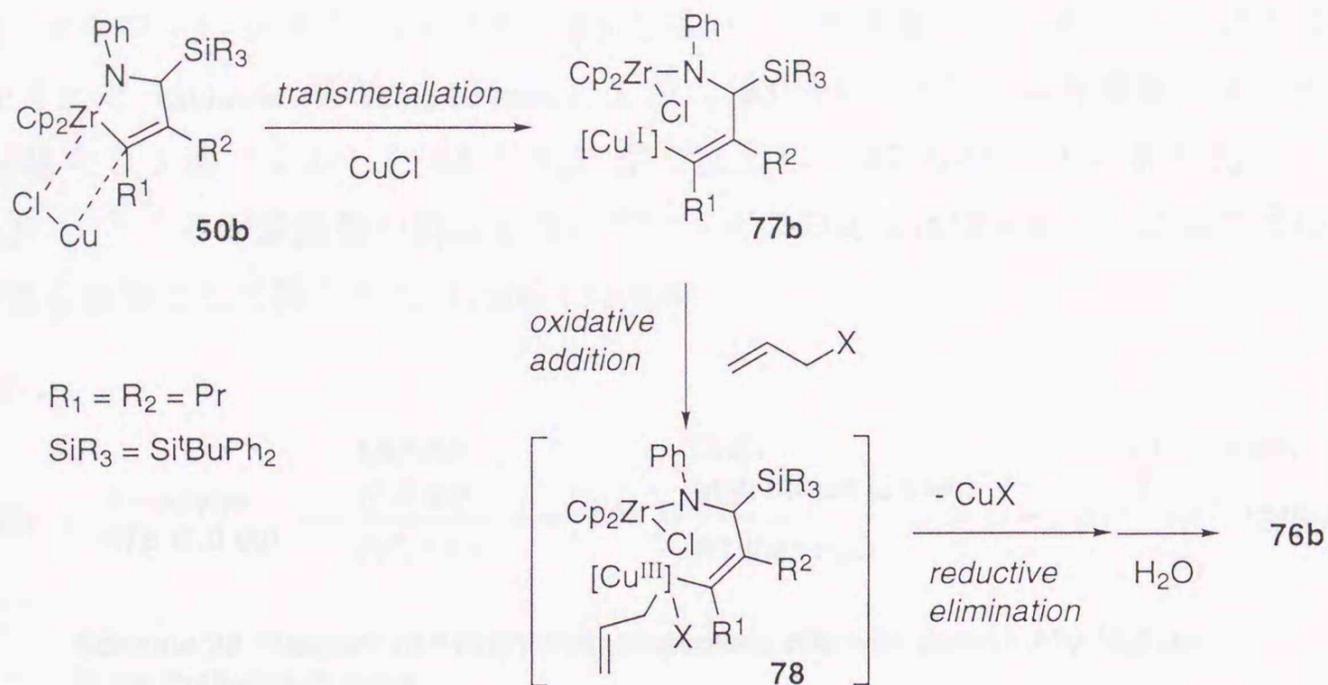


Scheme 26. Reaction of Azazirconacyclopentene **50b** with Allyl Chloride in the Presence of CuCl

Table 11. Reaction of **50b** with Allyl Chloride in the Presence of CuCl

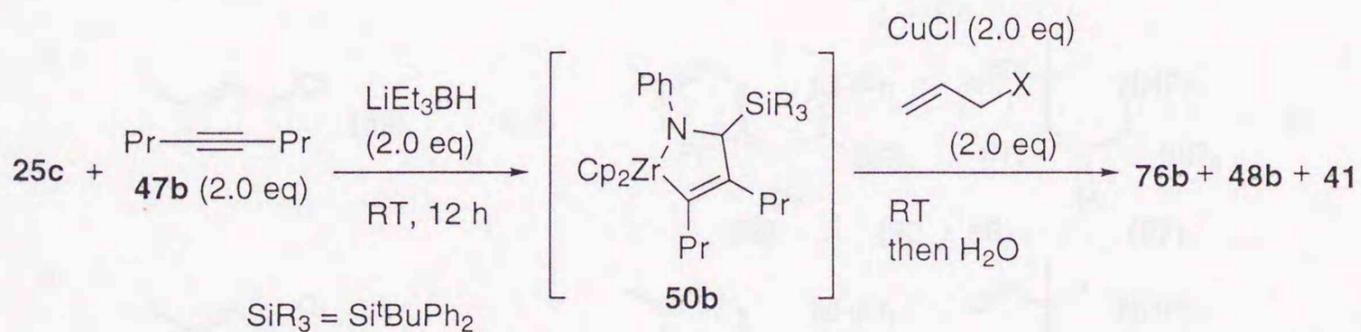
run	CuCl	reaction time (hr)	yield (%)		
			76b	48b	41
1	2.0 eq	1	80	10	10
2	0.3 eq	23	86	7	7
3	none	3	0	85	7

その推定反応経路をスキーム 27 に示した。ジルコナサイクル **50b** が塩化銅 (I) とトランスメタル化しアルケニル銅錯体 **77b** となりこれが塩化アリルと反応して生成物 **76b** を与えたと思われる。この反応においてハロゲン化アリルがアルケニル銅錯体 **77b** に酸化的付加してアリル-アルケニル銅錯体 **78** となり、銅の還元的脱離によって **76b** が生成するのならば銅塩は再生する³¹⁾。そこで 0.3 等量の塩化銅を用いて本反応を行ったところ 86% の収率で **76b** が得られ本反応が触媒量の銅によっても進行する事が分かった (Table 11, run 2)。



Scheme 27. Possible Reaction Mechanism for Allylation of **50b** in the Presence of CuCl

またアルケニル銅錯体 **77b** が酸化的付加し得るアリル化合物として燐酸アリルエステル **79**、酢酸アリルエステル **80** を用いて同様の反応を行った (Scheme 28, Table 12)。その結果酢酸アリルエステル **80** の場合には殆ど反応は進行しなかったが燐酸アリルエステル **79** の場合には塩化アリルと比べても遜色なく反応が進行し、燐酸エステル誘導体も基質として使用可能な事が分かった。



Scheme 28. Reaction of **50b** with Allyl Esters in the Presence of CuCl

Table 12. Reaction of **50b** with Allyl Esters in the Presence of CuCl

run	X =	reaction time (h)	yield (%)		
			76b	48b	41
1	Cl	1	80	10	10
2	OP(O)(OEt) ₂ (79)	20	88	-	-
3	OAc (80)	15	0	100	-

ハロゲン化アリルとして 3-クロロ-2-メチルプロペン **81**、2,3-ジブロモプロペン **82**、1-クロロ-3-メチル-2-ブテン **83** を用いても触媒量の塩化銅 (I) で収率良く目的物を与えた (Scheme 29, Table 13 runs 1, 2, 3)。**83** を用いた時には触媒量の塩化銅 (I) で生成物が S_N2 型で反応した **86** と S_N2' 型で反応した **87** の約 2 : 1 の混合物となった (run 3)。ところが量論量の銅塩を用いて行うとこの比はほぼ逆転し S_N2 型で反応した **86** が主生成物として得られた (Table 13 run 4)。

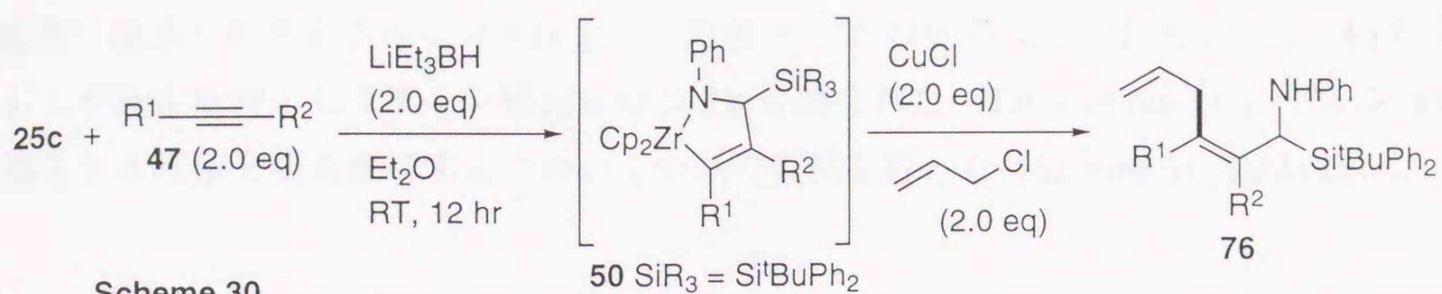


Scheme 29. Reaction of Azazirconacyclopentene **50b** with Various Allyl Halides in the Presence of CuCl

Table 13. Reaction of **50b** with Various Allyl Halides in the Presence of CuCl

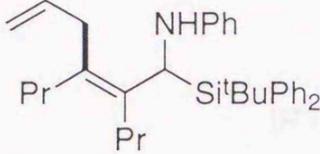
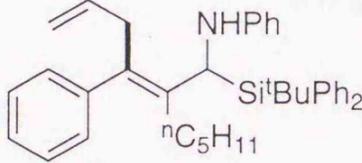
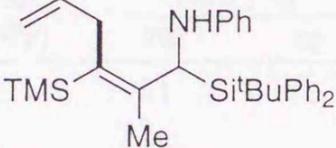
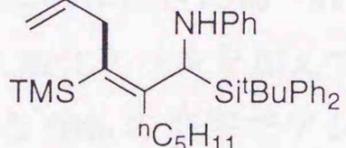
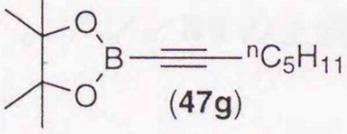
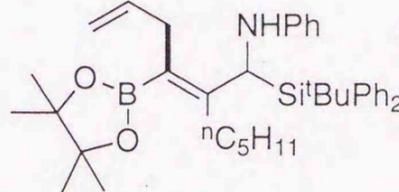
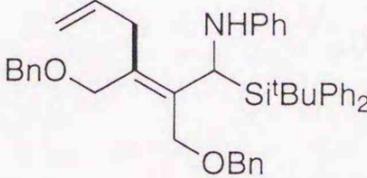
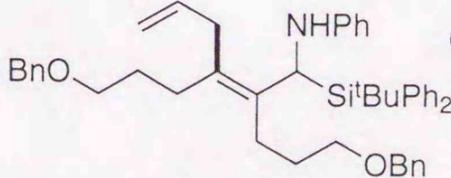
run	allyl halide	CuCl (eq)	product (SiR ₃ = Si ^t BuPh ₂)	yield (%)
1	(81)	0.3	(84)	87
2	(82)	0.3	(85)	95
3	(83)	0.3	(86) (32 : 68) (87)	91
4	(83)	2.0	(86) (63 : 37) (87)	94

またトリメチルシリル、ホウ素を有するアルキン **47d**、**47e**、**47g** を用いて調製したアザジルコナシクロペンテン **50** も量論量の塩化銅 (I) を用いるとアリル化反応は進行し生成物 **76d**、**76e**、**76g** が収率良く得られた (Scheme 30, Table 14 runs 4, 5, 6)。

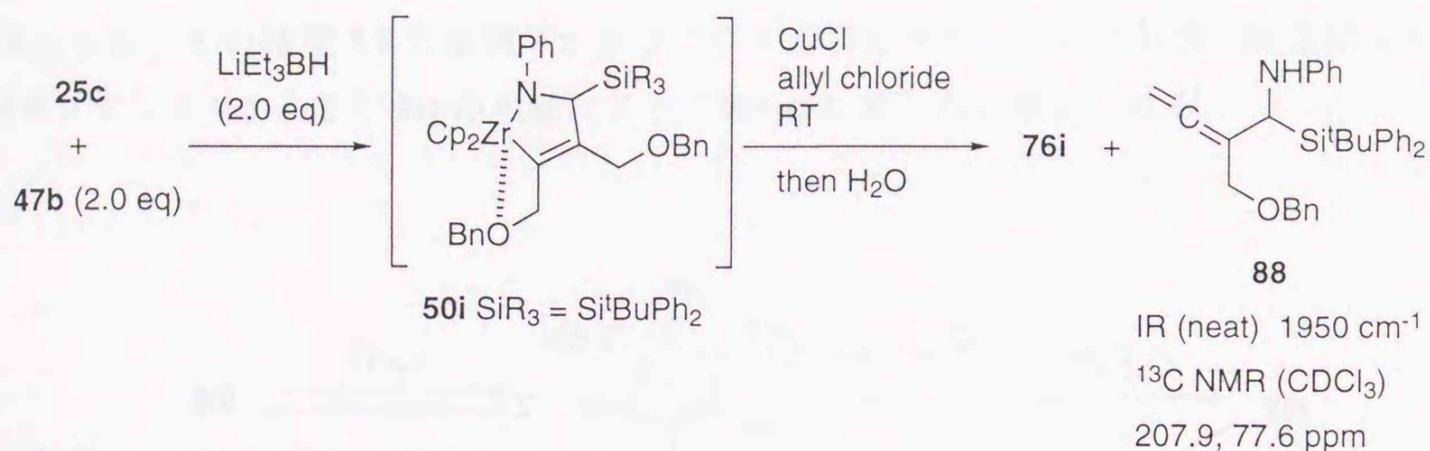


Scheme 30

Table 14. Synthesis of Tetra-substituted Alkene 76

run	alkyne 47	reaction time (hr)	product 76	yield (%)
1	Pr-C≡C-Pr (47b)	1	 (76b)	80
2	Ph-C≡C-nC5H11 (47c)	9	 (76c)	87
3	TMS-C≡C-Me (47d)	1	 (76d)	45
4	TMS-C≡C-Me (47d)	22	 (76d)	87
5	TMS-C≡C-nC5H11 (47e)	22	 (76e)	78
6	 (47g)	24	 (76g)	85
7	BnOH2C-C≡C-CH2OBn (47i)	2	 (76i)	41
8	BnO(CH2)3-C≡C-(CH2)3OBn (47j)	5	 (76j)	53

酸素官能基を有するアルキン **47i** を用いた場合には 41% の収率で目的とする **76i** が得られたが副生成物としてアレン構造を持つ **88** も得られた (Table 14 run 7)。アレン **88** の得られる理由を明らかにするためいくつかの実験を行った (Scheme 31, Table 15)。



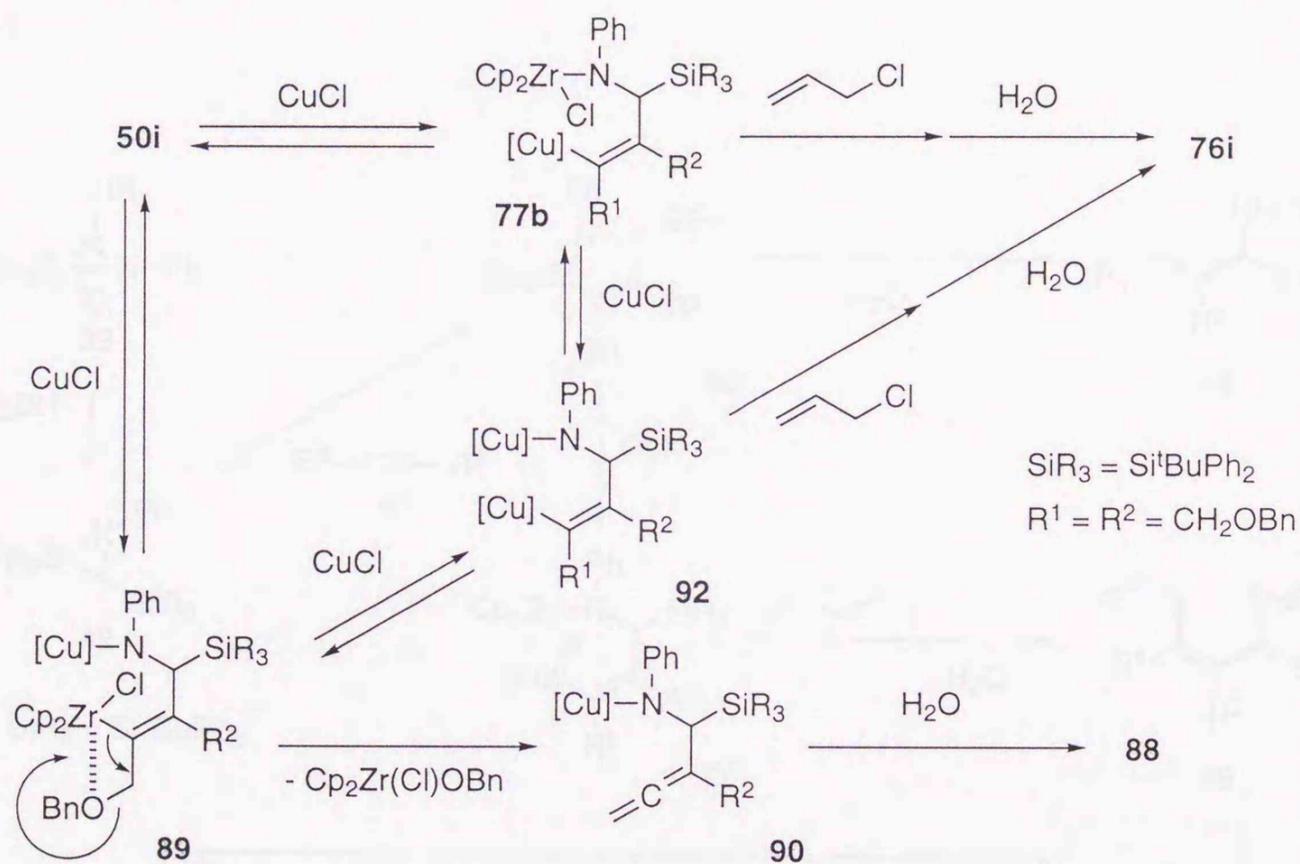
Scheme 31. Formation of Allene **88**

Table 15

run	CuCl (eq)	allyl chloride (eq)	reaction time (hr)	yield (%)	
				76i	88
1	2.0	2.0	2	41	12
2	0.5	2.0	10	< 27	32
3	1.5	-	19	-	50

2.0 当量の塩化銅 (I) を用いた時には **76i** の他にアレン **88** が 12% の収率で得られた (Table 15, run 1)。一方、0.5 当量の塩化銅を用いた時には目的物 **76i** の収率が低下しアレン **88** の生成は 32% に増加した (run 2)。また塩化アリルを加えず 1.5 当量の塩化銅 (I) とジルコナサイクル **50i** を反応させたところ 50% の収率でアレン **88** が得られた (run 3)。アレン **88** の生成について考え得る反応機構をスキーム 32 に示した。

LiEt₃BH 存在下アルキン 47i と錯体 25c を反応させるとジルコナサイクル 50i が生成する。ジルコニウムの高い酸素親和性から 50i のベンジルエーテルの酸素原子はジルコニウムに強く配位しているものと考えられる。このため銅塩とのトランスメタル化は窒素-ジルコニウム結合で起き銅-窒素結合が形成されたアルケニルジルコニウム錯体 89 となる。その結果 89 の炭素-ジルコニウムが切断され、さらに炭素-酸素結合も切断されアレン 90 となり 90 の水解によって 88 が生成したと考えられる。



