The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	シリルケテン類とアニオン求核体との反応に関する研究
Author(s)	北垣, 伸治
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3110016
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

シリルケテン類とアニオン求核体との反応に関する研究

1996年

北垣伸治

シリルケテン類とアニオン求核体との反応に関する研究

1996年

北　垣　伸　治

目 次

総論 ---------- 1

各論 ---------- 6

第一章　シリルケテンへのアルコキシスタナン類の付加反応：　β-置換-α-シリルエステル類のone-pot合成とその応用 ---------- 6

第一節　*syn*-β-ヒドロキシ-α-シリルエステルの立体選択的合成とその応用 -- 7

第二節　*syn*-β-アミノ-α-シリルエステルの立体選択的合成とその応用 ----- 12

第二章　シリルケテンへの有機セリウム反応剤の付加反応：　α-シリルケトン類の位置選択的合成 ---------- 15

第三章　シリルケテンとリンイリドとの反応：　シリルアレン類の簡易合成　19

第四章　シリルケテン由来のイノラートアニオンと求電子体との反応：シリルイノールエーテル及び置換シリルケテンの簡易合成 -------- 23

結論 ---------- 28

謝辞 ---------- 29

実験の部 ---------- 30

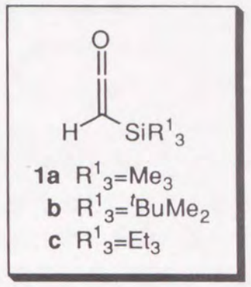
第一章第一節の実験 ---------- 30
第一章第二節の実験 ---------- 36
第二章の実験 ---------- 39
第三章の実験 ---------- 43
第四章の実験 ---------- 46

引用文献 ---------- 51

総 論

ケテンに関する研究は1900年初頭にはじまり、Staudinger以来これまでに多くの有機化学者によってその反応性が明らかにされてきた。[1] その反応は主に環化付加、求核付加、二量化、重合に大別される。ケテン類は、その極めて高い反応活性のためすぐに二量化を起こし、用時調製が必要であるが、種々の方法で調製したケテンを用いる[2+2]環化付加反応は合成化学的に有用で、これまでに活発な研究がなされてきた。一方、ケテンへの求核付加反応は、種々の求核体のアシル化反応としての利用が考えられるが、一般により簡便な方法が存在するため、さほど有用性は認められていない。

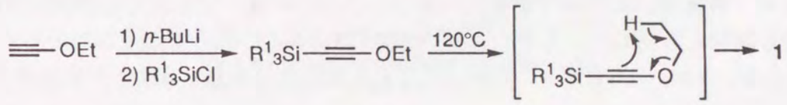
一方、シリルケテン類(**1**)は、1965年にトリメチルシリルケテン(**1 a**)が初めて合成されて以来、[2a),*] ケテン自身に比べ、極めて安定で取り扱い易く、長期保存も可能で単量体の液体として存在することから注目を集めるようになった。特に**1 a**はシリルケテンの中でも最も詳しく研究されており、これまでに**1 a**の安定性について、[3] あるいは**1 a**を用いる環化付加反応[4] や求核付加反応等[5] に関する研究が活発に行われてきた。例えば環化付加反応では、**1 a**は、単純なオレフィンやジエンとは反応しないが、アルコキシ基が複数置換したような電子豊富なアルケンとは[2+2]環化付加反応を起こしてシクロブタノンを与える。[4a, d)] また、アルデヒドやケトンと反応してβ-ラクトンを与え、[4b, c, e, h, k-m)] これらの化合物は容易にα, β-不飽和カルボン酸に変換できる。[4c, k)] 最近では、アルデヒドとの反応による環化付加体及び不飽和カルボン酸の立体選択的合成や、[4h, l)] イミン、[4f, g)] エナミンとの反応、[4j)] 電子豊富な1, 3-ジエンとの[4+2]環化付加反応等が報告されており、[4i)] 現在も精力的に研究が続けられている。一方、求核付加反応では、嵩高いアミンやアルコールと三フッ化ホウ素エーテル錯体存在下、容易に反応してα-シリル酢酸アミドやエステルを与えるほか、[5b, d)] シアノトリメチルシランや[5g)] *O*-シリルケテンアセタールとの反応[5h)] 等が知られている。

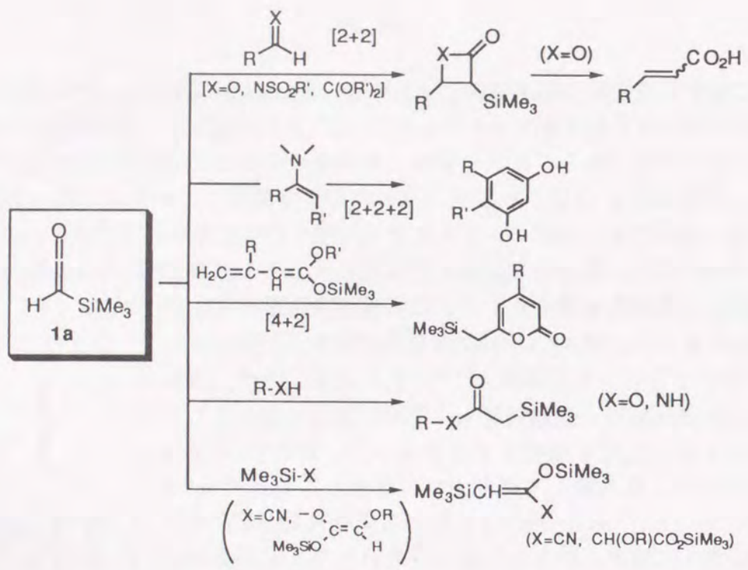


このような背景下、著者らの研究室では、**1**の取り扱い易さとシリル基の特性を活かせる新規な合成反応の開発に着手し、これまでに種々のシリル基を有するシリルケテン(**1 a-c**)を触媒量のハロゲン化亜鉛存在下、アルコールと付加させる方法で、カルボニル

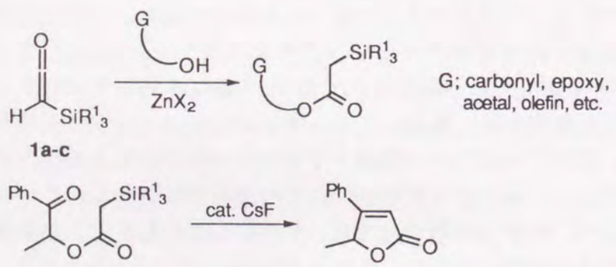
---

* トリメチルシリルケテン(**1 a**)[2a,c,e-h)] 以外に、既にジエチルメチルシリル、[2c)] トリエチルシリル(**1 c**)、[2b,c)] *tert*-ブチルジメチルシリル(**1 b**)、[2e,h)] *tert*-ブチルジフェニルシリル、[2h)] ジメチルフェニルシリル、[2c,d)] メチルジフェニルシリル基[2d)] を有するトリアルキルシリルケテンが合成されている。著者らの研究室では、**1 a**の合成法の一つとして知られているシリルエトキシアセチレンの熱分解法[2a,b,d)] を用いて、**1 b,c**の合成を行った。[6)]



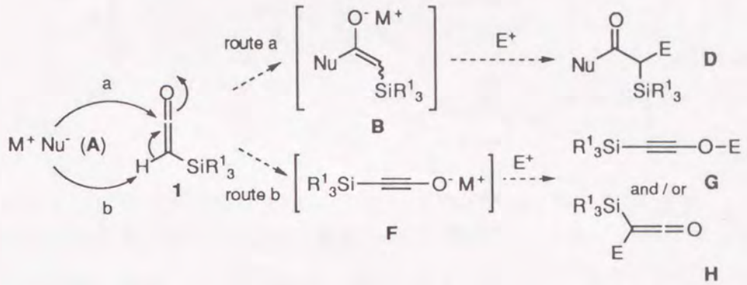


基、エポキシ基等、種々の活性官能基を分子内に有するα-シリルエステルの一般合成法を確立し、その生成物の分子内のシリル基を利用した閉環反応を見出している。[6]



このようにシリルケテン(**1**)は、含ケイ素C2-シントンとして有効に利用されているが、それらの反応はいずれも中性、もしくは弱酸性条件下で行われている。著者は、**1**にアニオン求核体を反応させれば、C2-シントンとしての利用が更に拡張できると考えた。すなわち、アニオン求核体(**A**)が**1**のカルボニル部を選択的に攻撃すれば、エノラートアニオン(**B**)を与え(route a)、それは更に求電子体と反応させることができ、one-potで**1**と求核体、求電子体の三成分連結反応が可能となる。また、**A**が**1**のβ-水素を選択的に引き抜けば、イノラートアニオン(**F**)を与え(route b)、**F**はOとCで求電子体と反応する可能性がある。著者は、このような考えに基づく、シリル基を含む反応活性化合物**D,G,H**の合成法の開発を計画した。しかし、これまでに**1**と**A**との反応で知られていると言えば、Rathkeらが、**1a**に-100℃で*n*-ブチルリチウムを反応させると、**B**は全く生成せず**F**のみが

選択的に生成し、* これをトリメチルシリルクロリドと反応させるとビスシリルケテン(**H**; E=Me_3Si)が選択的に得られることを報告しているのみである。[8] よって、本方法論の開発には、いかにしてroute a及びroute bの反応を選択的に起こすか、また生成した**B**及び**F**の反応をいかに制御するかが問題となる。



著者はケイ素上の置換基が異なる種々のシリルケテン(**1**)を用い、酸素及び炭素アニオン求核体との反応を検討した結果、カウンターカチオンの選択、すなわち、アニオン求核体の硬さの調整によって**1**の反応部位が制御できることを見出し、カルボニル部への攻撃(route a)が選択的に進行する、以下の(i) - (iii)の反応の開発に成功した。更に、β-水素の引き抜き(route b)によって生成するイノラートアニオン(**F**)と種々の求電子体との反応を詳細に検討して、(iv)に示す反応が選択的に進行することを明らかにした。

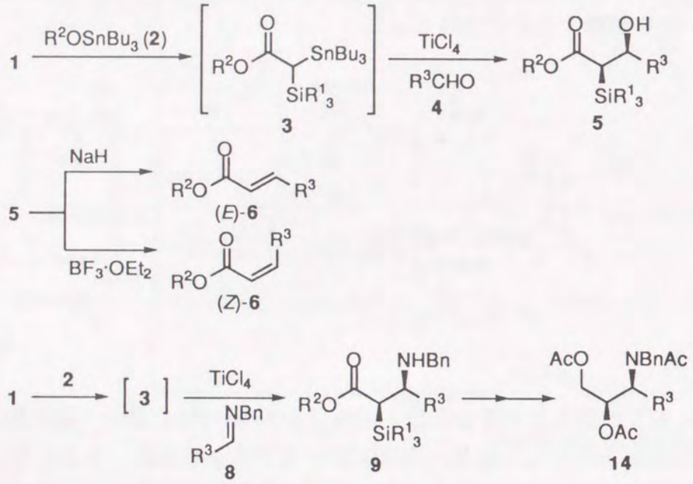
(i)　酸素求核体としてアルコキシスタナン(**2**)を用いると、定量的にカルボニル部に付加してα-シリル-α-スタニルエステル(**3**)を与えることがわかった。更に**3**は四塩化チタン存在下、アルデヒド(**4**)とReformatsky型の反応を起こし、one-potでβ-ヒドロキシ-α- シリルエステル(**5**)を収率良く、*syn*-選択的に与えることを見出した。また**5**から、シリル基の特性を活かしたPetersonオレフィン化反応により、(*E*)-及び(*Z*)-α,β-不飽和エステル[(*E*)-, (*Z*)-**6**]をいずれも立体選択的につくり分けることができた（第一章第一節）。更にこのone-pot反応は、イミン(**8**)との反応にも拡張でき、アルデヒドの場合と同様の方法でβ-アミノ-α-シリルエステル(**9**)が収率良く、*syn*-特異的に得られた。**9**のシリル基の利用の一つとして、玉尾-Flemingの方法に従い、シリル基の立体化学を保持したまま