Scheme 32. Possible Reaction Mechanism for the Formation of Allene 88

以上筆者は LiEt_3BH 存在下イミノシラシル錯体 **25** とアルキンから生成するアザジルコナシクロペンテン **50** に触媒量の塩化銅 (I) 及び塩化アリルを加える事により炭素-ジルコニウム結合から炭素-炭素結合を形成させることに成功した。つまりアルキンの両アルキニル炭素に一挙に二つの炭素-炭素結合を形成させ立体選択的に四置換アルケンを合成できたことになる (Figure 13)。

ところで第二章と本章で合成した α -シリルアリルアミン **48** や **76** は文献上殆ど知られてない炭素-ケイ素結合を持つ新しい有機ケイ素化合物である。次章ではその反応性について検討を加えた。

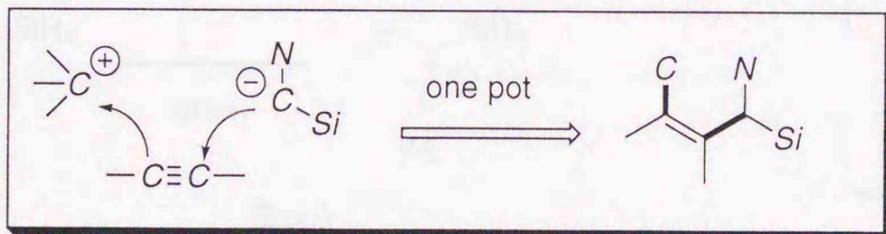
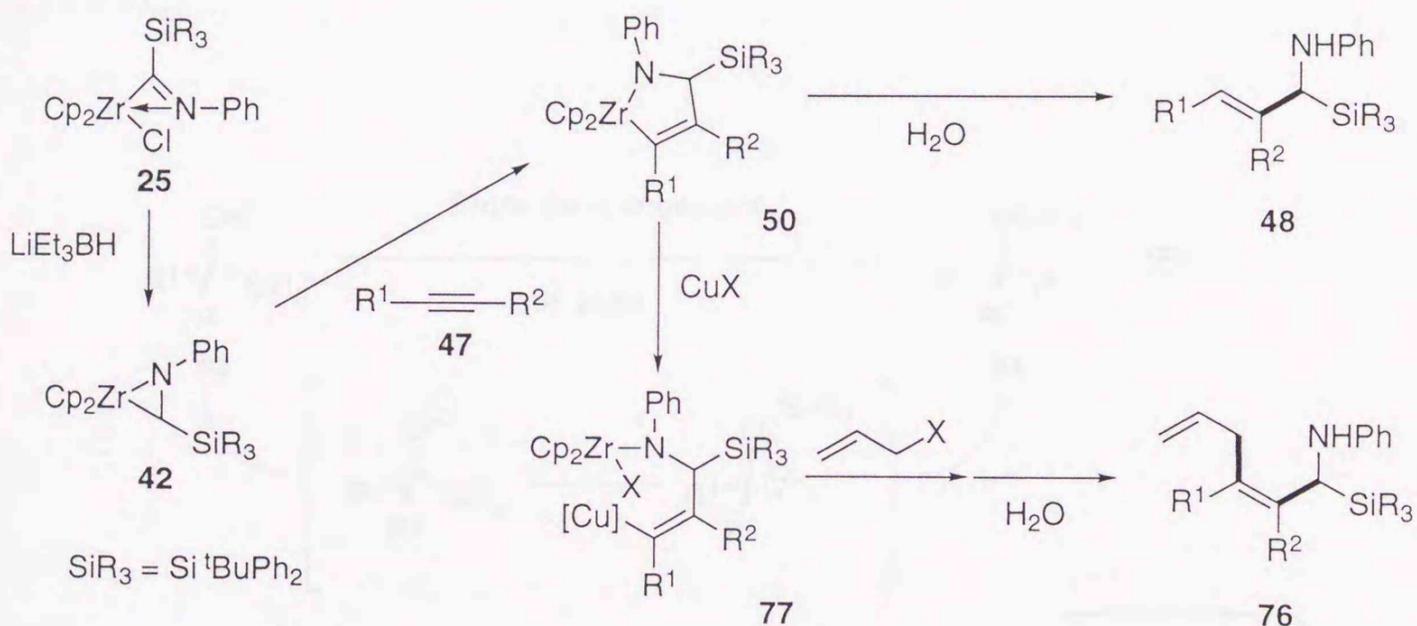


Figure 13

第四章

α -シリルアリアルミンの Aza-Brook 転位反応を用いた炭素-炭素結合形成反応の検討

Brook 転位とは α -ヒドロキシアシルシラン **93** を塩基で処理した時シリル基が炭素原子から酸素原子へ転位する反応である³²⁾ (Figure 14, Eq 1)。この転位反応は種々有機合成に利用されている。例えば α -ヒドロキシアリルシラン **95** を塩基で処理すると α -アルコキシアリルシラン **96** となり Brook 転位によってアリルアニオン **97** を生じ **97** は種々の求電子剤と反応する³³⁾ (Eq 2)。しかしヒドロキシ基の代わりにアミノ基を持つ α -アミノアルキルシラン³⁴⁾ **98** を基質として用いた Brook 型転位はこれまで全く報告されていない。

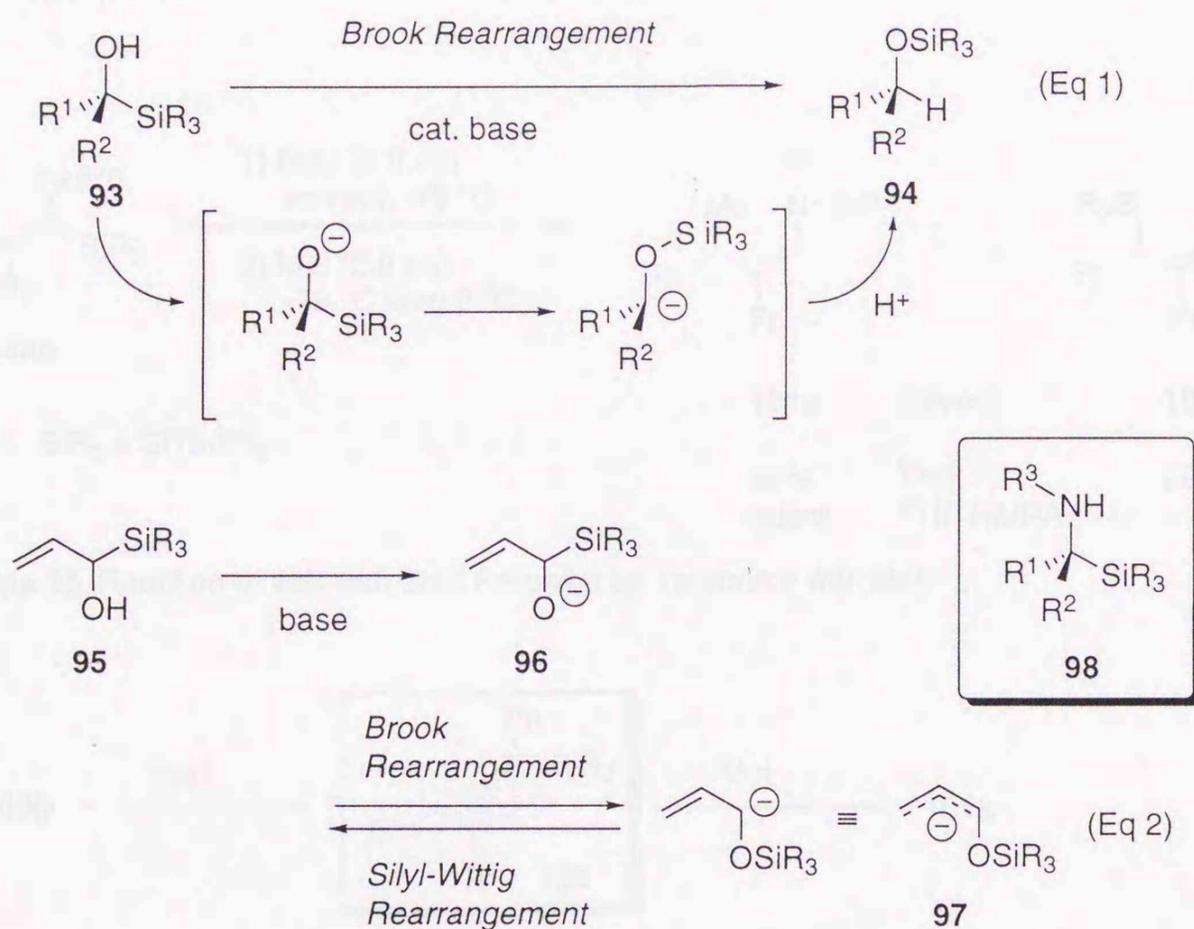
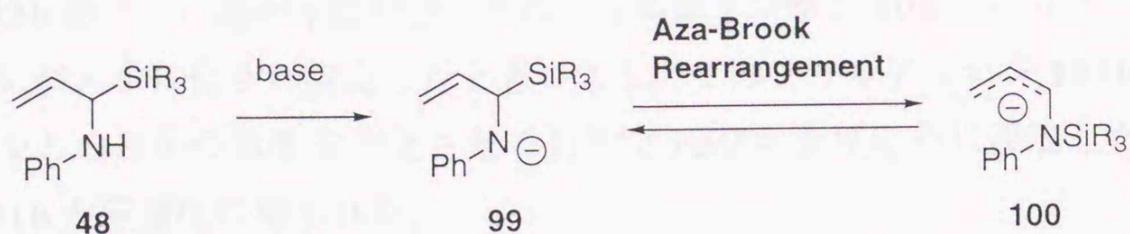


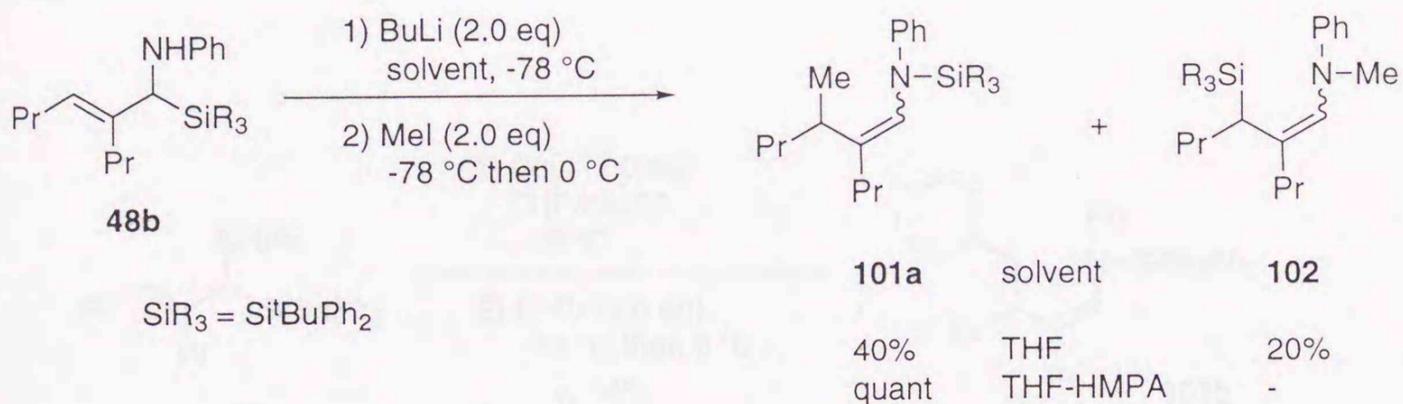
Figure 14. Brook Rearrangement of Hydroxyalkylsilane

筆者は α -シリルアリルアミン **48** を塩基で処理すると窒素アニオン **99** が生成し Brook 型の転位反応によってアリルアニオン **100** が生成するのではないかと考えた (Scheme 33)。このカルバニオン **100** が生成すれば各種求電子剤との反応が可能となる。

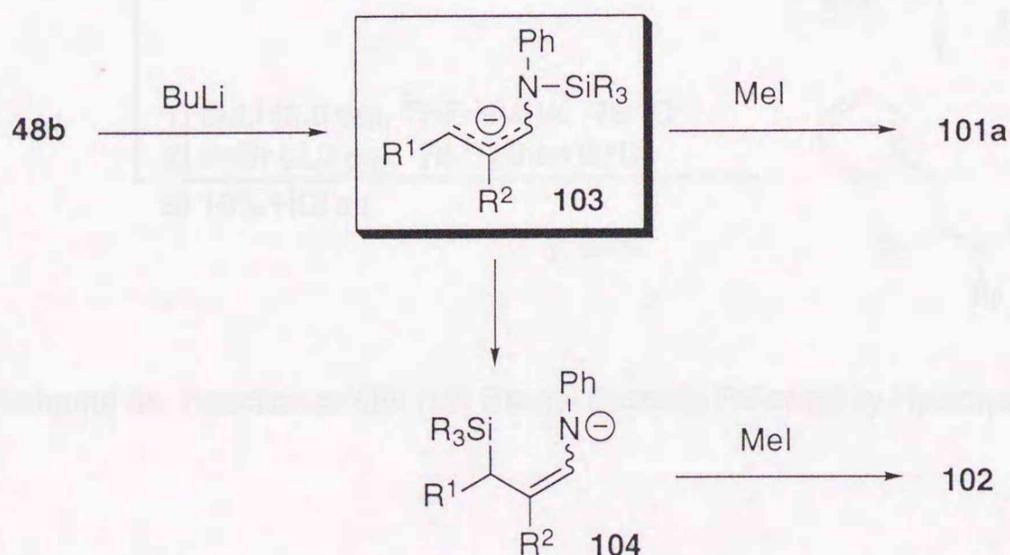


Scheme 33. Plan for the Aza-Brook Rearrangement of **48**

そこで塩基として BuLi を用い Brook 型転位を利用した **48** のアルキル化を検討した。**48b** の THF 溶液に -78°C にて BuLi を加えた後同温度でヨウ化メチルと反応させた。その結果 **101a**、**102** がそれぞれ 40%、20% の収率で得られた (Scheme 34)。



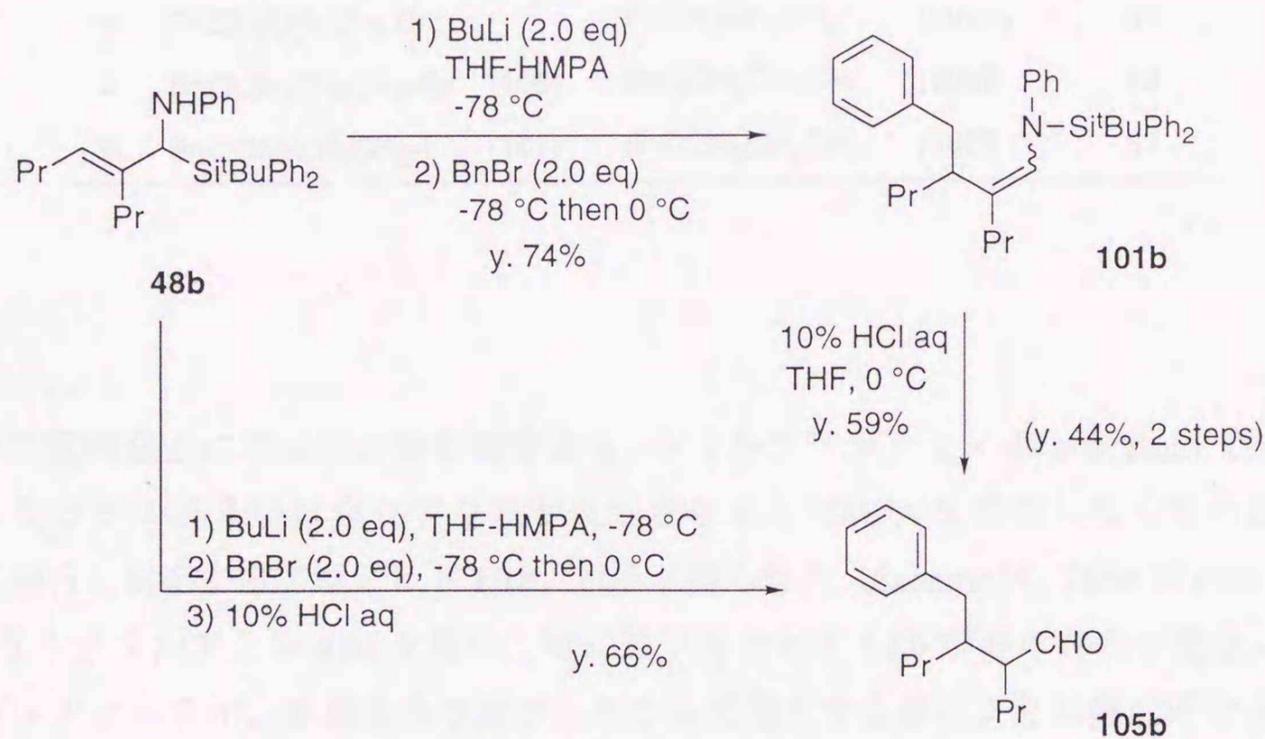
Scheme 34. Reaction of **48b** with BuLi Followed by Treatment with MeI



Scheme 35. Possible Reaction Course for the Formation of Enamine **101a**

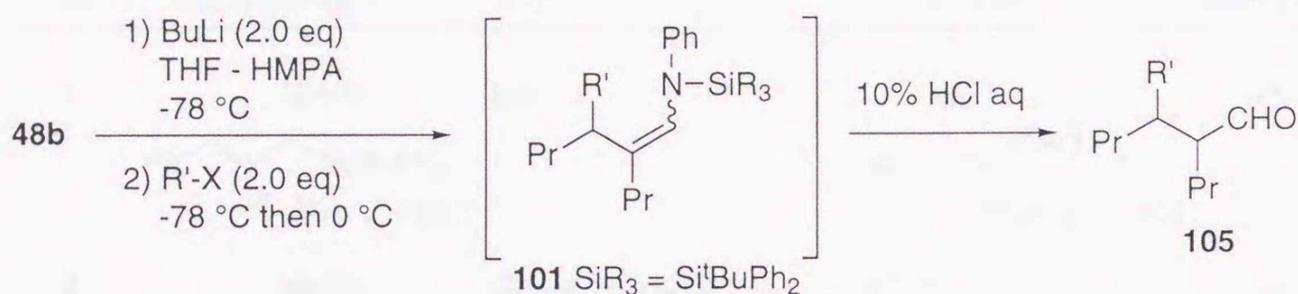
恐らく化合物 **101a** は **48b** を BuLi で処理し生成した窒素のアニオンがシリル基を攻撃しアリルアニオン **103b** を生じそのアリルアニオン **103b** のアミノ基の γ 位でヨウ化メチルと反応して生成したと思われる (Scheme 35)。すなわちアミノ基の場合の Brook 型転位反応 (Aza-Brook 転位) が起きた事を意味する。一方化合物 **102** はアリルアニオン **103b** のアミノ基の γ 位が分子内のシリル基を攻撃し **104** となりその後 **104** の窒素アニオンがメチル化され生成したと思われる。このアリルアニオン **103b** とハロゲン化アルキルとの反応の収率を向上させる目的で HMPA を反応液に添加したところ目的とする **101b** が定量的に得られた。