---

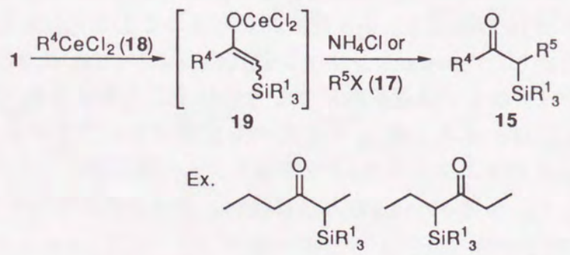
* ケテンのプロトンの酸性度が高いことは、ケテンを弱塩基存在下、銀、あるいは銅塩と反応させると金属ケテニドが生成することから立証されている。[7] 一方、Tidwellらは、ケテンの構造や安定性における置換基効果の研究において、ケテンの実効電荷を計算し、無置換ケテンとH_3Si置換ケテンではほぼ同じ値を算出している(Fig. 1)。[3b] よって、Rathkeらの結果以外に、このことからもトリアルキルシリルケテン(**1**)のβ-水素が、ケテンと同様の高い酸性度を有していることが予測される。

Fig. 1. Net Atomic Charges on Ketene and Silylketene from Mulliken population analysis (6-31G*//6-31G*)

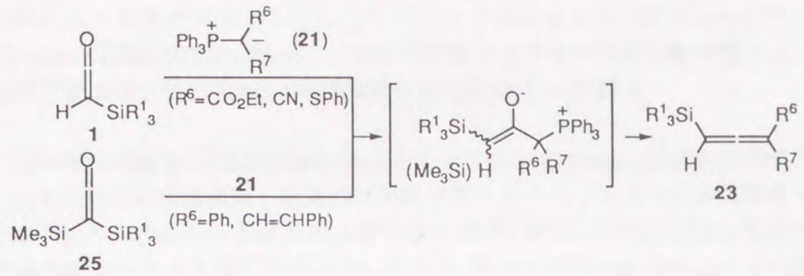
水酸基へと変換し、*syn*-アミノジオール誘導体(**14**)を収率良く合成できた（第一章第二節）。



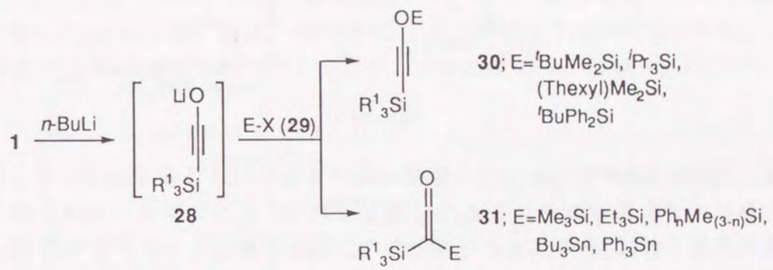
(ii)　炭素求核体として有機金属試薬との反応を検討したところ、有機セリウム反応剤(**18**)が**1**のカルボニル部に選択的に付加することを見出した。更に、生成したセリウムエノラート(**19**)をアルキルハライド(**17**)で捕捉することにより、内部ケトンのα-シリル体(**15**)を、容易に位置選択的に合成することができた（第二章）。



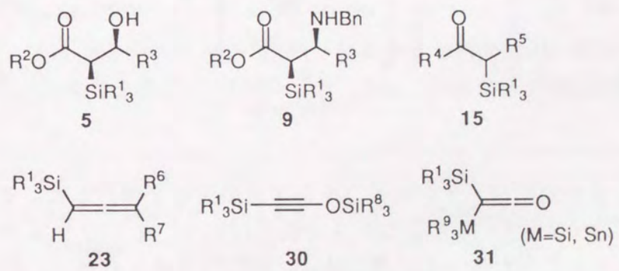
(iii)　ヘテロ原子によって安定化されたカルバニオンであるリンイリド(**21**)との反応を検討したところ、安定化イリドを用いると、ケテンのカルボニル部でWittig反応が容易に進行し、シリルアレン(**23**)が収率良く合成できることを見出した。しかし、フェニル基及びシンナミル基のついたイリドとの反応は、**1**のβ–水素の引き抜きが競争するためか**23**の生成は低収率であったが、**1**の代わりに、**1**のβ–水素を一時的にシリル基でマスクした二置換シリルケテン(**25**)を用いることで、首尾良くWittig反応が進行し、かつ反応途中でマスクしたシリル基が切れ、一挙に目的の**23**が合成できることを見出した（第三章）。



(iv)　**1**と*n*-ブチルリチウムとの反応で生じるイノラートアニオン(**28**)と、種々の求電子体(**29**)との反応を検討した結果、嵩高いトリアルキルシリルクロリドではOで反応したシリルイノールエーテル(**30**)が、嵩の低いあるいはソフトなシリルクロリド及びスタニルクロリドでは置換シリルケテン(**31**)が、各々選択的に生じることがわかった。更に、トリメチルシリルクロリドとの反応を詳細に検討した結果、まず最初に**30**が生成し、これは反応液中ですぐにシリル基がOからCに異性化を起こして**31**のみを生成することがわかった（第四章）。



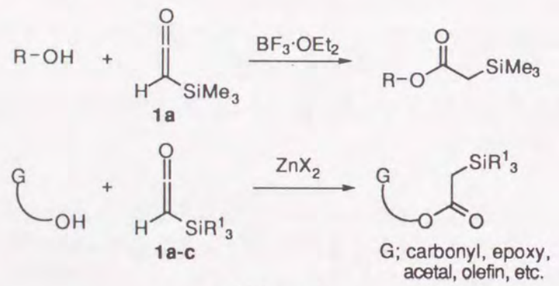
以上、(i)-(iv)の反応により、シリルケテン(**1**)から有用な含ケイ素合成素子(**5,9,15,23,30,31**)の簡便な合成法を確立することができた。