スキーム 34 の反応では生成物がエナミンの形で得られてくる。そのエナミンをアルデヒドとすべく **48b** の Aza-Brook 転位 - アルキル化反応で得られるエナミン **101** の加水分解を行った。**48b** を BuLi と反応させた後臭化ベンジルと反応させるとエナミン **101b** が得られた。**101b** を単離し THF 中 10% 塩酸水溶液で処理するとアルデヒド **105b** が二工程収率 44% で得られた。一方 **48b** を BuLi と反応させた後臭化ベンジルと反応させエナミン **101b** としこれを単離せずその反応溶液に 10% 塩酸水溶液を加える方法でもアルデヒド **105b** は 66% の収率で得られた (Scheme 36)。



Scheme 36. Reaction of **48b** with Benzyl Bromide Followed by Hydrolysis

さらに α -シリルアリルアミン **48b** を基質として Aza-Brook 転位を経由するアルキル化-酸加水分解を種々のハロゲン化アルキルを用いて行った (Scheme 37, Table 16)。その結果活性な臭化ベンジルや臭化アリル (runs 1, 2) 以外に臭化プロピル (run 3) やハロゲン化アルキル **106**、**107** (runs 5, 6) を用いても反応は進行し酸加水分解で対応するアルデヒド **105** が得られた。

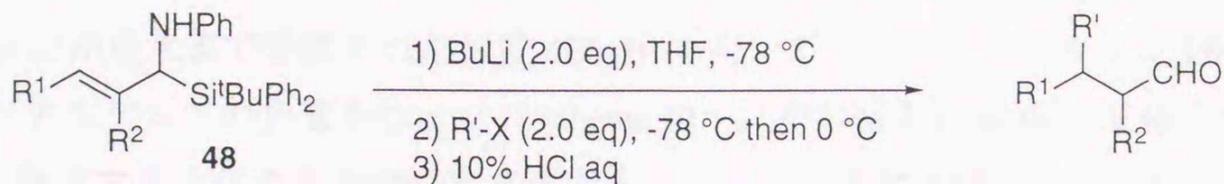


Scheme 37. Reaction of **48b** with Various Alkyl Halides Followed by Hydrolysis

Table 16. Synthesis of Aldehyde **105**

run	R'-X	product (R' =)	yield (%)
1	Bn-Br	Bn- (105b)	66
2	CH ₂ =CHCH ₂ -Br	CH ₂ =CHCH ₂ - (105c)	51
3	Pr-Br	Pr- (105d)	59
4	PhCH ₂ CH ₂ CH ₂ -Br	PhCH ₂ CH ₂ CH ₂ - (105e)	57
5	BnOCH ₂ CH ₂ CH ₂ -Br (106)	BnOCH ₂ CH ₂ CH ₂ - (105f)	59
6	BnOCH ₂ CH ₂ CH ₂ -I (107)	BnOCH ₂ CH ₂ CH ₂ - (105f)	67

また二重結合上にフェニル基を有する α -シリルアリルアミン **48c** を BuLi で処理した後ヨウ化メチルあるいは臭化アリルと反応させると HMPA を添加しなくても反応は収率良く進行し対応するアルデヒド **108**、**109** が得られた (Scheme 38, Table 17 runs 1, 2)。 α -シリルアリルアミン **48a** を用いた時にはアルデヒド **110** が得られたが完全には精製できずメタノール中、水素化ホウ素ナトリウムで還元する事により単離収率を求めた。



Scheme 38. Reaction of **48** with Alkyl Halide via Aza-Brook Rearrangement

Table 17. Synthesis of Aldehyde

run	substrate 48	R'-X	product	yield (%)
1		Me-I		90
2		CH2=CHCH2-Br		92
3 ^a		BnOCH2CH2CH2-I (107)		36 ^b

a) HMPA was added.

b) The crude **110** was treated with NaBH₄ in MeOH to give the corresponding alcohol **111**.

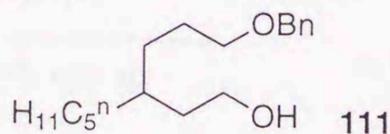
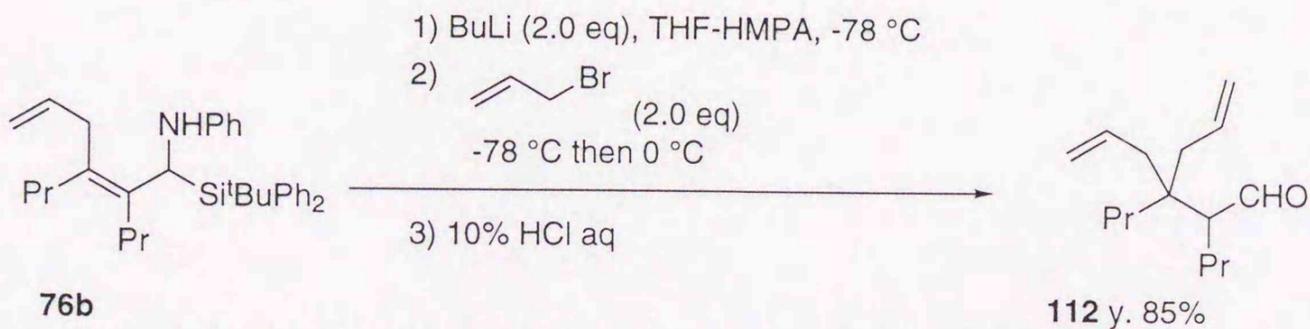


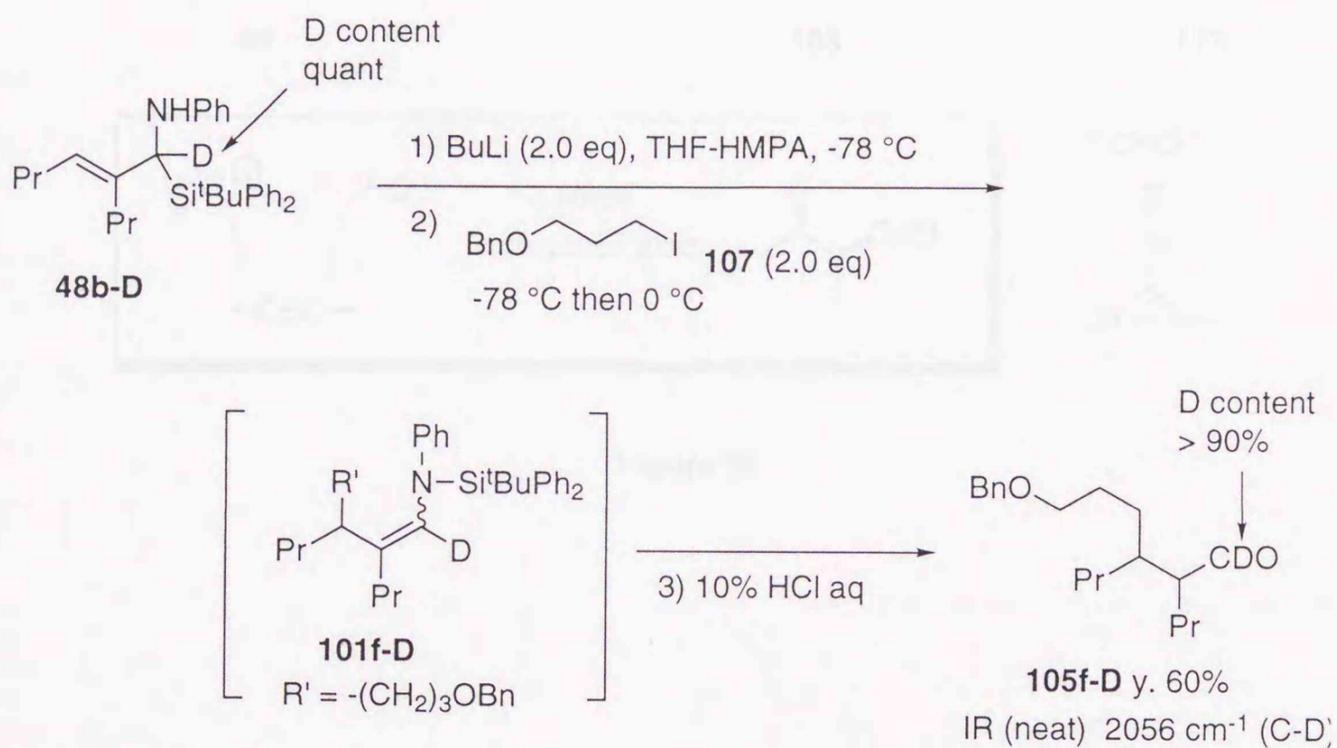
Figure 15

また基質として先のトランスメタル化反応で得た四置換の α -シリルアリルアミン **76b** も BuLi で処理した後臭化アリルと反応させると目的とするビスアリルアルデヒド **112** が 85% の収率で得られた (Scheme 39)。このように四置換オレフィンをも有する基質でも本反応は進行した。



Scheme 39. Reaction of **76b** with Allyl Bromide via Aza-Brook Rearrangement

最後にこの反応が Brook 型転位反応を経由していることをさらに確認するため、シリル基の α 位が重水素で置換された基質 **48b-D** を用いてハロゲン化アルキル **107** との反応を行いアルデヒドの合成を行った (Scheme 40)。その結果収率 60% で得られた生成物 **105f-D** はマスペクトルでは重水素が入っており、また NMR でアルデヒドプロトンが現れない事が確認された。本結果は BuLi が直接アリル位のプロトンを引き抜いたのではなく Brook 型転位によって生成したアリルアニオンがハロゲン化アルキル **107** と反応しエナミン **101f-D** を与えた事を意味する。



Scheme 40. Reaction of **48b-D** with Alkyl Halide **107** via Aza-Brook Rearrangement

以上この結果はアミノアルキルシランの Brook 型転位を利用した反応の初めての例であり非常に興味を持たれる³⁵⁾。つまりこの α -シリルアリアルアミン **48** をホモエノラートアニオン **113** の前駆体として利用した事になる (Figure 16)。またアルキンから考えると二工程でアルキンの両末端に適切なアルキル基とホルミル基を導入した事になる。

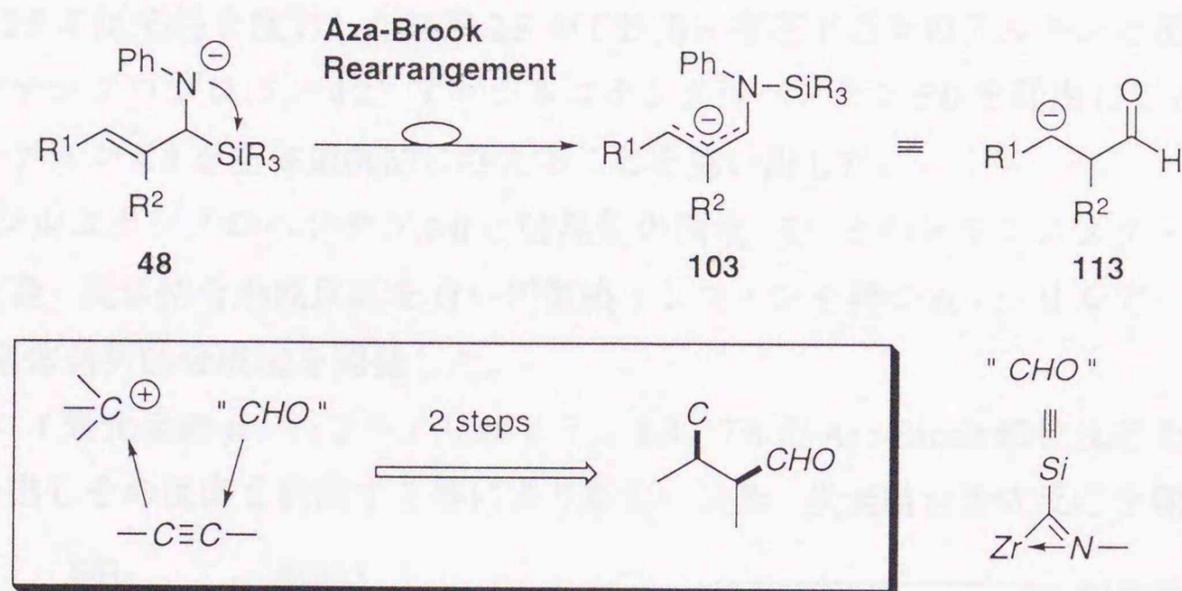
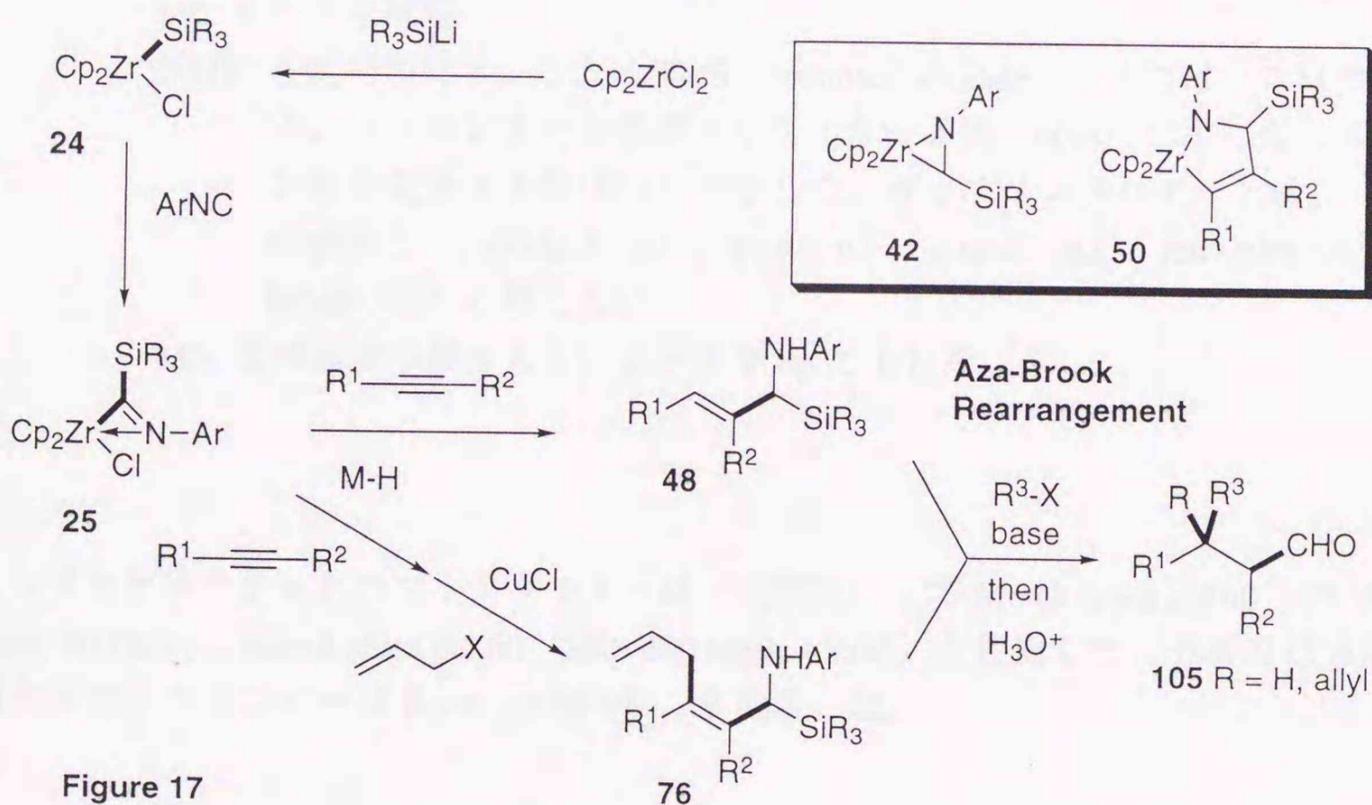


Figure 16

結語

以上筆者の研究成果を次の四点にまとめた (Figure 17)。

1. ジルコニウム - ケイ素結合を有するバイメタリックな錯体 **24** のジルコニウム - ケイ素結合へ芳香族イソニトリルを挿入させる事により安定なイミノシラシル錯体 **25** を合成する事に成功した。
2. 錯体 **25** の反応性を検討した結果 **25** が LiEt_3BH 存在下種々のアルキンと反応しアザジルコナシクロプロパン **42**、アザジルコナシクロペンテン **50** を経由して α -シリルアリルアミン **48** を立体選択的に与えることを見出した。
3. アザジルコナシクロペンテン **50** と触媒量の銅塩 (I) とのトランスメタル化を利用して炭素 - 炭素結合形成反応を行い四置換オレフィンを持つ α -シリルアリルアミン **76** の立体選択的合成法を開発した。
4. 有機ケイ素化合物 α -シリルアリルアミン **48**、**76** が Aza-Brook 転位反応を起こす事を見出しその反応を利用する事により新しい炭素 - 炭素結合形成反応を開発した。



筆者はジルコニウム - ケイ素錯体 **24** を用いて合成した有機金属化合物 **25** の興味ある反応性を見出し主に炭素 - 炭素結合形成反応に利用した。その反応性は **24** の両金属元素が潜在的に有していたものである。筆者の場合それを **25** のような化合物とすることでうまく引き出すことができた。両金属元素ともそれぞれの元素からなる有機金属化合物の研究例は膨大で **24** が有する潜在能力は計り知れない。筆者の行った研究はそのほんの一部を利用したに過ぎず **24** を用いた反応はさらに発展が期待できるに違いない。

実験の部

融点 (mp)、赤外吸収スペクトル (IR)、核磁気共鳴スペクトル (NMR)、質量分析スペクトル (MS) は下記の機種を用いて測定した。

mp: Yanagimoto micro melting point apparatus

IR: Perkin Elmar FTIR 1605

NMR: JEOL EX 270 (270 MHz), JEOL JNM-EX 400 (400 MHz),
Bruker ARX-500 (500 MHz)

MS: JEOL JMS-DX 303, JEOL JMS-HX 110, Perkin Elmar Q-mass 910

各データの記載については特に断らない限り以下の表記法に従った。

mp: すべて未補正

NMR: 各試料の化学シフトは TMS (tetramethylsilane)、またはクロロホルム、ベンゼンを内部標準としたときの δ 値 (ppm) で示した、スピン結合定数は J 値 (Hz) で示した。カップリングパターンは、singlet (s)、doublet (d)、triplet (t)、quartet (q)、multiplet (m)、broad (br) と略した。

MS: 相対強度の最も大きいピークを bp で示した。

シリカゲルカラムクロマトグラフィーは、充填剤として Merck silica gel 60 (70~325 mesh ASTM)、Merck silica gel 60 (230~400 mesh ASTM) を使用した。分析及び分取用薄層クロマトグラフィーは Kesel gel 60 PF₂₅₄ を使用した。

無水溶媒として、THF、ジエチルエーテル、トルエン、ベンゼン、ジオキサンはナトリウムベンゾフェノンケチルより蒸留し、HMPA は水素化カルシウムより蒸留したものをを用いた。

反応は特に記載しないかぎりアルゴン雰囲気下、無水溶媒を用いて行なった。

スキーム 5 に記載した実験シリルリチウム **31** (1.0 M THF 溶液) の調製法

室温にてリチウム (ワイヤー状、98.6 mg, 14.2 mmol) の THF 溶液 (3.0 mL) に塩化 *t*-ブチルジフェニルシリル (1.0 mL, 3.85 mmol) を加え 3 時間攪拌した。この溶液をろ過したものに溶液の全容積が 3.85 mL (濃度 1.0 M) になるよう THF を加えた。

 η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体 **25a**

-78 °C にてジルコノセンジクロリド (152 mg, 0.520 mmol) の THF 溶液 (0.5 mL) にシリルリチウム **31** (1.0 M THF 溶液 0.52 mL, 0.52 mmol) を反応溶液の温度が急激に上がらないようゆっくり加え、これを室温まで徐々に昇温した。これに 2,6-ジメチルフェニルイソシアニド **32a** (52.5 mg, 0.400 mmol) の THF 溶液 (1.0 mL) を加えた。この反応溶液を室温にて 17 時間攪拌した後飽和塩化アンモニウム水溶液にあげ酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムにて乾燥し減圧下濃縮して得られる残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 3 : 1) にて精製し **25a** (177 mg, 54%) を黄色の固体で得た。**25a** をヘキサン - 塩化メチレンにて再結晶化すると黄色の板状の結晶となった。

mp. 260-263 °C from hexane and CH₂Cl₂

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 0.99 (s, 9 H), 1.84 (s, 6 H), 5.84 (s, 10 H), 6.85-6.92 (m, 2 H), 6.97 (dd, *J* = 8.5, 6.3 Hz, 1 H), 7.35-7.54 (m, 6 H), 7.70-7.78 (m, 4 H)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 19.5, 20.0, 28.4, 110.2, 125.9, 127.8, 128.6, 129.2, 130.0, 132.2, 137.1, 147.2, 272.2

Anal. Calcd for C₃₅H₃₈NSiZrCl: C, 67.00; H, 6.10; N, 2.23; Cl, 5.65. Found: C, 66.92; H, 6.24; N, 2.31; Cl, 5.98.