各 論

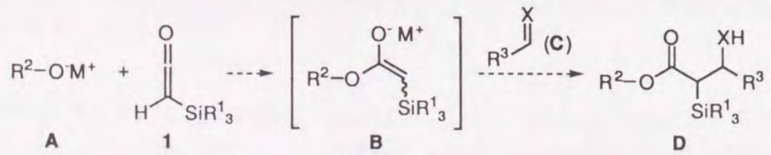
第一章　シリルケテンへのアルコキシスタナン類の付加反応：β-置換-α-シリルエステル類のone-pot合成とその応用[9,10]

α-シリルエステルは、Petersonオレフィン化(silyl-Wittig)反応[11]やフッ素アニオン触媒アルドール型反応[12]のような、シリル基を利用した炭素ー炭素結合形成反応をはじめ、数多くの有用な反応に利用できる。[13] この化合物は主として、エステルエノラートのシリル化等によって合成されているが、[14] 一方で、ルイス酸存在下シリルケテン(**1**)にアルコールを付加反応させることで、嵩高いアルコール由来のα-シリル酢酸エステルの合成や、[5b] 分子内に種々の官能基を有するα-シリル酢酸エステルの合成[6] が簡便に行えることが知られている(Scheme 1)。



Scheme 1

著者は、このような**1**からα-シリル酢酸エステルを合成する反応において、アルコールの代わりにメタルアルコキシド(**A**)を付加させれば、エステルエノラート(**B**)が生じるため、更に求電子体(**C**)との反応が可能となり、種々のα-シリルエステル(**D**)の一般的なone-pot合成法になると考えた。例えば、求電子体としてアルデヒドやイミンが反応すれば、β位に官能基を有するα-シリルエステルが合成できるものと考えた(Scheme 2)。



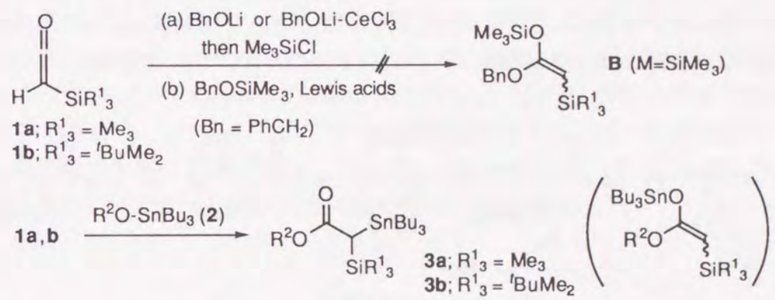
Scheme 2

まず初めに、**1**と種々のメタルアルコキシドとの反応を検討した。その結果、アルコキシスタナン(**2**)が定量的に**1**のカルボニル部に付加し、α-シリル-α-スタニル酢酸エステル(**3**)を与えることがわかった。更に**3**は、四塩化チタン存在下、種々のアルデヒド(**4**)とReformatsky型反応を起こし、β-ヒドロキシ-α-シリルエステル(**5**)を高い*syn*-選択性

で与えた。また、この方法論はアルドイミン(**8**)との反応にも拡張でき、*syn*-β-アミノ-α-シリルエステル(**9**)が立体特異的に得られることがわかった。得られた**5**や**9**は、(*E*)-及び(*Z*)-α, β-不飽和エステル[(*E*)-, (*Z*)-**6**]や*syn*-アミノジオール(**14**)へそれぞれ立体選択的に変換することができ、それらの有用性を実証した。

第一節　syn-β-ヒドロキシ-α-シリルエステルの立体選択的合成とその応用

著者はまず、シリルケテン(**1**)へのメタルアルコキシドあるいはシリルエーテルの求核付加反応を検討した。すなわち、(a)　**1a**または**1b**を-78°Cでゆっくりと$PhCH_2OLi$ (または$PhCH_2OLi$ - $CeCl_3$)のTHF溶液に加え、その反応液をトリメチルシリルクロリドで処理した。(b)　**1a**または**1b**と$PhCH_2OSiMe_3$を塩化メチレンまたはアセトニトリル中、種々のルイス酸存在下で反応させた。しかしこれらの方法では、目的とする*O*-シリルケテンアセタール(**B**)を得ることはできず、複雑な混合物を生じた。更に、これらの反応液にシクロヘキサノンを加えても、望みの付加体を得ることはできなかった。一方、**1a**または**1b**の塩化メチレン溶液に-30°Cで1.1当量のアルコキシスタナン(**2**; R^2=Et)を加え、2時間撹拌すると、無触媒で付加反応が進行し、いずれもほとんど定量的にα-シリル-α-スタニル酢酸エステル(**3a, b**)を生じることがわかった。**3a, b**の構造は、IR、^{1}H-NMR、^{13}C-NMRデータによりエステル型であり、ケテンアセタール型としては全く存在しないことがわかった(Scheme 3)。更に、-30°Cで塩化メチレン-d_2中で同じ反応を行い、その反応液を同温で^{1}H-NMR測定を行ってもやはりエステル型のみが観測された。*



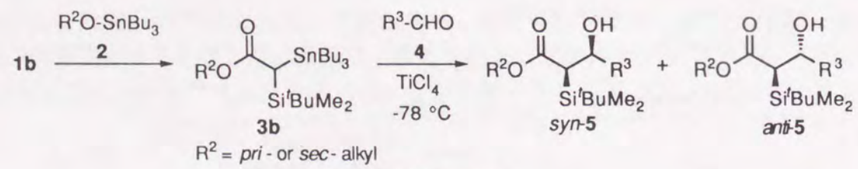
Scheme 3

以上のように、アルコキシスタナン(**2**)がシリルケテン(**1**)のカルボニル部に選択的に付加し、エステル(**3**)を与えることがわかった。**3**は、エステルのα位炭素上にシリル基

* 本法と同様にしてシリルケテンとアルコキシスタナンから無溶媒もしくはペンタン中でα-トリメチルシリルまたはα-トリエチルシリル-α-スタニルエステルを合成した例が報告されている。[5a] また、別法として、α-トリメチルシリル酢酸*tert*-ブチルのリチウムエノラートのスタニル化による**3a**(R^2=tBu)の合成が報告されている。[15] 著者は、低温から室温までの範囲で、それらがエステル型として存在していることを初めて明らかにした。