スキーム 6 に記載した実験

シリルリチウム **33** (1.0 M THF 溶液) の調製法

室温にてリチウム (ワイヤー状、119.5 mg, 17.2 mmol) の THF 溶液 (3.0 mL) に塩化メチルジフェニルシリル (0.84 mL, 4.0 mmol) を加え 10 時間攪拌した。この溶液をろ過したものに全容積が 4 mL (濃度 1.0 M) になるよう THF を加えた。

η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体 **35** (黄色薄膜状結晶)

-78 °C にてジルコノセンジクロリド (152 mg, 0.520 mmol) の THF 溶液 (0.5 mL) にシリルリチウム **33** (1.0 M THF 溶液 0.52 mL, 0.52 mmol) を反応溶液の温度が急激に上がらないようゆっくり加え、これを室温まで徐々に昇温した。これに 2,6-ジメチルフェニルイソシアニド **32a** (53.2 mg, 0.406 mmol) の THF 溶液 (1.0 mL) を加えた。これを室温にて 8 時間攪拌した後飽和塩化アンモニウム水溶液にあげ酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムにて乾燥し減圧下濃縮して得られる残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン:酢酸エチル=4:1) にて精製し **35** (96.0 mg, 40%) を黄色の固体で得た。**35** をヘキサン-塩化メチレンにて再結晶化すると黄色の薄膜状の結晶となった。

mp. 199-200 °C from hexane and CH₂Cl₂

¹H NMR (270 MHz, C₆D₆) δ 0.39 (s, 3 H), 1.91 (s, 6 H), 5.75 (s, 10 H), 6.60-6.75 (m, 2 H), 6.97 (dd, $J = 8.4, 6.3$ Hz, 1 H), 7.25-7.55 (m, 6 H), 7.60-7.30 (m, 4 H)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ -4.9, 18.9, 109.8, 125.8, 128.4, 128.6, 129.0, 130.4, 132.8, 135.0, 146.7, 270.1

Anal. Calcd for C₃₂H₃₂NSiZrCl: C, 65.66; H, 5.51; N, 2.39; Cl, 6.06. Found: C, 64.92; H, 5.51; N, 2.39; Cl, 6.09.

スキーム 7、表 2 に記載した実験

η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体 **25a** の合成法に従って行った。

η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体 **25b** (黄色針状結晶)

mp. 204-205 °C (dec.) from hexane and CH₂Cl₂

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 1.09 (s, 9 H), 3.74 (s, 3 H), 5.81 (s, 10 H), 6.68 (br d, $J = 9.0$ Hz, 2 H), 6.86 (br d, $J = 9.0$ Hz, 2 H), 7.38-7.54 (m, 6 H), 7.60-7.67 (m, 4 H)

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 19.3, 28.9, 55.3, 109.6, 113.5, 123.2, 128.0, 129.9, 133.7, 136.2, 140.0, 158.4, 266.7

Anal. Calcd for C₃₄H₃₆ONSiZrCl: C, 64.88; H, 5.77; N, 2.23; Cl, 5.63. Found: C, 64.70; H, 5.93; N, 2.26; Cl, 5.86.

η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体 **25c** (黄色板状結晶)

mp. 193-194 °C from hexane and CH_2Cl_2

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 1.05 (s, 9 H), 5.81 (s, 10 H), 6.76-6.80 (m, 2 H), 7.10-7.21 (m, 3 H), 7.37-7.53 (m, 6 H), 7.62-7.70 (m, 4 H)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 19.2, 28.7, 109.6, 121.4, 126.6, 128.0, 128.3, 130.0, 133.5, 136.3, 147.6, 269.7

Anal. Calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{NSiZrCl}$: C, 66.13; H, 5.72; N, 2.34; Cl, 5.91. Found: C, 65.96; H, 5.81; N, 2.39; Cl, 5.94.

η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体 **25d** (黄色板状結晶)

mp. 250-255 °C (dec.) from hexane and CH_2Cl_2

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 1.07 (s, 9 H), 5.84 (s, 10 H), 6.64 (br d, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.08 (br d, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.38-7.54 (m, 6 H), 7.58-7.65 (m, 4 H)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 19.3, 28.8, 109.8, 122.9, 128.2, 128.4, 130.2, 132.2, 133.2, 136.3, 145.8, 272.3

Anal. Calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{NSiZrCl}_2$: C, 62.53; H, 5.25; N, 2.21; Cl, 11.19. Found: C, 62.21; H, 5.22; N, 2.41; Cl, 11.27.

η^2 -イミノシラシルジルコニウム錯体 **25e** (黄色板状結晶)

mp. 181-182 °C from $^i\text{Pr}_2\text{O}$

^1H NMR (270 MHz, C_6D_6) δ 0.99 (s, 9 H), 1.05 (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H), 4.14 (q, $J = 7.1$ Hz, 2 H), 5.81 (s, 10 H), 6.87 (br d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.08-7.26 (m, 6 H), 7.57-7.64 (m, 4 H), 8.03 (br d, $J = 8.4$ Hz, 2 H)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 14.3, 19.2, 28.7, 61.0, 109.8, 121.2, 128.2, 128.4, 129.9, 130.2, 133.1, 136.4, 152.0, 165.9, 274.2

Anal. Calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{NO}_2\text{SiZrCl}$: C, 64.40; H, 5.70; N, 2.09; Cl, 5.28. Found: C, 64.30; H, 5.67; N, 2.13; Cl, 5.53.

スキーム 9 に記載した実験ホルミドイルシラン **37e**

室温にて **25e** (6.1 mg, 8.94 μmol) の重ベンゼン溶液 (0.5 mL) に塩化水素 (1.0 M エーテル溶液 12 μL , 12 μmol) を加え、これを室温で放置した。この反応溶液を NMR にて観測し原料がほぼ消失したらトリエチルアミンを含有した (1%) ペンタンにあける過 (セライト) した。ろ液を濃縮して得られる残渣 (4.0 mg) をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル : トリエチルアミン = 100 : 2 : 1) にて精製しホルミドイルシラン **37e** (2.3 mg, 62%) を淡黄色油状物質で得た。

IR (neat) ν 1716, 1602, 1274, 1162, 1108 cm^{-1}

^1H NMR (270 MHz, C_6D_6) δ 1.06 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H), 1.29 (s, 9 H), 4.18 (q, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 6.99 (br d, $J = 8.5$ Hz, 2 H), 7.20-7.30 (m, 6 H), 7.78-7.84 (m, 4 H), 8.23 (br d, $J = 8.5$ Hz, 2 H), 8.86 (s, 1 H)

MS m/z 415 (M^+), 370, 358, 331, 286, 199, 183 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{Si}$: 415.1967, found 415.1939.

スキーム 10、表 4 の実験ホルミドイルシラン **37b**

室温にて **25b** (15.4 mg, 24.6 μmol) の重ベンゼン溶液 (1.0 mL) に塩化水素 (1.0 M エーテル溶液 37 μL , 37 μmol) を加え 2 時間攪拌した。この反応溶液をトリエチルアミンを含有した (1%) ペンタンにあける過 (セライト) した。ろ液を濃縮して得られる残渣 (16.4 mg) をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル : トリエチルアミン = 100 : 2 : 1) にて精製しホルミドイルシラン **37b** (6.6 mg, 72%) を淡黄色油状物質で得た。

IR (neat) ν 1604, 1502, 1470, 1428, 1246, 1108 cm^{-1}

^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 1.20 (s, 9 H), 3.82 (s, 3 H), 6.90 (br d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 7.21 (br d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 7.33-7.58 (m, 6 H), 7.70-7.80 (m, 4 H), 8.99 (s, 1 H)

MS m/z 373 (M^+), 358, 333, 316, 289, 240, 199, 183 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{NOSi}$: 373.1862, found 373.1844.

ホルミドイルシラン **37c** (無色油状)

37b の合成法に従って合成した。

IR (neat) ν 1580, 1482, 1472, 1110 cm^{-1}

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 1.22 (s, 9 H), 7.14-7.30 (m, 3 H), 7.33-7.47 (m, 8 H),
7.73-7.80 (m, 4 H), 9.00 (s, 1 H)

MS m/z 343 (M^+), 342 (M^+-1), 286, 285, 183 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NSi}$: 343.1756, found 343.1737.

ホルミドイルシラン **37d** (無色油状)

37e の合成法に従って合成した。

IR (neat) ν 1482, 1472, 1428, 1110 cm^{-1}

^1H NMR (270 MHz, C_6D_6) δ 1.29 (s, 9 H), 6.81 (br d, $J = 8.6$ Hz, 2 H), 7.12 (br d, $J = 8.6$
Hz, 2 H), 7.20-7.30 (m, 6 H), 7.78-7.86 (m, 4 H), 8.83 (s, 1 H)

MS m/z 379 (M^++2), 377 (M^+), 322, 320, 183 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{NSi}^{35}\text{Cl}$: 377.1366, found 377.1393.

第二章第一節の実験

スキーム 12 に記載した実験

N-¹Butyldiphenylsilylmethylaniline **41**

-78 °C にて **25c** (28.3 mg, 47.2 μmol) の THF 溶液 (1 mL) に水素化リチウムトリエチルボラン (1.0 M THF 溶液 60 μL, 60 μmol) を加え、これを室温まで昇温し 15 時間攪拌した。反応溶液を 0 °C にて飽和塩化アンモニウム水溶液にあげ、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムにて乾燥し減圧下濃縮して得られる残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 50 : 1) にて精製し **41** (13.4 mg, 82%) を無色油状物質で得た。

IR (neat) ν 3410, 1602, 1502 cm^{-1}

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 1.11 (s, 9 H), 3.16 (s, 2 H), 3.49 (br s, 1 H), 6.60-6.75 (m, 3 H), 7.15-7.25 (m, 2 H), 7.35-7.50 (m, 6 H), 7.68-7.75 (m, 4 H)

MS m/z 345 (M⁺), 288, 227, 213, 199, 183 (bp)

Anal. calcd for C₂₃H₂₇NSi: C, 79.94; H, 7.88; N, 4.05. Found: C, 79.98; H, 7.87; N, 3.86.

トルエン溶液で同様に反応を行った場合得られる残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 50 : 1) にて精製すると **37c** (14%) と **41** (14%) の混合物を得、原料 **25c** (68%) も回収した。

第二章第二節の実験

スキーム 15 に記載した実験

N-[(*E*)-1'-Butyldiphenylsilyl-2-octenyl]aniline **48a**

0 °C にて **25c** (62.5 mg, 104 μmol) の THF 溶液 (0.85 mL) に水素化リチウムトリエチルボラン (1.0 M THF 溶液 0.2 mL, 0.2 mmol) を加え、これを室温にて 1 時間攪拌した。これに 0 °C にて 1-ヘプチン **47a** (26 μL, 0.20 mmol) を加えさらに室温にて 12 時間攪拌した。これを 0 °C にて飽和塩化アンモニウム水溶液にあけ、エーテルで抽出した。エーテル層を飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムにて乾燥し減圧下濃縮して得られる残渣を薄層シリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサン:酢酸エチル = 50:1) にて精製し **41** (13.3 mg, 37%) と **48a** (13.0 mg, 28%) をそれぞれ無色油状物質で得た。

IR (neat) ν 3416, 1600, 1500 cm^{-1}

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 0.81 (t, $J = 6.9$ Hz, 3 H), 1.41 (s, 9 H), 1.00-1.30 (m, 6 H), 1.86-1.98 (m, 2 H), 3.76 (br d, $J = 7.3$ Hz, 1 H), 4.23 (m, 1 H), 5.38 (dddd, $J = 15.5, 6.7, 6.7, 1.2$ Hz, 1 H), 5.51 (dd, $J = 15.5, 5.6$ Hz, 1 H), 6.53-6.69 (m, 3 H), 7.07-7.17 (m, 2 H), 7.32-7.48 (m, 6 H), 7.61-7.75 (m, 4 H)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 14.0, 18.9, 22.5, 28.6, 29.1, 31.2, 32.4, 44.2, 113.2, 116.9, 127.6, 127.8, 128.5, 128.9, 129.4, 129.6, 129.9, 132.4, 133.2, 136.5, 136.6, 148.4

MS m/z 441 (M^+), 384, 291, 274, 239, 202 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{NSi}$: 441.2852, found 441.2876.

スキーム 17、表 6 に記載した実験

スキーム 15 に記載した実験の操作法に従い還元剤 (水素化リチウムトリエチルボラン、水素化ジイソブチルアルミニウム) と溶媒 (THF、エーテル) を代え行った。

図6に記載した実験

< α -シリルアリルアミンの合成法>

N-[(*E*)-1'-Butyldiphenylsilyl-2-propyl-2-hexenyl]aniline **48b** (式1) <A法>

0 °Cにて **25c** (40.3 mg, 67.2 μ mol) のエーテル懸濁液 (0.8 mL) に水素化リチウムトリエチルボラン (1.0 M THF 溶液 0.13 mL, 0.13 mmol) を加え、これを室温にて1時間攪拌した。反応溶液に0 °Cにて4-オクチン **47b** (20 μ L, 0.14 mmol) を加えさらに室温にて12時間攪拌した。反応溶液を0 °Cにて飽和塩化アンモニウム水溶液にあけ、エーテルで抽出した。エーテル層を飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムにて乾燥し減圧下濃縮して得られる残渣 (32.5 mg) を薄層シリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル = 20:1) にて精製し **41** (11.0 mg, 48%) と **48b** (15.8 mg, 52%) をそれぞれ無色油状物質で得た。

IR (neat) ν 3416, 1600, 1500 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.60 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 0.86 (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H), 0.98-1.23 (m, 2 H), 1.13 (s, 9 H), 1.29-1.38 (m, 2 H), 1.61-1.71 (m, 2 H), 1.87-2.03 (m, 2 H), 3.91 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H), 4.26 (br d, $J = 8.5$ Hz, 1 H), 5.41 (t, $J = 7.1$ Hz, 1 H), 6.56 (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 6.63 (t, $J = 7.3$ Hz, 1 H), 7.11 (t, $J = 7.9$ Hz, 2 H), 7.33-7.46 (m, 6 H), 7.66-7.73 (m, 4 H)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 14.0, 14.6, 19.1, 22.4, 22.9, 28.4, 30.2, 32.4, 48.8, 113.2, 116.6, 127.4, 127.5, 127.6, 128.9, 129.4, 129.5, 133.2, 133.9, 136.8, 136.9, 138.5, 148.5

MS m/z 455 (M^+), 398, 216

Anal. calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{NSi}$: C, 81.70; H, 9.07; N, 3.07. found: C, 81.74; H, 9.05; N, 2.90.

48b (式2) <B法>

0 °Cにて **25c** (41.8 mg, 69.7 μ mol) と4-オクチン **47b** (21 μ L, 0.14 mmol) のエーテル懸濁液 (0.85 mL) に水素化リチウムトリエチルボラン (1.0 M THF 溶液 0.14 mL, 0.14 mmol) を加え室温にて12時間攪拌した。反応溶液を0 °Cにて飽和塩化アンモニウム水溶液にあけ、エーテルで抽出した。エーテル層を飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムにて乾燥し減圧下濃縮して得られる残渣 (36.5 mg) を薄層シリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル = 20:1) にて精製し **41** (6.5 mg, 27%) と **48a** (23.1 mg, 52%) をそれぞれ無色油状物質で得た。

図7に記載した実験

N-[(*E*)-1-*t*-Butyldiphenylsilyl-2-propyl-2-hexenyl]-*p*-anisidine **51** (式1)

< α -シリルアリルアミンの合成法 - B法>に従い **25b** (47.4 mg, 75.8 μ mol) から **51** (34.3 mg, 93%) を無色油状物質で得た。

IR (neat) ν 3674, 1508, 1236 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.59 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 0.86 (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H), 0.95-1.23 (m, 2 H), 1.13 (s, 9 H), 1.27-1.38 (m, 2 H), 1.60-1.67 (m, 2 H), 1.87-2.02 (m, 2 H), 3.67 (bs, 1 H), 3.73 (s, 3 H), 4.18 (bs, 1 H), 5.38 (t, $J = 7.1$ Hz, 1 H), 6.51 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 6.72 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 7.32-7.46 (m, 6 H), 7.65-7.73 (m, 4 H)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 14.0, 14.6, 19.1, 22.4, 22.9, 28.5, 30.2, 32.5, 49.8, 55.7, 114.3, 114.6, 127.3, 127.4, 127.6, 128.4, 129.3, 129.4, 133.5, 134.0, 136.8, 136.9, 138.8, 143.0, 151.5

MS m/z 485 (M^+), 428, 361, 304, 246

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{43}\text{NOSi}$: 485.3113, found 485.3141.

N-[(*E*)-1-Methyldiphenylsilyl-2-propyl-2-hexenyl]-2,6-xylylidine **53** (式3)

< α -シリルアリルアミンの合成法 - B法>に従い **48a** (45.4 mg, 77.6 μ mol) から **114** (Figure 18, 6.5 mg, 25%) を白色固体で、**53** (23.9 mg, 70%) を無色油状物質で得た。

IR (neat) ν 3398, 1594, 1472, 1428 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.60 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 0.65 (s, 3 H), 0.65 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 1.08 (m, 1 H), 1.17-1.28 (m, 2 H), 1.49-1.57 (m, 2 H), 1.73-1.86 (m, 2 H), 1.93 (m, 1 H), 2.03 (m, 6 H), 3.61 (br s, 1 H), 4.07 (s, 1 H), 4.99 (t, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 6.62 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 6.81 (d, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 7.34-7.44 (m, 6H), 7.62-7.66 (m, 2 H), 7.82-7.86 (m, 2 H)

^{13}C NMR (67.8 MHz, CDCl_3) δ -4.8, 13.9, 14.3, 19.4, 21.5, 23.1, 30.2, 33.6, 52.3, 119.7, 126.1, 126.5, 127.8, 129.0, 129.5, 129.7, 134.5, 135.2, 135.7, 140.2, 145.9

MS m/z 441 (M^+), 244

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{NSi}$: 441.2852, found 441.2831.

N-Methyldiphenylsilylmethyl-2,6-xylylidine **114**

mp. 35-36 $^{\circ}\text{C}$

IR (neat) ν 3854, 1594, 1474, 1428 cm^{-1}

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 0.70 (s, 3 H), 2.08 (s, 6 H), 2.82 (br s, 1 H), 2.94 (s, 2 H),

6.77 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 6.92 (d, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 7.37-7.45 (m, 6 H), 7.62-7.67 (m, 4 H)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ -5.3, 18.2, 36.7, 121.7, 128.1, 128.8, 129.1, 129.8, 134.7, 135.1, 148.6

MS m/z 331 (M^+), 316, 254, 197, 134 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NSi}$: 331.1760, found: 331.1758.

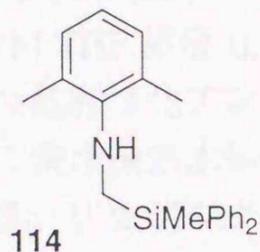


Figure 18

第二章第三節の実験

図 8 に記載した実験

N-[(*E*)-1'-Butyldiphenylsilyl-1-deuterio-2-propyl-2-hexenyl]aniline **48b-D** (式 1)

0 °C にて **25c** (43.2 mg, 72.1 μmol) と 4 - オクチン **47b** (21 μL, 0.14 mmol) のエーテル懸濁液 (0.85 mL) に重水素化リチウムトリエチルボラン (1.0 M THF 溶液 0.14 mL, 0.14 mmol) を加え室温にて 12 時間攪拌した。反応溶液を 0 °C にて飽和塩化アンモニウム水溶液にあげ、エーテルで抽出した。エーテル層を飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムにて乾燥し減圧下濃縮して得られる残渣 (44.0 mg) を薄層シリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 20 : 1) にて精製し **48b-D** (27.7 mg, 84%, D 化率 100%) を無色油状物質で得た。

IR (neat) ν 3416, 1600, 1500 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.59 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 0.86 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 0.98-1.23 (m, 2 H), 1.12 (s, 9 H), 1.29-1.38 (m, 2 H), 1.59-1.70 (m, 2 H), 1.87-2.03 (m, 2 H), 3.89 (br s, 1 H), 5.40 (t, $J = 7.1$ Hz, 1 H), 6.55 (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 6.62 (t, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 7.11 (t, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 7.34-7.46 (m, 6 H), 7.66-7.73 (m, 4 H)

^{13}C NMR (67.8 MHz, CDCl_3) δ 14.0, 14.6, 19.1, 22.4, 22.9, 28.4, 30.2, 32.4, 48.4 (t, $J_{\text{CD}} = 25.5$ Hz), 113.2, 116.7, 127.5, 127.6, 128.9, 129.4, 129.5, 133.2, 133.9, 136.8, 136.9, 138.5, 148.5

MS m/z 456 (M^+), 399, 217 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{DNSi}$: 456.3071, found 456.3077.

N-[(*E*)-1'-Butyldiphenylsilyl-1,3-dideuterio-2-propyl-2-hexenyl]aniline **48b-D₂** (式 2)

0 °C にて **25c** (40.4 mg, 67.4 μmol) と 4 - オクチン **47b** (20 μL, 0.14 mmol) のエーテル懸濁液 (0.85 mL) に重水素化リチウムトリエチルボラン (1.0 M THF 溶液 0.14 mL, 0.14 mmol) を加え室温にて 12 時間攪拌した。反応溶液に 0 °C にて重水を加え、これを室温にてさらに 22 時間攪拌した後エーテルで抽出した。エーテル層を飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムにて乾燥し減圧下濃縮して得られる残渣 (36.7 mg) を薄層シリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 20 : 1) にて精製し **48b-D₂** (30.8 mg, quant, D 化率 100 x 86%) を無色油状物質で得た。

IR (neat) ν 3416, 1600, 1500 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.60 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 0.86 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 0.98-1.23 (m, 2 H), 1.13 (s, 9 H), 1.28-1.37 (m, 2 H), 1.60-1.70 (m, 2 H), 1.87-2.02 (m, 2 H), 3.89 (br s, 1 H), 6.56 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H), 6.63 (t, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 7.11 (t, $J = 7.9$ Hz, 2 H), 7.34-7.46 (m, 6 H), 7.67-7.73 (m, 4 H)

MS m/z 457 (M^+), 400, 218 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{D}_2\text{NSi}$: 457.3133, found 457.3141.

第二章第四節の実験

スキーム 19、表 7 に記載した実験

< α -シリルアリルアミンの合成法 - B 法>に従って行った。なおいずれのアルキン 47 を用いても副生成物として 41 が数%得られる。

N-[(*E*)-1'-Butyldiphenylsilyl-2-phenylmethyleneheptyl]aniline 48c (無色油状)

IR (neat) ν 3416, 1600, 1500, 1468, 1426 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.68 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 0.85-1.22 (m, 5 H), 1.17 (s, 9 H), 1.30 (m, 1 H), 1.82 (ddd, $J = 13.4, 12.0, 4.8$ Hz, 1 H), 1.95 (ddd, $J = 13.4, 12.0, 5.1$ Hz, 1 H), 4.06 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H), 4.42 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H), 6.47 (s, 1 H), 6.61 (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 6.63 (dd, $J = 7.4, 7.0$ Hz, 1 H), 7.08-7.16 (m, 5 H), 7.25 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 7.32-7.47 (m, 6 H), 7.68-7.76 (m, 4 H)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 13.9, 19.3, 21.9, 28.0, 28.6, 30.6, 32.0, 49.9, 113.3, 117.1, 125.9, 126.0, 127.7, 127.8, 128.1, 128.4, 129.1, 129.6, 129.7, 132.9, 133.7, 136.8, 137.0, 138.6, 143.4, 148.4.

MS m/z 517 (M^+), 460, 278 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{NSi}$: 517.3165, found 517.3172.

N-[(*E*)-1'-Butyldiphenylsilyl-2-methyl-3-trimethylsilyl-2-propenyl]aniline 48d (無色油状)

IR (neat) ν 3416, 1600, 1500 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.02 (s, 9 H), 1.15 (s, 9 H), 1.44 (s, 3 H), 4.00 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 4.25 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 5.52 (s, 1 H), 6.53 (d, $J = 7.9$ Hz, 2 H), 6.64 (t, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 7.11 (t, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 7.34-7.47 (m, 6 H), 7.65-7.72 (m, 4 H)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ -0.1, 19.2, 19.8, 28.4, 53.1, 113.1, 116.9, 125.1, 127.5, 127.7, 128.9, 129.5, 129.6, 132.8, 133.2, 136.8, 136.9, 148.5, 154.3

MS m/z 457 (M^+), 400, 384, 218 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{NSi}_2$: 457.2621, found 457.2648.

N-[(*E*)-1'-Butyldiphenylsilyl-2-trimethylsilylmethyleneheptyl]aniline 48e (無色油状)

IR (neat) ν 3418, 1600, 1500 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.00 (s, 9 H), 0.76 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 0.93-1.05 (m, 2 H), 1.05-1.15 (m, 3 H), 1.15 (s, 9 H), 1.37 (m, 1 H), 1.66 (ddd, $J = 12.6, 12.6, 4.7$ Hz, 1 H), 1.83 (ddd, $J = 12.6, 12.6, 4.9$ Hz, 1 H), 4.04 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H), 4.29 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H), 5.42 (s, 1 H), 6.54 (d, $J = 7.9$ Hz, 2 H), 6.65 (t, $J = 7.9$ Hz, 1 H), 7.13 (t, $J = 7.9$ Hz, 2 H), 7.32-7.48 (m, 6 H), 7.66 (d, $J = 6.9$ Hz, 2 H), 7.71 (d, $J = 6.9$ Hz, 2 H)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 0.2, 14.0, 19.4, 22.3, 28.7, 30.2, 32.3, 34.9, 51.1, 113.1, 116.8, 123.5, 127.5, 127.6, 128.9, 129.4, 129.5, 132.9, 133.9, 136.6, 136.9, 148.3, 158.4

MS m/z 513 (M^+), 456, 440, 382, 362, 274 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{47}\text{NSi}_2$: 513.3247, found 513.3265.

N-(1- t Butyldiphenylsilyl-2-methyleneheptyl)aniline **48f** (無色油状)

IR (neat) ν 3418, 1600, 1500, 1428 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.78 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 0.95-1.05 (m, 2 H), 1.08-1.16 (m, 2 H), 1.16 (s, 9 H), 1.16-1.34 (m, 2 H), 1.56-1.68 (m, 2 H), 3.99 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H), 4.32 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H), 4.86 (br s, 1 H), 5.03 (s, 1 H), 6.56 (d, $J = 7.9$ Hz, 2 H), 6.65 (t, $J = 7.3$ Hz, 1 H), 7.13 (t, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 7.33-7.47 (m, 6 H), 7.65-7.74 (m, 4 H)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 13.9, 19.2, 22.4, 27.0, 28.6, 31.6, 33.5, 48.6, 110.0, 113.1, 117.0, 127.6, 127.7, 129.0, 129.5, 129.6, 132.9, 133.6, 136.7, 136.8, 148.2, 149.5

MS m/z 441 (M^+), 384, 306, 202 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{NSi}$: 441.2852, found 441.2833.

N-[(*E*)-1- t Butyldiphenylsilyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)methyleneheptyl]aniline **48g** (無色油状)

IR (neat) ν 3418, 1618, 1600, 1500 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.75 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H), 1.00-1.36 (m, 6 H), 1.14 (s, 9 H), 1.20 (s, 6 H), 1.21 (s, 6 H), 1.88 (ddd, $J = 11.9, 11.9, 5.0$ Hz, 1 H), 2.12 (ddd, $J = 11.9, 11.9, 5.5$ Hz, 1 H), 4.05 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H), 4.35 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H), 5.40 (s, 1 H), 6.51 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H), 6.63 (t, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 7.11 (t, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 7.31-7.46 (m, 6 H), 7.64-7.73 (m, 4 H)

^{13}C NMR (67.8 MHz, CDCl_3) δ 13.9, 19.4, 22.1, 24.8, 28.5, 30.6, 32.0, 33.4, 51.3, 82.3, 112.9, 116.8, 127.4, 127.7, 129.0, 129.4, 129.6, 132.6, 133.6, 136.7, 136.9, 148.1, 167.4

MS m/z 567 (M^+), 510, 426, 410, 382, 328 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{NO}_2\text{BSi}$: 567.3704, found 567.3738.

表 8 に記載した実験

< α -シリルアリアルアミンの合成法 - B 法>に従って行った。なおいずれのアルキン 47 を用いても副生成物として 41 が数%得られる。

N-[(*E*)-2-^tButyldimethylsilyloxymethyl-1-^tbutyldiphenylsilyl-4-hydroxy-2-butenyl]aniline 48h
(白色固体)

mp. 137-138 °C

IR (film) ν 3566, 3350, 1600, 1498 cm^{-1}

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ -0.11 (s, 3 H), -0.07 (s, 3 H), 0.84 (s, 9 H), 1.16 (s, 9 H), 1.70 (m, 1 H), 3.63 (d, $J = 12.3$ Hz, 1 H), 3.90 (d, $J = 12.3$ Hz, 1 H), 3.98-4.10 [m, 3 H {CDCl₃-D₂O, 4.00 (dd, $J = 12.6, 7.0$ Hz, 1 H)}, 4.04 (dd, $J = 12.6, 7.0$ Hz, 1 H)], 4.45 (d, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 5.70 (dd, $J = 7.0, 7.0$ Hz, 1 H), 6.62-6.68 (m, 3 H), 7.08-7.14 (m, 2 H), 7.33-7.48 (m, 6 H), 7.64-7.71 (m, 4 H)

MS m/z 545 (M⁺), 527, 488, 470, 413, 306 (bp)

Anal. calcd for C₃₃H₄₇NO₂Si₂: C, 72.61; H, 8.68; N, 2.57. Found: C, 72.66; H, 8.52; N, 2.55.

N-[(*E*)-4-Benzyloxy-2-benzyloxymethyl-1-^tbutyldiphenylsilyl-2-butenyl]aniline 48i
(無色油状)

IR (neat) ν 3649, 1600, 1499 cm^{-1}

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 1.14 (s, 9 H), 3.43 (d, $J = 11.7$ Hz, 1 H), 3.71 (d, $J = 11.7$ Hz, 1 H), 3.98 (dd, $J = 13.0, 6.4$ Hz, 1 H), 4.02 (dd, $J = 13.0, 6.3$ Hz, 1 H), 4.06 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H), 4.08 (d, $J = 12.0$ Hz, 1 H), 4.14 (d, $J = 12.0$ Hz, 1 H), 4.23 (s, 2 H), 4.56 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H), 5.69 (dd, $J = 6.4, 6.3$ Hz, 1 H), 6.62-6.67 (m, 3 H), 7.08-7.17 (m, 6 H), 7.20-7.44 (m, 12 H), 7.62-7.66 (m, 2 H), 7.67-7.72 (m, 2 H)

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 19.2, 28.7, 46.1, 66.0, 67.1, 71.3, 72.1, 113.5, 117.3, 126.7, 127.2, 127.3, 127.4, 127.5, 127.7, 128.2, 129.0, 129.5, 129.6, 132.5, 133.4, 136.7, 136.8, 138.4, 138.4, 139.7, 147.8

MS m/z 611 (M⁺), 554, 503, 372, 91 (bp)

HRMS (EI) calcd for C₄₁H₄₅NO₂Si: 611.3220, found 611.3202.

N-[(*E*)-6-Benzyloxy-2-(3-benzyloxypropyl)-1-^tbutyldiphenylsilyl-2-hexenyl]aniline 48j
(無色油状)

IR (neat) ν 3414, 1600, 1500 cm^{-1}

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 1.11 (s, 9 H), 1.20-1.54 (m, 2 H), 1.61 (tt, $J = 7.0, 7.0$ Hz, 2 H), 1.68-1.82 (m, 2 H), 1.94-2.18 (m, 2 H), 3.06 (dt, $J = 7.0, 9.0$ Hz, 1 H), 3.11 (dt, $J = 7.0, 9.0$ Hz, 1 H), 3.36 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 3.92 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H), 4.26 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H), 4.26 (br s, 2 H), 4.41 (br s, 2 H), 5.39 (t, $J = 7.1$ Hz, 1 H),

6.48-6.56 (m, 2 H), 6.58-6.66 (m, 1 H), 7.06-7.14 (m, 2 H), 7.16-7.50 (m, 16 H),
7.60-7.75 (m, 4 H)

^{13}C NMR (67.8 MHz, CDCl_3) δ 19.1, 24.6, 26.6, 28.4, 28.9, 29.7, 48.9, 69.9, 70.3, 72.78,
72.85, 113.2, 116.9, 126.9, 127.3, 127.4, 127.5, 127.6, 127.7, 128.2, 128.3,
129.0, 129.4, 129.5, 133.0, 133.6, 136.7, 136.8, 138.65, 138.69, 148.4

MS m/z 667 (M^+), 611, 526, 519, 428 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{53}\text{NO}_2\text{Si}$: 667.3845, found 667.3890.

N-[(*E*)-1'-Butyldiphenylsilyl-4-hydroxy-2-methyl-2-butenyl]aniline **48k** (無色油状)

IR (neat) ν 3550, 3414, 1600, 1500, 1428 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 1.16 (s, 9 H), 1.36 (br s, 3 H), 3.99 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H),
4.00-4.11 (m, 2 H), 4.27 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 5.64 (dd, $J = 6.7, 6.8$ Hz, 1 H), 6.55
(d, $J = 7.7$ Hz, 2 H), 6.66 (t, $J = 7.3$ Hz, 1 H), 7.13 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 7.35-7.48
(m, 6 H), 7.67-7.72 (m, 4 H)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 15.0, 19.1, 28.4, 50.0, 59.4, 113.3, 117.3, 125.5, 127.6,
127.8, 129.1, 129.7, 129.7, 132.7, 133.2, 136.8, 136.8, 139.3, 148.1

MS m/z 415 (M^+), 397, 384, 358, 340, 135 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{NOSi}$: 415.2331, found 415.2335.

N-[(*E*)-2'-Butyldimethylsilyloxymethyl-1'-butyldiphenylsilyl-2-butenyl]aniline **48k'**
(無色油状)

IR (neat) ν 3418, 1600, 1502, 1428 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.02 (s, 3 H), 0.02 (s, 3 H), 0.94 (s, 9 H), 1.14 (s, 9 H), 1.49
(d, $J = 6.9$ Hz, 3 H), 3.67 (d, $J = 12.1$ Hz, 1 H), 3.99 (d, $J = 6.2$ Hz, 1 H), 4.12 (d,
 $J = 12.1$ Hz, 1 H), 4.62 (d, $J = 6.2$ Hz, 1 H), 5.26 (q, $J = 6.9$ Hz, 1 H), 6.62 (t, $J =$
7.3 Hz, 1 H), 6.68 (d, $J = 7.9$ Hz, 2 H), 7.11 (t, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 7.30-7.50 (m, 6
H), 7.60-7.80 (m, 4 H)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ -5.53, -5.45, 13.0, 18.3, 19.2, 25.9, 28.7, 43.1, 60.2, 113.3,
116.7, 121.3, 127.3, 127.6, 128.9, 129.3, 129.5, 132.9, 134.0, 136.7, 136.9,
138.2, 148.0

MS m/z 529 (M^+), 472, 397, 340, 290 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{47}\text{NOSi}_2$: 529.3196, found 529.3226.