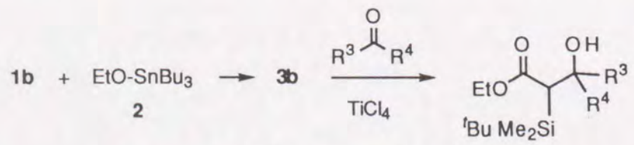
とスタニル基が結合しているが、スタニル基の方がより活性であり、それを選択的に利用することにより求電子体との反応が期待できる。著者は、種々のルイス酸存在下、**3b**とアルデヒド(**4**)との反応を検討し、四塩化チタン存在下で首尾良く、選択的に炭素－スズ結合が開裂してReformatsky型の反応が進行することを見出した。すなわち、**3b**の塩化メチレン溶液に-78°Cでベンズアルデヒド(**4**; R^3=Ph)と0.5当量の四塩化チタンを加え、1時間同温で撹拌すると、対応するβ-ヒドロキシ-α-シリルエステル(**5a**)が*syn* : *anti*=80 : 20の比で収率66%で得られた。四塩化スズ、トリメチルシリルトリフラート、三フッ化ホウ素エーテル錯体、塩化亜鉛等の他のルイス酸では反応が遅く、原料回収とともに複雑な混合物が得られた。ルイス酸を加えない条件では、60°Cで10時間撹拌しても反応は全く進行しなかった。尚、トリメチルシリルケテン(**1a**)から得た**3a**を用いた場合、反応が複雑になり、付加体(**5**)の収率は低く、付加体から更にシラノールが脱離した(*E*)-桂皮酸エステルが副生した。

更に、この二段階反応は、中間のエステル(**3**)を単離することなく、one-potでより簡便に行うことができた(Scheme 4)。例えば、**1b**と**2**(R^2=Et)を-30°Cで2時間反応させた後、-78°Cに冷却して**4**(R^3=Ph)と四塩化チタンを加えて1時間反応させることにより、**5a**が*syn* : *anti*=77 : 23の比で収率78%で得られた。この方法で、三成分、すなわちケテン(**1b**)、一級あるいは二級のアルコキシスタナン(**2**)、及び芳香族あるいは脂肪族のアルデヒド(**4**)をカップリングさせると、対応するβ-ヒドロキシ-α-シリルエステル(**5**)がいずれも収率良く得られた(Table 1)。* 生成物(**5**)はすべて*syn*-選択的に得られ、選択性はR^2が嵩高いほど高く、特にネオペンチルや二級アルキル基の場合は*syn*-体のみが生じた(Entries 5, 8, 10 - 14)。尚、R^2が嵩高くて**1b**との反応が遅い場合は、0.01当量のヨウ化亜鉛を加えることによって反応が首尾良く進行した(Entries 4-14)。**5**の立体配置は、その^{1}H-NMRデータより決定し[*syn*-**5**のα-Hとβ-Hのビシナルプロトンのカップリング定数(5.6 - 9.9 Hz)は、



Scheme 4

* 本法は、ケトンとの反応にも適用できる。**1b**、**2**(R^2=Et)及びシクロヘキサノンあるいは4-フェニルブタン-2-オンのカップリング反応は、対応する付加体をそれぞれ95, 83%(ジアステレオ比、53 : 47)の収率で与えた。



R^3, R^4 = $(CH_2)_5$; R^3 = $(CH_2)_2$Ph, R^4 = Me

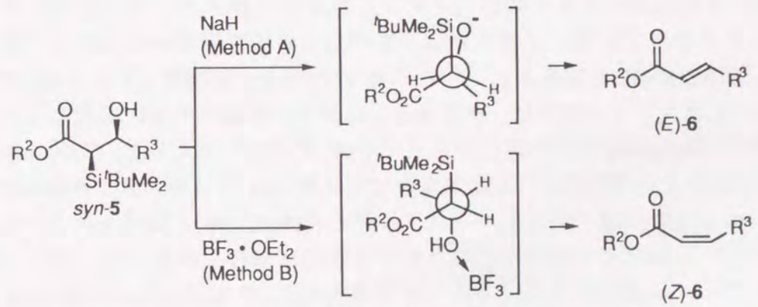
anti-**5**のそれら(2.3 - 3.3 Hz)より大きく、この結果は類似の化合物の結果[16]とよく一致している]、更に、次に示す**5**の変換反応からもよく支持される。

Table 1 Preparation of β-Hydroxy-α-(*tert*-butyldimethylsilyl) Esters **5**

Entry	R^2	R^3	% Yield of **5**[a] (*syn* : *anti*)[b]	
1	Et	Ph	**5a**	78 (77 : 23)
2	Et	$(CH_2)_2$Ph	**5b**	54 (91 : 9)
3	Me	Ph	**5c**	68 (76 : 24)
4	$CH_2{}^tBu$	Ph	**5d**[c]	77 (89 : 11)
5	$CH_2{}^tBu$	^{i}Pr	**5e**[c]	58 (≥98 : 2)
6	^{i}Pr	Ph	**5f**[c]	89 (85 : 15)
7	^{i}Pr	$(CH_2)_2$Ph	**5g**[c]	56 (91 : 9)
8	$CHEt_2$	Ph	**5h**[c]	59 (≥98 : 2)
9	*c*-C_5H_9	Ph	**5i**[c]	68 (89 : 11)
10	*c*-C_6H_{11}	Ph	**5j**[c]	60 (≥98 : 2)
11	*c*-C_6H_{11}	$(CH_2)_2$Ph	**5k**[c]	42 (≥98 : 2)
12	*c*-C_6H_{11}	$(CH_2)_3$Me	**5l**[c]	74 (≥98 : 2)
13	*c*-C_6H_{11}	^{t}Bu	**5m**[c]	84 (≥98 : 2)
14	*c*-C_6H_{11}	^{i}Pr	**5n**[c]	41 (≥98 : 2)

[a] Isolated yields based on **4**. [b] The ratios determined by 250 MHz ^{1}H-NMR analysis. [c] ZnI_2 (ca. 0.01 equiv.) was added for the reaction of **1** and **2**.