N-[(*E*)-4-Benzoyloxy-1'-butyldiphenylsilyl-2-methyl-2-butenyl]aniline **48l** (無色油状)

IR (neat) ν 3414, 1600, 1500, 1428 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 1.15 (s, 9 H), 1.27 (s, 3 H), 3.94 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H), 3.98

(dd, $J = 15.0, 6.5$ Hz, 1 H), 4.03 (dd, $J = 15.0, 6.5$ Hz, 1 H), 4.31 (d, $J = 11.8$ Hz, 1 H), 4.31 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H), 4.37 (d, $J = 11.8$ Hz, 1 H), 5.69 (dd, $J = 6.5, 6.5$ Hz, 1 H), 6.56 (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 6.64 (t, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 7.11 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 7.20-7.46 (m, 11 H), 7.67-7.72 (m, 4 H)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 15.3, 19.1, 28.4, 49.6, 66.5, 71.3, 113.4, 117.3, 123.8, 127.4, 127.67, 127.72, 127.8, 128.3, 129.1, 129.65, 129.68, 132.8, 133.2, 136.8, 136.9, 138.6, 139.5, 148.2

MS m/z 505 (M^+), 448, 397, 384, 340, 266 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{NOSi}$: 505.2801, found 505.2774.

N-[(*E*)-2-Benzyloxymethyl-1'-butyldiphenylsilyl-2-butenyl]aniline **481'** (無色油状)

IR (neat) ν 3414, 1600, 1502, 1428 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 1.11 (s, 9 H), 1.56 (d, $J = 6.9$ Hz, 3 H), 3.54 (d, $J = 11.4$ Hz, 1 H), 3.81 (d, $J = 11.4$ Hz, 1 H), 4.03 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H), 4.13 (d, $J = 12.0$ Hz, 1 H), 4.19 (d, $J = 12.0$ Hz, 1 H), 4.49 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H), 5.55 (q, $J = 6.9$ Hz, 1 H), 6.59-6.65 (m, 3 H), 7.06-7.11 (m, 2 H), 7.12-7.15 (m, 2 H), 7.20-7.43 (m, 9 H), 7.62-7.70 (m, 4 H)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 13.5, 19.2, 28.6, 46.0, 66.9, 71.9, 113.3, 116.9, 124.7, 127.2, 127.3, 127.5, 127.6, 128.2, 129.0, 129.35, 129.44, 133.1, 133.8, 136.1, 136.8, 136.9, 138.8, 148.2

MS m/z 505 (M^+), 448, 397, 340, 266 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{NOSi}$: 505.2801, found 505.2810.

第二章第五節の実験

スキーム 23、表 9 に記載した実験

＜Pd 触媒を用いた **48g** のクロスカップリング反応の操作法の例＞

室温にて Pd(PPh₃)₄ (27.9 mg, 24.1 μmol) と **48g** (142 mg, 0.250 mmol) のジオキサン溶液 (2.5 mL) にヨウ化ベンゼン (56 μL, 0.50 mmol) と 6 規定水酸化カリウム水溶液 (90 μL, 0.54 mmol) を加え、これを F. P. T 法にて脱気したのち 90 °C にて 39 時間攪拌した。反応溶液を 0 °C にて飽和塩化アンモニウム水溶液にあけ、エーテルで抽出した。エーテル層を 10% チオ硫酸ナトリウム、飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムにて乾燥し減圧下濃縮して得られる残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル = 50 : 1 / 40 : 1) にて精製し **48c** (69.2 mg, 59%) を無色油状物質で得、**48g** (45.0 mg, 32%) を回収した。

F. P. T 法による脱気について----反応容器を冷やし溶液が凝固した時点で容器内を減圧にする。十分減圧度が上がれば容器を密栓したまま溶液が融解するまで昇温する。この時反応溶液中の溶存気体が気泡となって発生する。反応溶液から気泡の発生が認められなくなるまでこの操作を繰り返す。

N-[(*E*)-1'-Butyldiphenylsilyl-2-(2-naphtyl)methyleneheptyl]aniline **48n**

＜Pd 触媒を用いた **48g** のクロスカップリング反応の操作法の例＞に従って Pd(PPh₃)₄ (8.6 mg, 7.44 μmol) と 2 - 臭化ナフタレン (21 μL, 0.15 mmol) を用い **48g** (42.1 mg, 74.3 μmol) から **48n** (23.5 mg, 56%) を無色油状物質で得、**48g** (13.5 mg, 32%) を回収した。

IR (neat) ν 3416, 1600, 1500 cm⁻¹

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 0.51 (t, *J* = 7.3 Hz, 3 H), 0.67-1.05 (m, 5 H), 1.18 (m, 1 H), 1.24 (s, 9 H), 1.59 (ddd, *J* = 13.7, 11.2, 4.9 Hz, 1 H), 1.94 (ddd, *J* = 13.7, 11.2, 5.5 Hz, 1 H), 4.22 (d, *J* = 9.3 Hz, 1 H), 4.60 (d, *J* = 9.3 Hz, 1 H), 6.72-6.77 (m, 3 H), 6.81 (s, 1 H), 7.12 (br d, *J* = 7.0 Hz, 1 H), 7.23 (m, 3 H), 7.33 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.34-7.50 (m, 8 H), 7.65 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 7.74 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 7.75-7.80 (m, 2 H), 7.84-7.87 (m, 2 H)

¹³C NMR (67.8 MHz, CDCl₃) δ 13.6, 19.4, 21.8, 27.8, 28.6, 30.3, 31.7, 48.7, 113.6, 117.4, 124.2, 124.3, 125.2, 125.4, 125.5, 125.6, 126.5, 127.7, 127.9, 128.0, 129.2, 129.5, 129.7, 132.3, 132.8, 133.4, 134.0, 136.2, 136.6, 136.9, 143.6, 148.1

MS *m/z* 567 (M⁺), 510, 328 (bp)

HRMS (EI) calcd for C₄₀H₄₅NSi: 567.3321, found 567.3300.

N-[(*E*)-1'-Butyldiphenylsilyl-2-(3,4-methylenedioxyphenyl)methyleneheptyl]aniline **48o**

<Pd 触媒を用いた **48g** のクロスカップリング反応の操作法の例>に従って Pd(PPh₃)₄ (10.6mg, 9.2 μmol) と 4-臭化-1,2-メチレンジオキシベンゼン (21 μL, 0.17 μmol) を用い **48g** (51.0 mg, 89.9 μmol) から **48c** (6.5 mg, 14%) と **48o** (30.9 mg, 61%) をそれぞれ無色油状物質で得、**48g** (5.6 mg, 11%) を回収した。

IR (neat) ν 3416, 1600, 1502, 1488 cm⁻¹

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 0.69 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H), 0.85-1.15 (m, 5 H), 1.16 (s, 9 H), 1.28 (m, 1 H), 1.80 (ddd, *J* = 13.5, 11.8, 4.9 Hz, 1 H), 1.92 (ddd, *J* = 13.5, 11.8, 5.1 Hz, 1 H), 4.04 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 4.38 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 5.90 (s, 2 H), 6.37 (s, 1 H), 6.54-6.62 (m, 4 H), 6.64 (br t, *J* = 7.2 Hz, 1 H), 6.71 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 7.12 (dd, *J* = 8.1, 7.6 Hz, 2 H), 7.32-7.47 (m, 6 H), 7.68-7.74 (m, 4 H)

¹³C NMR (67.8 MHz, CDCl₃) δ 14.2, 19.5, 22.2, 28.2, 28.9, 30.8, 32.3, 50.1, 101.1, 108.3, 108.9, 113.5, 117.3, 122.3, 125.9, 127.9, 128.1, 129.3, 129.8, 129.9, 132.9, 133.2, 133.9, 137.0, 137.2, 142.6, 145.9, 147.7, 148.6

MS *m/z* 561 (M⁺), 504, 322 (bp)

HRMS (EI) calcd for C₃₇H₄₃NSi: 561.3063, found 561.3084.

表 10 に記載した実験

N-[(*E,E*)-1'-Butyldiphenylsilyl-2-pentenyl-2,4-nonadienyl]aniline **48p** (淡黄色油状)

室温にて Pd(PPh₃)₄ (11.1 mg, 9.61 μmol) と **48g** (54.4 mg, 95.9 μmol) のベンゼン溶液 (1 mL) に (*E*)-1-臭化-1-ヘキセン **62** (26 μL, 0.19 mmol) とナトリウムエトキシド (2 M エタノール溶液 0.1 mL, 0.2 mmol) を加え、これを F. P. T 法にて脱気したのち 70 °C にて 6 時間攪拌した。反応溶液を 0 °C にて飽和塩化アンモニウム水溶液にあけ、エーテルで抽出した。エーテル層を 10% チオ硫酸ナトリウム、飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムにて乾燥し減圧下濃縮して得られる残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 20 : 1) にて精製し **48o** (32.0 mg, 64%) を淡黄色油状物質で得、原料 **48g** (5.7 mg, 10%) を回収した。

IR (neat) ν 3418, 1600, 1500 cm⁻¹

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 0.63 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H), 0.83 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H), 0.85-1.00 (m, 5 H), 1.04 (s, 9 H), 1.17-1.32 (m, 5 H), 1.65 (ddd, *J* = 13.4, 13.4, 5.3 Hz, 1 H), 1.70 (ddd, *J* = 13.4, 13.4, 5.1 Hz, 1 H), 1.99 (br t, *J* = 7.0 Hz, 1 H), 2.07 (br t, *J* = 7.0 Hz, 1 H), 3.45 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 4.19 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 5.45 (ddd, *J* = 14.8, 7.0, 7.0 Hz, 1 H), 5.92 (d, *J* = 10.9 Hz, 1 H), 6.03 (dd, *J* = 14.8, 10.9 Hz, 1 H), 6.45 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 6.55 (t, *J* = 7.2 Hz, 1 H), 7.04 (t, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 7.25-7.38 (m, 6 H), 7.59 (m, 4 H)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 13.9, 14.0, 19.2, 22.1, 22.2, 28.5, 29.1, 30.4, 31.7, 32.1, 32.6, 49.4, 113.2, 116.9, 126.5, 126.6, 127.6, 127.7, 129.0, 129.46, 129.5, 132.8, 133.2, 133.7, 136.88, 136.9, 140.3, 148.7

MS m/z 523 (M^+), 441, 384, 306, 284 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{49}\text{NSi}$: 523.3634, found 523.3611.

第三章の実験

<塩化銅 (I) を用いる **50** のアリル化の操作法の例>

N-[(*Z*)-1'-Butyldiphenylsilyl-2,3-dipropyl-2,5-hexadienyl]aniline **76b** (スキーム 26)

0 °C にて **25c** (40.4 mg, 67.4 μmol) と 4-オクチン **47b** (21 μL, 0.14 mmol) のエーテル懸濁液 (0.5 mL) に水素化リチウムトリエチルボラン (1.0 M THF 溶液 0.14 mL, 0.14 mmol) を加え室温にて 12 時間攪拌した。この反応溶液を 0 °C にて塩化銅 (I) (13.5 mg, 0.136 mmol) のエーテル懸濁液 (0.5 mL) に加えこれに塩化アリル (11 μL, 0.14 mmol) を加えた後室温にて 1 時間攪拌した。反応溶液を飽和塩化アンモニウム水溶液にあけ、エーテルで抽出した。エーテル層を飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムにて乾燥し減圧下濃縮して得られる残渣を薄層シリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル = 20 : 1) にて精製し **41** (3.6 mg, 8%) を得、**48b** と **76b** の混合物 (27.9 mg, **48b** : **76b** = 8 : 1) を得た。

IR (neat) ν 3416, 1600, 1500 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.55 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 0.85 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 0.90-1.00 (m, 2 H), 1.10 (s, 9 H), 1.20-1.40 (m, 2 H), 1.63 (m, 1 H), 1.85-1.95 (m, 2 H), 1.98-2.07 (m, 1 H), 2.89 (dd, $J = 15.2, 7.2$ Hz, 1 H), 3.39 (dd, $J = 15.2, 5.1$ Hz, 1 H), 3.81 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H), 4.77 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H), 5.10-5.20 (m, 2 H), 5.79-5.90 (m, 1 H), 6.50 (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 6.61 (t, $J = 7.1$ Hz, 1 H), 7.08 (t, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 7.30-7.50 (m, 6 H), 7.62-7.66 (m, 2 H), 7.70-7.74 (m, 2 H)

^{13}C NMR (67.8 MHz, CDCl_3) δ 14.8, 18.9, 20.9, 23.3, 28.4, 33.7, 34.1, 35.6, 43.1, 113.1, 116.4, 116.7, 127.3, 127.6, 128.9, 129.3, 129.6, 131.9, 133.4, 133.7, 134.4, 136.6, 137.1, 137.1, 148.4

MS m/z 495 (M^+), 454, 345, 256 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{45}\text{NSi}$: 495.3332, found 495.3307.

スキーム 26、表 11, 12 に記載した実験

触媒量の塩化銅 (I) を用いる場合は<塩化銅 (I) を用いる **50** のアリル化の操作法の例>に従って 0.3 当量の塩化銅 (I) を用いて行った。また燐酸アリルエステル **79** および酢酸アリルエステル **80** を用いる場合も塩化アリルの代わりにそれらを用いて同様に行った。

スキーム 29-31、表 13-15 に記載した実験

<塩化銅 (I) を用いる **50** のアリル化の操作法の例>に従って 2.0 当量または 0.3 当量の塩化銅 (I) を用いて行った。なおいずれの場合も対応する α -シリルアリルアミン **48** あるいは **41** が数% 副生する。

N-[(*Z*)-1-⁴Butyldiphenylsilyl-2,3-dipropyl-5-methyl-2,5-hexadienyl]aniline **84** (無色油状)

IR (neat) ν 3416, 1600, 1500 cm^{-1}

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 0.56 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 0.82 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 1.05-1.15 (m, 2 H), 1.09 (s, 9 H), 1.15-1.40 (m, 2 H), 1.61 (m, 1 H), 1.77 (s, 3 H), 1.80 (m, 1 H), 1.88-2.08 (m, 2 H), 2.66 (d, $J = 16.2$ Hz, 1 H), 3.36 (d, $J = 16.2$ Hz, 1 H), 3.80 (d, $J = 9.0$ Hz, 1 H), 4.73 (d, $J = 9.0$ Hz, 1 H), 4.74 (br s, 1 H), 4.90 (br s, 1 H), 6.52 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H), 6.59 (t, $J = 7.3$ Hz, 1 H), 7.06 (t, $J = 7.3$ Hz, 2 H), 7.30-7.46 (m, 6 H), 7.61-7.66 (m, 2 H), 7.69-7.74 (m, 2 H)

¹³C NMR (67.8 MHz, CDCl₃) δ 14.8, 15.0, 18.9, 21.4, 23.2, 23.5, 28.4, 34.1, 34.2, 38.9, 43.2, 112.5, 113.1, 116.6, 127.3, 127.6, 128.8, 129.3, 129.5, 131.7, 133.5, 133.8, 136.0, 137.1, 137.2, 143.6, 148.3

MS m/z 509 (M⁺), 455, 359, 270 (bp)

HRMS (EI) calcd for C₃₅H₄₇NSi: 509.3478, found 509.3458.

N-[(*Z*)-5-Bromo-1-⁴butyldiphenylsilyl-2,3-dipropyl-2,5-hexadienyl]aniline **85** (無色油状)

IR (neat) ν 3416, 1630, 1600, 1500 cm^{-1}

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 0.60 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 0.85 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 1.10-1.35 (m, 3 H), 1.10 (s, 9 H), 1.67 (m, 1 H), 1.84-1.97 (m, 2 H), 2.95 (d, $J = 17.1$ Hz, 1 H), 3.70 (d, $J = 17.1$ Hz, 1 H), 3.84 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H), 4.66 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H), 5.53 (br s, 2 H), 6.55 (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 6.61 (t, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 7.08 (dd, $J = 8.2, 7.5$ Hz, 2 H), 7.32-7.47 (m, 6 H), 7.60-7.65 (m, 2 H), 7.69-7.73 (m, 2 H)

¹³C NMR (67.8 MHz, CDCl₃) δ 14.9, 18.9, 21.4, 23.3, 28.5, 34.1, 42.8, 44.0, 113.3, 116.9, 118.3, 127.4, 127.7, 128.9, 129.4, 129.6, 129.8, 131.9, 133.2, 133.5, 137.0, 137.1, 138.2, 148.2

MS m/z 575 (M⁺{⁸¹Br}), 574, 573 (M⁺{⁷⁹Br}), 574, 493, 435, 336, 335, 334, 333 (bp)

HRMS (EI) calcd for C₃₄H₄₄NSi⁸¹Br: 575.2385, found 575.2406.

HRMS (EI) calcd for C₃₄H₄₄NSi⁷⁹Br: 573.2426, found 573.2441.

N-[(*Z*)-1-⁴Butyldiphenylsilyl-2,3-dipropyl-6-methyl-2,5-heptadienyl]aniline **86** (無色油状)

IR (neat) ν 3416, 1600, 1500 cm^{-1}

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 0.54 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 0.86 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 0.90-1.16 (m, 2 H), 1.09 (s, 9 H), 1.23-1.43 (m, 2 H), 1.75-1.94 (m, 2 H), 1.79 (s, 3 H), 2.00 (m, 1 H), 2.76 (dd, $J = 15.5, 6.6$ Hz, 1 H), 3.27 (d, $J = 15.5, 5.6$ Hz, 1 H), 3.82 (br s, 1 H), 4.73 (br s, 1 H), 5.16 (dd, $J = 6.6, 5.6$ Hz, 1 H), 6.50 (d, $J = 7.9$ Hz, 2 H), 6.61 (t, $J = 7.3$ Hz, 1 H), 7.08 (t, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 7.32-7.47 (m, 6 H), 7.63-7.68 (m, 2 H), 7.70-7.75 (m, 2 H)

¹³C NMR (67.8 MHz, CDCl₃) δ 14.8, 14.9, 18.1, 18.9, 21.1, 23.3, 25.9, 28.4, 29.9, 34.0,

34.1, 43.2, 113.2, 116.6, 123.0, 127.3, 127.6, 128.9, 129.3, 129.5, 132.1, 133.2,
133.48, 133.5, 133.8, 137.1, 148.4

MS m/z 523 (M^+), 469, 455, 426, 412, 398, 373, 284, 191 (bp)

HRMS (EI) calcd for $C_{36}H_{49}NSi$: 523.3634, found 523.3641.

N-[(*Z*)-1'-Butyldiphenylsilyl-4,4-dimethyl-2,3-dipropyl-2,5-hexadienyl]aniline **87**

(無色油状)

IR (neat) ν 3418, 1630, 1600, 1504 cm^{-1}

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 0.60 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 0.84 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 1.05-1.30 (m, 2 H), 1.07 (s, 3 H), 1.13 (s, 9 H), 1.21 (s, 3 H), 1.30-1.40 (m, 2 H), 1.67 (m, 2 H), 1.80 (m, 1 H), 1.87-2.03 (m, 2 H), 3.84 (d, $J = 10.0$ Hz, 1 H), 4.99 (d, $J = 10.8$ Hz, 1 H), 5.23 (d, $J = 17.5$ Hz, 1 H), 5.45 (d, $J = 10.0$ Hz, 1 H), 6.32 (dd, $J = 17.5$, 10.8 Hz, 1 H), 6.62-6.67 (m, 3 H), 7.13 (t, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 7.34-7.46 (m, 6 H), 7.72 (d, $J = 6.9$ Hz, 2 H), 7.79 (d, $J = 6.9$ Hz, 2 H)

^{13}C NMR (67.8 MHz, $CDCl_3$) δ 15.1, 15.2, 19.4, 23.2, 23.3, 25.9, 29.2, 30.0, 34.0, 36.3, 44.2, 45.7, 108.4, 113.8, 116.7, 127.2, 127.5, 128.8, 129.1, 129.3, 134.2, 135.1, 135.5, 137.1, 137.4, 138.8, 148.1, 150.8

MS m/z 523 (M^+), 454, 373, 331, 284 (bp)

HRMS (EI) calcd for $C_{36}H_{49}NSi$: 523.3634, found 523.3627.