本法を用いて合成できた*syn*-**5**の有用性を示す例として、シリル基の特性を利用したPeterson反応による(*E*)-及び(*Z*)-α, β-不飽和エステル(**6**)の立体選択的な合成が挙げられる(Scheme 5)。すなわち、*syn*-**5j**を室温にてTHF中、1当量の水素化ナトリウム存在下1.5時間撹拌すると(Method A)、シラノールが選択的に*syn*-脱離して(*E*)-**6j**のみが収率95%で得られた。一方、*syn*-**5j**を塩化メチレン中、-20°Cで1.1当量の三フッ化ホウ素エーテル錯体存在下4時間撹拌すると(Method B)、*anti*-脱離して(*Z*)-**6j**が*E* : *Z*=2 : 98の比で収率97%で得られた[この反応は、0°Cから室温で行うと選択性は低下した(*E* : *Z*=3 : 7)ため、低温で行うことが重要である]。同様にして、種々の*syn*-**5**からMethod Aにより(*E*)-**6**が、Method Bにより(*Z*)-**6**がそれぞれ高収率、高選択性で得られた(Table 2)。



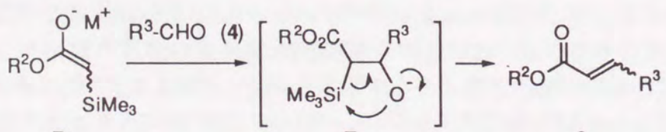
Scheme 5

Table 2 Conversion of β-Hydroxy-α-silyl Esters **5** to (*E*)- and (*Z*)-α,β-Unsaturated Esters **6**.[a]

Entry	5	R^2	R^3		% Yield of 6 (*E* : *Z*) Method A	Method B
1	**5c**	Me	Ph	**6c**	95 (>99 : 1)	99 (3 : 97)
2	**5d**	$CH_2{}^tBu$	Ph	**6d**	87 (>99 : 1)	98 (7 : 93)
3	**5h**	$CHEt_2$	Ph	**6h**		98 (2 : 98)
4	**5j**	$c\text{-}C_5H_9$	Ph	**6j**	95 (>99 : 1)	97 (2 : 98)
5	**5k**	$c\text{-}C_6H_{11}$	$(CH_2)_2Ph$	**6k**		99 (4 : 96)
6	**5n**	$c\text{-}C_6H_{11}$	^iPr	**6n**		82 (4 : 96)

[a] Reactions were carried out using pure *syn*-**5**. Method A: NaH (1.0 eq), THF, room temperature; Method B: $BF_3{\cdot}OEt_2$ (1.1 eq), CH_2Cl_2, -20 °C.

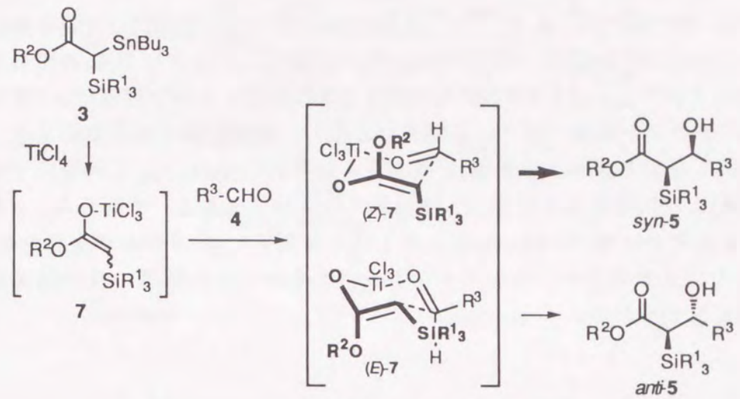
一般に、シリル酢酸エステルエノラート(**B**)とアルデヒド(**4**)との縮合反応は、付加体(**E**)からのシラノールの脱離が一挙に起こるため、簡便な不飽和エステル(**6**)の合成法として知られているが(Scheme 6)、この方法では基質や反応条件によって、しばしば(*E*)-及び(*Z*)-**6**の混合物として得られる。[17] より安定な(*E*)-**6**の選択的な合成法は幾つか報告されているものの、[18] (*Z*)-**6**を選択的に合成する方法はほとんどない。[19] 本法は、**1**, **2**及び**4**の三成分を連結してone-potで簡便に*syn*-**5**が合成できることから、この一連の方法は、(*E*)-**6**だけでなく、(*Z*)-**6**の優れた合成方法でもあると考えている。



Scheme 6

この立体選択的なReformatsky型反応の反応機構は、以下のように考えている。β-スタニルエステルの四塩化チタン存在下でのスズ－チタン交換反応や、[20] 他の金属のエステルエノラートからの*O*-チタニウムケテンアセタールの調製[21] と同様、α-シリル-α-スタニル酢酸エステル(**3b**)はまず四塩化チタンと反応して*O*-チタニウムケテンアセタール(**7**)を生じると考えている。このことは、次の三つの実験結果からもよく支持される。すなわち、i) **3b**(R^2=Et)を塩化メチレン中、-78°Cで1当量の四塩化チタンと10分間撹拌後、薄層クロマトグラフィーでチェックすると、α-シリル酢酸エチルに変化していた。ii) この10分間撹拌後の反応液にベンズアルデヒド(**4**; R^3=Ph)を加えると、Table 1に示した結果と同様の収率及び選択性で、対応するβ-ヒドロキシ-α-シリルエステル(**5a**)が生じた。一方、iii) α-シリル酢酸エチルをベンズアルデヒド(**4**; R^3=Ph)と塩化メチレン中、四塩化チタン存在下、-78°Cから室温で撹拌させても反応は進行しなかった。更に、**3b**のR^2が嵩高いほど**5**の*syn*-選択性が高くなるという事実から、**7**は立体的に有利な(*Z*)-体として主に存在し、(*Z*)-**7**が**4**とチタンを介した環状遷移状態を経て*syn*-**5**を与えたと考えている(Scheme 7には(*Z*)-及び(*E*)-**7**それぞれと**4**との反応における最も可能性の高い遷移状態