N-[(*E*)-1'-Butyldiphenylsilyl-2-pentyl-3-phenyl-2,5-hexadienyl]aniline **76c** (無色油状)

IR (neat) ν 3416, 1638, 1600, 1498 cm^{-1}

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 0.46 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H), 0.48-0.90 (m, 6 H), 1.17 (s, 9 H), 1.57 (ddd, $J = 13.2$, 11.9, 4.7 Hz, 1 H), 1.66 (ddd, $J = 13.2$, 11.9, 5.4 Hz, 1 H), 3.18 (dd, $J = 14.9$, 6.9 Hz, 1 H), 3.56 (dd, $J = 14.9$, 6.6 Hz, 1 H), 3.92 (d, $J = 9.1$ Hz, 1 H), 4.94 (d, $J = 9.1$ Hz, 1 H), 4.97 (d, $J = 10.1$ Hz, 1 H), 5.00 (d, $J = 17.0$ Hz, 1 H), 5.65 (dddd, $J = 17.0$, 10.1, 6.9, 6.6 Hz, 1 H), 6.62 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H), 6.67 (t, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 6.92 (d, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 7.11-7.22 (m, 5 H), 7.37-7.48 (m, 6 H), 7.75 (br d, $J = 7.5$ Hz, 4 H)

^{13}C NMR (67.8 MHz, $CDCl_3$) δ 13.6, 19.0, 21.4, 28.4, 28.5, 32.1, 32.2, 39.4, 43.5, 113.2, 116.3, 117.0, 126.0, 127.4, 127.7, 128.8, 129.0, 129.5, 129.7, 133.2, 133.5, 134.5, 135.4, 136.6, 137.1, 142.9, 148.3

MS m/z 557 (M^+), 516, 407, 318, 278

HRMS (EI) calcd for $C_{39}H_{47}NSi$: 557.3477, found 557.3506.

N-[(*E*)-1'-Butyldiphenylsilyl-2-methyl-3-trimethylsilyl-2,5-hexadienyl]aniline **76d** (無色油状)

IR (neat) ν 3416, 1600, 1500 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.05 (s, 9 H), 1.17 (s, 9 H), 1.63 (s, 3 H), 2.68 (dd, $J = 16.4$, 4.5 Hz, 1 H), 3.32 (dd, $J = 16.4$, 5.5 Hz, 1 H), 3.96 (br s, 1 H), 4.90 (br s, 1 H), 5.07 (dd, $J = 17.1$, 1.6 Hz, 1 H), 5.10 (dd, $J = 10.4$, 1.6 Hz, 1 H), 5.82 (dddd, $J = 17.1$, 10.4, 5.5, 4.5 Hz, 1 H), 6.59 (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 6.65 (t, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 7.09 (dd, $J = 8.3$, 7.5 Hz, 2 H), 7.34-7.48 (m, 6 H), 7.65-7.75 (m, 4 H)

^{13}C NMR (67.8 MHz, CDCl_3) δ 1.3, 19.6, 21.5, 29.1, 36.1, 45.3, 114.0, 116.2, 117.6, 127.9, 128.1, 129.3, 129.9, 130.0, 131.4, 133.7, 134.1, 137.4, 137.5, 137.6, 147.8, 148.4

MS m/z 497 (M^+), 457, 456, 347, 258 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{43}\text{NSi}_2$: 497.2934, found 497.2915.

N-[(*E*)-1'-Butyldiphenylsilyl-2-pentyl-3-trimethylsilyl-2,5-hexadienyl]aniline **76e** (無色油状)

IR (neat) ν 3420, 1600, 1500 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.07 (s, 9 H), 0.76 (br s, 3 H), 0.90-1.05 (m, 6 H), 1.14 (s, 9 H), 1.87-2.05 (m, 2 H), 2.72 (dd, $J = 16.6$, 5.5 Hz, 1 H), 3.40 (m, 1 H), 3.94 (d, $J = 8.9$ Hz, 1 H), 4.91 (m, 1 H), 5.13 (m, 1 H), 5.85 (m, 1 H), 6.57 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H), 6.64 (t, $J = 7.3$ Hz, 1 H), 7.10 (t, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 7.33-7.48 (m, 6 H), 7.66-7.73 (m, 4 H)

^{13}C NMR (67.8 MHz, CDCl_3) δ 1.4, 13.9, 19.3, 21.9, 28.7, 30.4, 32.3, 35.7, 36.0, 44.7, 113.0, 115.8, 116.7, 127.3, 127.6, 129.0, 129.3, 129.6, 130.9, 133.2, 133.8, 137.1, 137.2, 137.5, 148.2, 153.1

MS m/z 553 (M^+), 512, 403, 314 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{51}\text{NSi}_2$: 553.3560, found 553.3544.

N-[(*E*)-1'-Butyldiphenylsilyl-2-pentyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)heptyl]aniline **76g** (無色油状)

IR (neat) ν 3418, 1600, 1500 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.64 (t, $J = 6.2$ Hz, 3 H), 0.87-1.13 (m, 5 H), 1.13 (s, 9 H), 1.21 (s, 12 H), 1.28 (m, 1 H), 1.80 (ddd, $J = 12.6$, 12.6, 3.0 Hz, 1 H), 2.24 (ddd, $J = 12.6$, 12.6, 4.9 Hz, 1 H), 3.05 (dd, $J = 15.4$, 6.0 Hz, 1 H), 2.24 (dd, $J = 15.4$, 6.3 Hz, 1 H), 3.87 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H), 4.90 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H), 5.05 (dd, $J = 10.1$, 1.0 Hz, 1 H), 5.14 (dd, $J = 17.1$, 1.0 Hz, 1 H), 5.92 (dddd, $J = 17.1$, 10.1, 6.3, 6.0 Hz, 1 H), 6.50 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H), 6.61 (t, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 7.07 (t, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 7.32-7.47 (m, 6 H), 7.68-7.74 (m, 4 H)

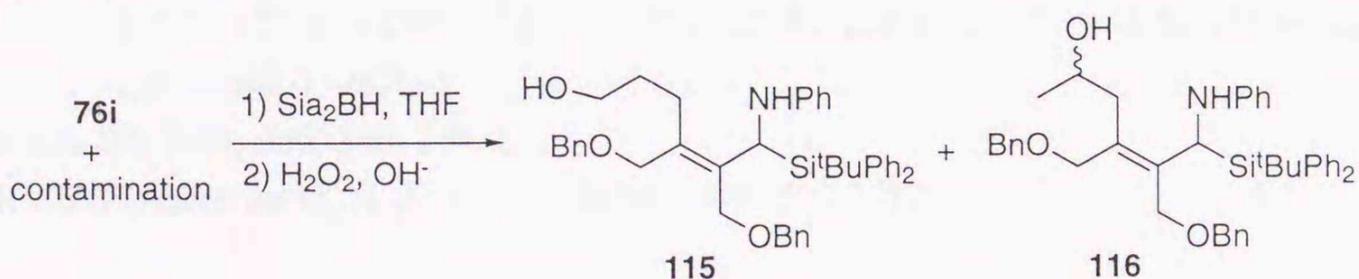
^{13}C NMR (67.8 MHz, CDCl_3) δ 14.4, 19.5, 22.2, 25.3, 28.8, 32.0, 32.7, 35.2, 35.9, 44.5,

83.1, 113.4, 115.7, 117.2, 127.8, 128.1, 129.4, 129.8, 130.0, 133.5, 134.0, 137.6,
137.7, 138.0, 148.9, 154.7

MS m/z 607 (M^+), 606, 566, 565, 502, 456, 428, 367 (bp)

HRMS (EI) calcd for $C_{39}H_{54}NO_2BSi$: 607.4017, found 607.4003.

76i は精製が困難であったためスキーム 41 に示したヒドロホウ素化によりアルコール体 **115** に導いた。



N-[*(E)*-1-(2-Butyldiphenylsilyl)-2,4-dibenzyloxymethyl-5-hydroxy-2-hexenyl]aniline **115**

<塩化銅 (I) を用いる **50** のアリル化の操作法の例>に従って **25c** (101.2 mg, 0.169 mmol) から粗 **76i** の (71.1 mg) と **88** (10.3 mg, 12%) を得た。0 °C にて粗 **76i** の THF 溶液 (2.0 mL) にジシアミルボラン (1.0 M THF 溶液 1 mL, 1.0 mmol) を加え 1.5 時間攪拌した。これに 0 °C にて 2 規定水酸化ナトリウム水溶液 (1.6 mL, 4.8 mmol) と 31% 過酸化水素水 (0.4 mL, 3.7 mmol) を加えさらに数時間攪拌した。反応溶液をエーテルで抽出し、エーテル層を飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムにて乾燥、減圧下濃縮して得られる残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン:酢酸エチル = 5:1/4:1/3:1) にて精製し **115** (41.1 mg, 2 steps 36%) を無色油状物質で、**116** (5.2 mg, 2 steps 5%) を白色固体で得た。**116** は混合物で得られたが 1H NMR 及び LRMS (EI) から水酸基の異性体の混合物であると考えられた。

IR (neat) ν 3412, 1600, 1496 cm^{-1}

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 1.13 (s, 9 H), 1.50-1.70 (m, 3 H), 2.32 (m, 1 H), 2.46 (m, 1 H), 3.57-3.65 (m, 2 H), 3.66 (d, $J = 10.9$ Hz, 1 H), 3.69 (d, $J = 10.9$ Hz, 1 H), 3.92 (br s, 2 H), 3.95 (d, $J = 12.3$ Hz, 1 H), 3.99 (d, $J = 12.3$ Hz, 1 H), 4.07 (m, 1 H), 4.21 (d, $J = 11.9$ Hz, 1 H), 4.24 (d, $J = 11.9$ Hz, 1 H), 4.83 (m, 1 H), 6.51 (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 6.63 (t, $J = 7.3$ Hz, 1 H), 6.85-6.93 (m, 2 H), 7.08 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 7.10-7.43 (m, 14 H), 7.65-7.75 (m, 4H)

^{13}C NMR (67.8 MHz, $CDCl_3$) δ 19.1, 27.1, 28.5, 30.6, 43.2, 63.1, 67.8, 68.3, 71.6, 72.0, 114.0, 117.5, 127.4, 127.5, 127.6, 128.1, 128.2, 128.3, 129.0, 129.3, 129.4, 133.1, 133.8, 134.8, 135.7, 137.0, 137.1, 138.1, 138.5, 148.4

MS m/z 669 (M^+), 561, 546, 504, 430, 322, 91 (bp)

HRMS (EI) calcd for $C_{44}H_{51}NO_3Si$: 669.3638, found 669.3663.

N-[(*E*)-1-Benzyloxymethyl-1-^tbutyldiphenylsilyl-2,3-propadienyl]aniline **88** (無色油状)

IR (neat) ν 3412, 1950, 1600 cm^{-1}

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 1.13 (s, 9 H), 3.56 (ddd, $J = 12.0, 2.6, 2.6$ Hz, 1 H), 3.63 (br d, $J = 12.0$ Hz, 1 H), 3.90 (d, $J = 10.4$ Hz, 1 H), 4.10 (d, $J = 12.0$ Hz, 1 H), 4.22 (d, $J = 12.0$ Hz, 1 H), 4.44 (d, $J = 10.4$ Hz, 1 H), 4.65-4.73 (m, 2 H), 6.65-6.71 (m, 3 H), 7.05-7.15 (m, 4 H), 7.20-7.50 (m, 9 H), 7.66 (d, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 7.72 (d, $J = 7.0$ Hz, 2 H)

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 19.1, 28.6, 41.0, 69.2, 71.6, 77.6, 102.6, 113.8, 117.5, 127.3, 127.5, 127.7, 128.2, 129.0, 129.5, 129.6, 132.5, 133.5, 136.6, 136.8, 138.3, 148.1, 207.9

MS m/z 503 (M^+), 446, 368, 264 (bp)

HRMS (EI) calcd for C₃₄H₃₇NOSi: 503.2644, found 503.2617.

N-[(*E*)-2,3-Di-3'-benzyloxypropyl-1-^tbutyldiphenylsilyl-2,5-hexadienyl]aniline **76j** (無色油状)

IR (neat) ν 3414, 1600, 1498 cm^{-1}

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 1.09 (s, 9 H), 1.20-1.40 (m, 2 H), 1.50-1.70 (m, 2 H), 1.79 (m, 1 H), 1.95-2.10 (m, 2 H), 2.15 (m, 1 H), 2.83 (dd, $J = 15.3, 7.1$ Hz, 1 H), 3.02-3.13 (m, 2 H), 3.33 (t, $J = 6.6$ Hz, 2 H), 3.37 (m, 1 H), 3.95 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H), 4.20 (d, $J = 12.2$ Hz, 1 H), 4.24 (d, $J = 12.2$ Hz, 1 H), 4.40 (s, 2 H), 4.79 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H), 5.10-5.20 (m, 2 H), 5.78 (m, 1 H), 6.51 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H), 6.61 (t, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 7.08 (t, $J = 7.7$ Hz, 2 H), 7.15-7.20 (m, 2 H), 7.22-7.44 (m, 14 H), 7.60-7.65 (m, 2 H), 7.67-7.72 (m, 2 H)

¹³C NMR (67.8 MHz, CDCl₃) δ 18.9, 27.68, 27.75, 28.3, 28.4, 29.8, 35.5, 43.6, 70.5, 70.6, 72.3, 72.7, 113.2, 116.6, 116.8, 127.3, 127.4, 127.5, 127.6, 128.2, 128.3, 129.0, 129.4, 129.6, 131.4, 133.3, 133.5, 134.5, 136.3, 137.1, 138.7, 138.8, 148.4

MS m/z 468 (M^+ -^tBuPh₂Si), 196, 135, 91 (bp)

HRMS (EI) calcd for C₃₂H₃₈NO₂ (M^+ -^tBuPh₂Si): 468.2903, found 468.2899.

表 15 に記載した実験 (塩化アリルを加えずに行った系)

0 °C にて **25c** (48.5 mg, 80.9 μmol) と **47i** (43.6 mg, 0.164 mmol) のエーテル懸濁液 (1.5 mL) に水素化リチウムトリエチルボラン (1.0 M THF 溶液 0.16 mL, 0.16 mmol) を加え室温にて 16 時間攪拌した。この反応溶液を 0 °C にて塩化銅 (I) (12.0 mg, 0.121 mmol) に加えさらに室温にて 19 時間攪拌した。反応溶液を飽和塩化アンモニウム水溶液にあげ、エーテルで抽出した。エーテル層を飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムにて乾燥し減圧下濃縮して得られる残渣を薄層シリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサン:酢酸エチル = 30:1) にて精製し **88** (20.5 mg, 50%) を得た。

第四章の実験

スキーム 34 に記載した実験

N-¹Butyldiphenylsilyl-*N*-[(*Z*)-3-methyl-2-propyl-2-hexenyl]aniline **101a**

-78 °C にて **48b** (47.4 mg, 0.104 mmol) の THF 溶液 (0.95 mL) に BuLi (1.73 M ヘキサン溶液 0.12 mL, 0.208 mmol) を加え 1 時間攪拌した後 0 °C に昇温した。この反応溶液にヨウ化メチル (13 μL, 0.21 mmol) を加え 0 °C にて 30 分攪拌した後飽和塩化アンモニウム水溶液にあげエーテルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムにて乾燥し減圧下濃縮して得られる残渣を薄層シリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサン:酢酸エチル = 20:1) にて精製し **101a** (19.5 mg, 40%) と **102** (9.8 mg, 20%) をそれぞれ無色油状物質で得、原料 **48b** (3.2 mg, 7%) を回収した。

IR (neat) ν 1594, 1488 cm^{-1}

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 0.58 (d, $J = 6.9$ Hz, 3 H), 0.64 (t, $J = 6.8$ Hz, 3 H), 0.80-1.10 (m, 3 H), 0.91 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H), 1.11 (s, 9 H), 1.30-1.40 (m, 2 H), 1.76-1.88 (m, 3 H), 2.58-2.78 (m, 1 H), 6.18 (br s, 1 H), 6.65 (m, 1 H), 6.90-7.00 (m, 4 H), 7.20-7.40 (m, 6 H), 7.60-7.70 (m, 4 H)

¹³C NMR (67.8 MHz, CDCl₃) δ 14.2, 14.6, 16.8, 20.6, 20.9, 22.6, 29.1, 31.5, 32.8, 36.5, 120.0, 122.7, 127.4, 127.9, 129.1, 135.1, 135.2, 136.2, 139.4, 150.6

MS m/z 469 (M⁺), 454, 426, 412, 197, 183, 135 (bp)

HRMS (EI) calcd for C₃₂H₄₃NSi: 469.3165, found 469.3144.

スキーム 34 に記載した実験 (HMPA を加える方法)

-78 °C にて **48b** (20.3 mg, 44.6 μmol) の THF 溶液 (1.7 mL) に BuLi (1.59 M ヘキサン溶液 60 μL, 95.4 μmol) を加え 30 分攪拌した。この反応溶液に -78 °C にて HMPA (0.2 mL) とヨウ化メチル (8 μL, 0.129 mmol) を加え 30 分攪拌した後 0 °C に昇温し飽和塩化アンモニウム水溶液にあげエーテルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムにて乾燥し減圧下濃縮して得られる残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン:酢酸エチル = 30:1) にて精製し **101a** (20.9 mg, quant) を無色油状物質で得た。

スキーム 36 に記載した実験

3-Benzyl-2-propylhexanal **101b** (エナミン **101b** を単離して行う方法)

-78 °C にて **48b** (19.3 mg, 42.4 μmol) の THF 溶液 (1.0 mL) に BuLi (1.60 M ヘキサン溶液 60 μL, 96 μmol) を加え 30 分攪拌した。この反応溶液に -78 °C にて HMPA (50

μL) と臭化ベンジル (15 μL , 0.126 mmol) を加え 30 分攪拌した後 0 °C に昇温し飽和塩化アンモニウム水溶液にあげエーテルで抽出した。有機層を 10% チオ硫酸ナトリウム、飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムにて乾燥し減圧下濃縮して得られる残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 20 : 1) にて精製し **101b** (17.0 mg, 74%) を無色油状物質で得た。

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.57 (d, $J = 7.5$ Hz, 3 H), 0.65-0.85 (m, 2 H), 0.90-1.10 (m, 2 H), 0.93 (t, $J = 7.5$ Hz, 3 H), 1.11 (s, 9 H), 1.35-1.50 (m, 2 H), 1.75-1.90 (m, 2 H), 2.18 (dd, $J = 13.2, 10.5$ Hz, 1 H), 2.32 (dd, $J = 13.2, 4.1$ Hz, 1 H), 2.80-2.90 (m, 1 H), 6.32 (s, 1 H), 6.62-6.66 (m, 2 H), 6.75-6.80 (m, 1 H), 7.10-7.50 (m, 11 H), 7.58-7.66 (m, 4 H)

-78 °C にて **101b** (17.0 mg, 31.2 μmol) の THF 溶液 (1.0 mL) に 10% 塩酸水溶液 (0.2 mL) を加え室温にて数時間攪拌した。反応溶液をエーテルで抽出し、エーテル層を飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムにて乾燥し減圧下濃縮して得られる残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 50 : 1) にて精製し **105b** (4.3 mg, 59%) を無色油状物質で得た。

IR (neat) ν 1722 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.83-0.95 (m, 6 H), 1.15-1.45 (m, 7 H), 1.60-1.80 (m, 1 H), 2.05-2.25 (m, 2 H), 2.52-2.80 (m, 2 H), 7.10-7.31 (m, 5 H), 9.60 (d, $J = 1.6$ Hz, 2/3 H) and 9.64 (d, $J = 2.2$ Hz, 1/3 H)

^{13}C NMR (67.8 MHz, CDCl_3) δ 14.1 and 14.2, 14.3, 20.5 and 20.6, 21.3 and 21.4, 26.5 and 27.4, 32.9 and 33.0, 37.8 and 37.9, 40.3 and 41.1, 53.3 and 53.4, 126.1 and 126.1, 128.3 and 128.4, 129.1 and 129.2, 140.5 and 140.6, 205.6 and 205.7

MS m/z 232 (M^+), 146 (bp), 131, 117, 104, 91

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}$: 232.1827, found 232.1846.