を示した)。

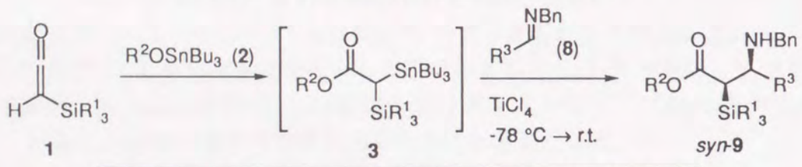


Scheme 7

第二節　*syn*-β-アミノ-α-シリルエステルの立体選択的合成とその応用

著者は第一節で述べた、**1**, アニオン求核体(**A**)及び求電子体(**C**)の三成分連結反応による置換シリルエステル(**D**)の合成研究の拡張を目指し、アルデヒド(**4**)の代わりにイミン(**8**)との反応を検討した。**1**と**2**とから調製した**3**の塩化メチレン溶液に、-78°Cで**8**と1当量の四塩化チタンを加え、徐々に室温まで昇温し、終夜撹拌することにより、対応する*syn*-β-アミノ-α-シリルエステル(**9**)が収率良く得られた(Table 3)。この反応では、先のアルデヒド(**4**)との反応の場合に比べて注目すべき点が二つある。すなわち、i) 最も単純なアルコキシスタナン(**2**; R^2=Me, Et)からでも立体特異的に*syn*-**9**のみが生じたこと、ii)**1b**以外の**1a**やジメチルフェニルシリルケテン(**1d**)を用いても同等の良い結果を与えたこと(Entries 1, 5, 6)である。

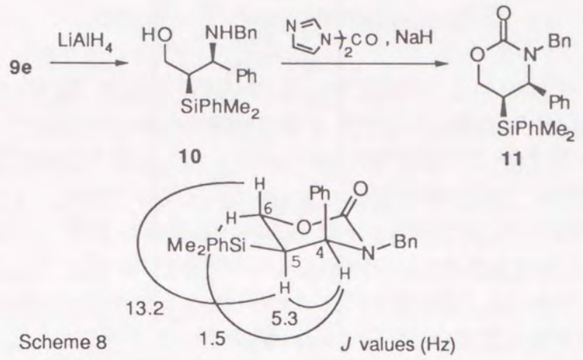
Table 3　Preparation of β-Amino-α-silyl Esters **9**



Entry	**1**; R^1_3	R^2	R^3	% Yield of **9**[a] (*syn* : *anti*)[b]	
1	**1a** Me_3	Me	Ph	**9a**	84 (≥98 : 2)
2	**1b** ^{t}BuMe$_2$	Me	Ph	**9b**	81 (≥98 : 2)
3	**1b** ^{t}BuMe$_2$	Me	^{i}Pr	**9c**	67 (≥98 : 2)
4	**1b** ^{t}BuMe$_2$	Et	Ph	**9d**	85 (≥98 : 2)
5	**1d** PhMe$_2$	Me	Ph	**9e**	94 (≥98 : 2)
6	**1d** PhMe$_2$	Et	^{i}Pr	**9f**	64 (≥98 : 2)

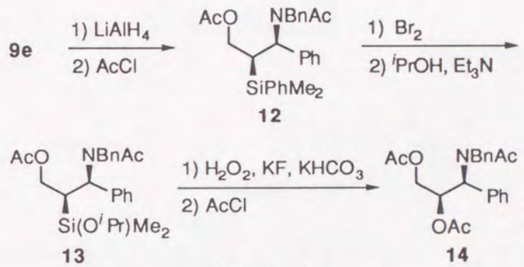
[a] Isolated yields based on **8**. [b] The ratios determined by 250 MHz ^{1}H-NMR analysis.

9の立体配置については、**9e**を水素化リチウムアルミニウムで還元して**10**に変換後、*N, N'*-カルボニルジイミダゾールと反応させて環状カルバメート(**11**)へと誘導し、その^{1}H-NMRデータを解析することにより決定した。すなわち、i) 4-Hと5-Hの間のカップリング定数が小さく(5.3 Hz)、5-Hと6-axHの間のカップリング定数が大きいこと(13.2 Hz)、ii) 4-Hと6-eqHの間に遠隔位カップリング(1.5 Hz)が観測されたことから、**11**はシリル基とフェニル基が*cis*-配置であるイス形配座をとっていることがわかり(Scheme 8)、これにより**9e**が*syn*-体であることを立証した。他の**9**については、**9e**と同様、いずれもα-Hとβ-Hの間のカップリング定数が10.0 - 11.6 Hzの範囲内であることから、すべて*syn*-体であると決定した。



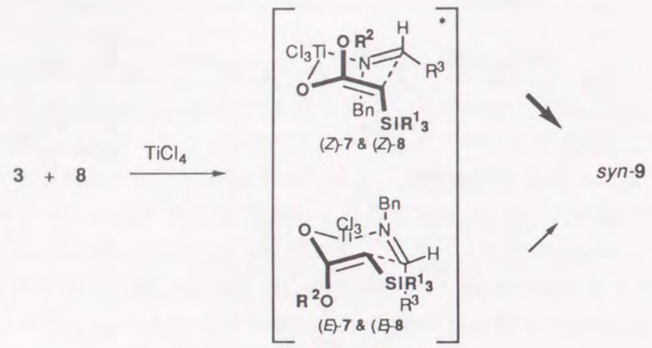
Scheme 8

本法によって立体特異的に得られた*syn*-**9**は、シリル基を利用して立体特異的に*syn*-アミノジオール[22]へ変換することができた。すなわち、玉尾-Flemingらのケイ素ー炭素結合の酸化的開裂反応[23]を**10**に適用したところ、シリル基の立体化学を保持したまま水酸基へと変換し、*syn*-アミノジオールをトリアセタート体(**14**)として、**9e**から通算収率54%で得ることができた(Scheme 9)。