105b (エナミン **101b** を単離せずに行う方法)

-78 °C にて **48b** (44.3 mg, 97.2 μmol) の THF 溶液 (0.7 mL) に BuLi (1.62 M ヘキサン溶液 120 μL , 194 μmol) を加え 30 分攪拌した。この反応溶液に -78 °C にて HMPA (70 μL) と臭化ベンジル (23 μL , 0.194 mmol) を加え 30 分攪拌した後 0 °C に昇温し、これに 10% 塩酸水溶液 (0.2 mL) を加え室温にて数時間攪拌した。これをエーテルで抽出し有機層を飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムにて乾燥し減圧下濃縮して得られる残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : ベンゼン = 10 : 1) にて精製し **105b** (14.9 mg, 66%) を無色油状物質で得た。

スキーム 37-40、表 16, 17 に記載した実験

化合物 **105b** の合成 (エナミン **101b** を単離せずに行う方法) に従った。

3-Allyl-2-propylhexanal **105c** (無色油状)

IR (neat) ν 1724, 1640 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.85-0.95 (m, 6 H), 1.18-1.43 (m, 7 H), 1.62-1.72 (m, 1 H), 1.81-1.91 (m, 1 H), 2.05-2.20 (m, 2 H), 2.27-2.34 (m, 1 H), 5.00-5.07 (m, 2 H), 5.67-5.80 (m, 1 H), 9.60-9.65 (m, 1 H)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 14.2 and 14.2, 14.3 and 14.3, 20.5 and 20.6, 21.3 and 21.3, 27.0 and 27.5, 33.0 and 33.4, 35.5 and 36.0, 38.1 and 38.5, 54.0 and 54.0, 116.9 and 116.9, 136.7 and 136.9, 205.9 and 206.1

MS m/z 182 (M^+), 139, 121, 111, 97, 86, 55 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$: 182.1671, found 182.1667.

2,3-Dipropylhexanal **105d** (無色油状)

IR (neat) ν 1724 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.84-0.96 (m, 9 H), 1.15-1.40 (m, 11H), 1.65 (m, 1 H), 1.75 (m, 1 H), 2.23 (m, 1 H), 9.64 (d, $J = 2.6$ Hz, 1 H)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 14.2, 14.3, 14.3, 20.4, 20.6, 21.3, 27.3, 33.4, 33.7, 38.1, 54.5, 206.3

MS m/z 184 (M^+), 99, 86 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$: 184.1827, found 184.1846.

6-Phenyl-2,3-dipropylhexanal **105e** (無色油状)

IR (neat) ν 1722 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.80-0.95 (m, 6 H), 1.10-1.50 (m, 9 H), 1.50-1.80 (m, 4 H), 2.20-2.30 (m, 1 H), 2.52-2.64 (m, 2 H), 7.20-7.50 (m, 5 H), 9.63 (m, 1 H)

^{13}C NMR (67.8 MHz, CDCl_3) δ 14.2, 20.4 and 20.5, 21.3, 27.3 and 27.4, 29.1 and 29.4, 30.7 and 31.1, 33.3 and 33.6, 36.0 and 36.1, 38.2 and 38.2, 54.4, 125.7, 128.3, 142.3, 206.1 and 206.1

MS m/z 260 (M^+), 217, 199, 174, 141, 131, 117, 104, 91 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}$: 260.2140, found 260.2112.

6-Benzyloxy-2,3-dipropylhexanal **105f** (無色油状)

IR (neat) ν 1722 cm^{-1}

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 0.80-1.00 (m, 6 H), 1.20-1.50 (m, 8 H), 1.50-1.80 (m, 5 H),

2.20-2.32 (m, 1 H), 3.45 (m, 2 H), 4.49 and 4.50 (2 H), 7.25-7.50 (m, 5 H), 9.63 and 9.64 (1 H)

^{13}C NMR (67.8 MHz, CDCl_3) δ 14.2, 20.3 and 20.5, 21.2 and 21.3, 27.3 and 27.4, 27.7 and 27.9, 33.3 and 33.6, 38.1 and 38.1, 54.4 and 54.4, 70.3 and 70.4, 72.9, 127.5, 127.6, 128.3, 138.5, 206.0

MS m/z 290 (M^+), 247, 231, 199, 181, 171, 155, 141, 123, 113, 107, 97, 91 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_2$: 290.2246, found 290.2234.

3-Methyl-2-pentyl-3-phenylpropionaldehyde **108** (無色油状)

IR (neat) ν 2704, 1724, 1602 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.70-1.00 (m, 3 H), 1.00-1.40 (m, 8 H), 1.25 (d, $J = 6.9$ Hz, 3/4x3 H), 1.31 (d, $J = 6.9$ Hz, 1/4x3 H), 2.36-2.52 (m, 1 H), 2.97 (dq, $J = 9.2, 6.9$ Hz, 3/4 H), 6.25 (dq, $J = 9.2, 6.9$ Hz, 1/4 H), 7.08-7.36 (m, 5 H), 9.48 (d, $J = 3.6$ Hz, 1/4 H), 9.59 (d, $J = 4.6$ Hz, 3/4 H)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 14.36 and 14.41, 20.76 and 20.81, 22.8 and 22.9, 27.1 and 27.2, 27.5, 28.3, 40.5, 58.5 and 59.1, 127.1, 128.0, 129.1, 144.4 and 144.5, 205.8 and 205.9

MS m/z 218 (M^+), 147, 133, 117, 105 (bp), 91

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$: 218.1671, found 218.1673.

3-Allyl-2-pentyl-3-phenylpropionaldehyde **109** (無色油状)

IR (neat) ν 2695, 1724 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.80 (t, $J = 7.0$ Hz, 3/5x3 H), 0.86 (t, $J = 6.7$ Hz, 2/5x3 H), 1.10-1.70 (m, 8 H), 2.36-2.60 (m, 3 H), 2.92-3.01 (m, 1 H), 4.90 (br d, $J = 10.1$ Hz, 3/5 H), 4.92 (br d, $J = 17.1$ Hz, 3/5 H), 4.95 (br d, $J = 10.1$ Hz, 2/5 H), 5.00 (dd, $J = 17.2, 1.1$ Hz, 2/5 H), 5.53 (dddd, $J = 17.1, 10.1, 6.9, 6.9$ Hz, 3/5 H), 5.53 (dddd, $J = 17.1, 10.1, 6.9, 6.9$ Hz, 2/5 H), 7.10-7.15 (m, 2 H), 7.18-7.35 (m, 3 H), 9.46 (d, $J = 3.8$ Hz, 2/5 H), 9.62 (d, $J = 4.3$ Hz, 3/5 H)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 13.9 and 14.0, 22.3 and 22.4, 26.7 and 27.0, 27.3, 31.6 and 31.8, 37.2 and 38.7, 45.9 and 46.5, 56.1 and 57.1, 116.8 and 116.9, 126.7, 128.5, 135.8, 141.2 and 141.2, 205.2 and 205.3

MS m/z 244 (M^+), 226, 203, 185, 174, 155, 143, 130, 117, 105, 91 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$: 244.1833, found 244.1827.

3,3-Diallyl-2-propylhexanal **112** (無色油状)

IR (neat) ν 1718, 1638 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.88 (t, $J = 7.5$ Hz, 3 H), 0.90 (t, $J = 7.5$ Hz, 3 H), 1.10 (m, 1 H), 1.23-1.40 (m, 5 H), 1.45 (m, 1 H), 1.73 (m, 1 H), 2.10-2.22 (m, 5 H), 5.07 (br d, $J = 7.1$ Hz, 2 H), 5.08 (br d, $J = 9.7$ Hz, 2 H), 5.81 (m, 2 H), 9.77 (d, $J = 4.4$ Hz, 1 H)

^{13}C NMR (67.8 MHz, CDCl_3) δ 15.1, 15.7, 17.8, 22.6, 27.2, 39.2, 41.4, 41.6, 43.7, 59.6, 119.1, 135.5, 207.7

MS m/z 181 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2 = \text{CCHCH}_2$), 163, 136, 121, 107, 93, 43 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$ ($\text{M}^+ - \text{CH}_2 = \text{CCHCH}_2$): 181.1592, found 181.1582.

6-Benzyloxy-1-deuterio-2,3-dipropylhexanal **105e-D** (無色油状)

IR (neat) ν 2056, 1710 cm^{-1}

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) δ 0.75-1.00 (m, 6 H), 1.20-1.50 (m, 8 H), 1.50-1.80 (m, 5 H), 2.20-2.32 (m, 1 H), 3.45 (m, 2 H), 4.49 and 4.50 (s, 2 H), 7.25-7.50 (m, 5 H)

^{13}C NMR (67.8 MHz, CDCl_3) δ 14.2, 20.4 and 20.5, 21.3 and 21.3, 27.3 and 27.4, 27.7 and 27.9, 33.3 and 33.6, 38.1 and 38.1, 54.2 and 54.3, 70.4, 72.9, 127.5 and 127.6, 128.3, 138.5

MS m/z 291 (M^+), 248, 232, 200, 185, 172, 91 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{DO}_2$: 291.2309, found 291.2305.

4-(3-hydroxyethyl)nonanol benzylether **111**

スキーム 36 (エナミン **101b** を単離せずに行う方法) に従って得た粗 **110** のメタノール溶液 (1 mL) に 0°C にて水素化ホウ素ナトリウム (4.4 mg, 116 μmol) を加え 30 分攪拌した。これを飽和塩化アンモニウム水溶液にあげ酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムにて乾燥し減圧下濃縮して得られる残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル = 5:1) にて精製し **111** (5.8 mg, 2 steps, 36%) を無色油状物質で得た。

IR (neat) ν 3384 cm^{-1}

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.87 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H), 1.17-1.38 (m, 9 H), 1.38-1.66 (m, 6 H), 3.45 (t, $J = 6.6$ Hz, 3 H), 3.65 (t, $J = 6.9$ Hz, 2 H), 4.50 (s, 2 H), 7.20-7.40 (m, 5 H)

^{13}C NMR (67.8 MHz, CDCl_3) δ 14.1, 22.7, 26.2, 26.8, 30.0, 32.2, 33.7, 34.1, 36.9, 61.2, 70.8, 72.8, 127.5, 127.6, 128.3, 138.6

MS m/z 278 (M^+), 169, 151, 125, 107, 91 (bp)

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$: 278.2246, found 278.2243.

引用文献

1. a) Wieberg, E.; Stecher, O.; Andrascheck, H. J.; Kreuzbichler, L.; Staude, E. *Angew. Chem. internat. Edit.* **1963**, *2*, 507-5156. b) Gradysz, J. A. *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 326-332. c) Tilley, T. D. *In the Chemistry Organic Silicon Compounds* Prat 2; Patai, S.; Rappoport, Z., Eds.; John Wiley & Sons, 1989; pp 1415-1477. d) Hey-Hawkins, E. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1661-1717. e) Ishiyama, T.; Matsuda, N.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018-11019.
2. a) Mori, M.; Kaneta, N.; Shibasaki, M. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3486-3493. b) Mori, M.; Kaneta, N.; Shibasaki, M. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464*, 35-40. b) Mori, M.; Kaneta, N.; Isono, N.; Shibasaki, M. *Tetrahedron. Lett.* **1991**, *32*, 6139-6142.
3. a) Isono, N.; Mori, M. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 115-119.
4. Honda, T.; Mori, M. *Tetrahedron. Lett.* **1995**, 1013-1016.
5. a) Cardin, D. J.; Keppie, S. A.; Kingston, B. M.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 1035. b) Kingston, B. M.; Lappert, M. F. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1968**, *4*, 371-373.
6. a) Tilley, T. D. *Organometallics* **1985**, *4*, 1452-1457. b) Campion, B. K.; Falk, J.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2049-2056. c) Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4084-4085. d) Arnold, J.; Engeler, M. P.; Elsner, F. H.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *Organometallics* **1989**, *8*, 2284-2286. e) Elsner, F. H.; Woo, H-G.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 313-314.
7. Takahashi, T.; Hasegawa, M.; Suzuki, N.; Saburi, M.; Rousset, C. J.; Fanwick, P. E.; Negishi, E.-ichi. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8564-8566.
8. Kreutzer, K. A.; Fisher, R. A.; Davis, W. M.; Spaltenstein, E.; Buchwald, S. L. *Organometallics* **1991**, *10*, 4031-4035.
9. a) Procopio, L. J.; Carroll, P. J.; Berry, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1870-1872. b) *Idem.* *Organometallics* **1993**, *12*, 3087-3093.
10. Xue, Z.; Li, L.; Hoyt, L. K.; Diminnie, J. B.; Pollitte, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2169-2170.
11. Campion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *Organometallics* **1993**, *12*, 2584-2590.
12. Ugi, I.; Meyr, R. *Organic Synthesis*; Wiley: New York, 1973, Collect. Vol. 5, pp 1060-1063.
13. Elsner, F. H.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L.; Geib, S. J. *J. Organomet. Chem.* **1988**,

- 358, 169-183. b) Chemistry of η^2 -Acyl, η^2 -Iminoacyl, and Related Functional Groups: Durfee, L. D.; Rothwell, I. P. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1058-1079.
14. Saegusa, T.; Ito, Y.; Kobayashi, S.; Hirota, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2240-2241.
15. Honda, T.; Satoh, S.; Mori, M. *Organometallics* **1995**, 14, 1548-1550.
16. Waymouth, R. M.; Clauser, K. R.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6385-6387.
17. a) Negishi, E.-ichi.; Takahashi, T. *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 124-130. b) Buchwald, S. L.; Nielsen, R. B. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1047-1058.
18. Wolczanski, P. T.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6450-6452.
19. a) Buchwald, S. L.; Wannamaker, M. W.; Watson, B. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 776-777. b) Buchwald, S. L.; Watson, B. T.; Wannamaker, M. W.; Dawan, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4486-4494. c) Grossman, R. B.; Davis, W. M.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2321-2322.
20. Jensen, M.; Livinghouse, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4495-4496.
21. a) Coles, N.; Whitby, R. J.; Blagg, J. *Synlett* **1990**, 271-272. b) Coles, N.; Harris, M. C. J.; Whitby, R. J.; Blagg, J. *Organometallics* **1994**, 13, 190-199. c) *Idem. Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 2431-2434. d) Davis, J. M.; Whitby, R. J.; Jaxa-Chamiec, A. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 5655-5658. e) *Idem. Ibid.* **1994**, 35, 1445-1458. f) *Idem. Synlett* **1994**, 110-112.
22. a) Anderson, M. W.; Hildebrandt, B.; Köster, G.; Hoffmann, R. W. *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1777-1782. b) Deloux, L.; S.-jankun, E.; Cheesman B. V.; Srebnik M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10302-10303.
23. a) Takhashi, T.; Kondakov, D. Y.; Suzuki, N. *Chem. Lett.* 259-262. b) Xi, Z.; Hara, R.; Takahashi, T. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 4444-4448. c) Deloux, L.; Srebnik M. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6871-6873.
24. Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Synth. Org. Chem., Japan* **1988**, 46, 848-860.
25. Uenishi, J.-ichi.; Beau, J.-Marie.; Armstrong, R. W.; Kishi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4756-4758.
26. Miyaura, N.; Satoh, M.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 3745-3748.
27. a) Schwartz, J.; Carr, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3521-3531. b) Schwartz, J.; Loots, M. J.; Kosugi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1333-1340. c) Negischi, E.-ichi.; Van Horn, D. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3168-3170. d) Negischi,

- E.-ichi.; Takahashi, T.; Baba, S.; Van Horn, D. E.; Okukado, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2393-2401. e) Fagan, P. J.; Nugent, W. A.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1880-1889. f) Cole, T. E.; Quintanilla, R.; Rodewald, S. *Organometallics* **1991**, *10*, 3777-3781.
29. a) Venanzi, L. M.; Lehmann, R.; Keil, R.; Lipshutz, B. H. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5857-5860. b) Kasai, K.; Kitora, M.; Suzuki, N.; Takahashi, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 109-110.
30. a) Schwartz, J.; Labinger, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 333-340. b) Lipshutz, B. H.; Keil, R.; Ellsworth, E. L. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7257-7260.
31. Bäckvall, J. E.; Persson, E. S. M.; Bombrun, A. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4126-4130.
32. Brook, A. G. *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 77-84.
33. For a recent review, see. Yamamoto, Y. In *Comprehensive Organic Synthesis*; Trost, B. M., Fleming, I., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1991; Vol. 1, pp 55-79.
34. Okazaki, S.; Sato, Y. *Synthesis* **1990**, 36-38. b) Beak, P.; Kerrick, S. T.; Wu, S.; Chu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3231-3239. c) Sakuragi, A.; Shirai, N.; Sato, Y.; Kurono, Y.; Hatano, K. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 148-153. d) Labrecque, D.; Nwe, K. T.; Chan, T. H. *Organometallics* **1994**, *13*, 332-335. e) Katritzky, A. R.; Hong, Q.; Yang, Z. *Organometallics* **1995**, *14*, 734-737. f) Murai, T.; Oda, T.; Onishi, H.; Kanda, T.; Kato, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2143-2144. g) Tominaga, Y.; Ogata, K.; Kohra, S.; Hojo, M.; Hosomi, A. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5987-5990. h) Ohno, M.; Komatsu, M.; Miyata, H.; Oshiro, Y. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5813-5816
35. Honda, T.; Mori, M. *J. Org. Chem.* in press.



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black

Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