Scheme 9

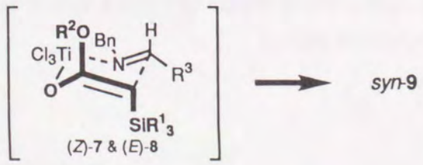
イミンとのReformatsky型反応の反応機構は、以下のように考えている。イミンは、置換基R^3がそれ程大きくない場合に、(*E*)-体と(*Z*)-体の間に速い平衡が存在する。[24] 従って、先のアルデヒド(**4**)の場合と同様、大部分は選択的に生じた(*Z*)-**7**が、より反応性の高い(*Z*)-**8**と反応し、環状遷移状態を経て、*syn*-**9**を与えたと考えられる。R^2が小さい場合に、(*E*)-**7**が若干生じたとしても、(*E*)-**8**と反応して*syn*-**9**を与えるために、*syn*-体が特異的に得られたと考えている(Scheme 10)。



Scheme 10

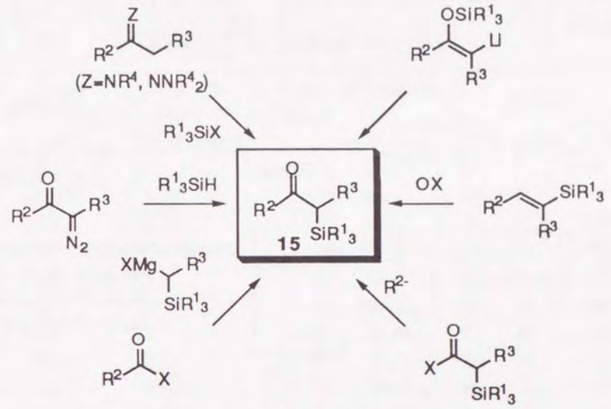
以上のように、アルコキシスタナン(**2**)はシリルケテン(**1**)のカルボニル部を選択的に攻撃してα-シリル-α-スタニル酢酸エステル(**3**)をほぼ定量的に与え、それはone-potでアルデヒド(**4**)またはイミン(**8**)と反応して、β-ヒドロキシ- またはβ-アミノ-α-シリルエステル(**5**, **9**)をそれぞれ収率良く、*syn*-選択的に与えた。本法は、反応操作が簡便であり、種々の官能基を有するα-シリルエステルの有用な一般合成法となった。

*著者は、本反応機構として、窒素原子上の非共有電子対がチタンに配位してから進行するという考えに基づき、Scheme 10の機構を提出したが、遷移状態での安定性をまず第一に考えると、*O*-チタニウムケテンアセタール(**7**)とイミン(**8**)のπ電子との相互作用による下図のような遷移状態を経る機構も考えられる。



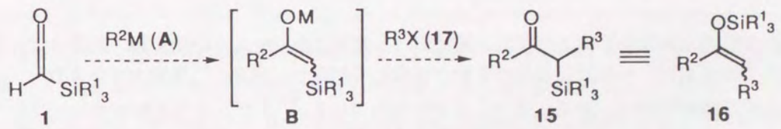
第二章　シリルケテンへの有機セリウム反応剤の付加反応：α-シリルケトン類の位置選択的合成[25, 26]

α-シリルケトン(**15**)は、位置特異的、及び立体選択的にシリルエノールエーテル(**16**)に変換でき、[27] また**15**自体もルイス酸[28] やフッ素アニオン触媒下、[29] 種々の求電子体と炭素ー炭素結合形成反応を起こすことから、**16**の等価体として有用である。しかも立体選択的なオレフィン合成[30] やジオール合成[31] に利用されるなど、**15**独自の有用性も数多く報告されており、非常に興味深い活性有機ケイ素化合物の一つである。しかし、**15**の合成法として、これまでに**16**のリチオ化体からシリル基を転位させる方法、[32] アザエノラートやジアゾケトンのシリル化、[33] カルボン酸誘導体とα-シリルGrignard化合物との反応、[34] α- シリルエステルからの変換、[35] ビニルシランの酸化を経る方法[36] 等が知られているが、[37] いずれも複数の工程を要する等の問題点がある(Scheme 11)。



Scheme 11

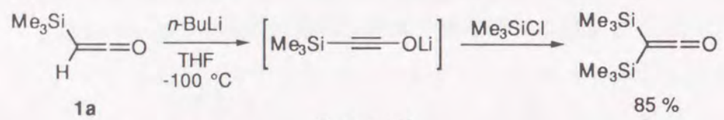
一方、著者は、第一章で述べたα-シリルエステル合成のコンセプトに基づき、シリルケテン(**1**)に有機金属試薬(**A**)を付加させるとα-シリルエノラート(**B**)が生じ、これをアルキルハライド(**17**)で処理すれば、ケテンに二つのアルキル基が順次導入されたα-シリルケトン(**15**)が、one-potで合成できるのではないかと考えた(Scheme 12)。



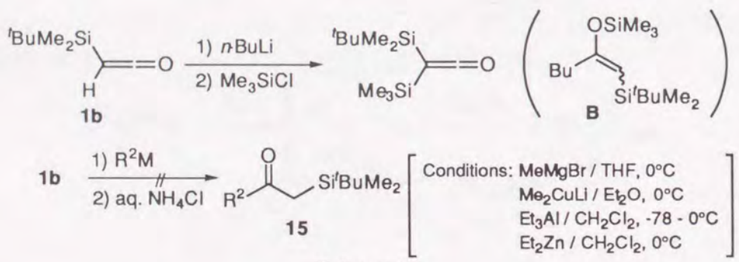
Scheme 12

しかしながら、**1**と有機金属試薬(**A**)との反応として既に次の報告があった。すなわち、**1a**に*n*-ブチルリチウムを-100°Cで反応させると、カルボニル基にブチル基が付加した生

成物は全く得られず、* ケテンのプロトンの引き抜きのみが起こったということである。このことは、反応液をトリメチルシリルクロリドで処理すると、ビストリメチルシリルケテンが得られたことから明らかとなっている(Scheme 13)。[8] そこで著者は、シリル基をより嵩高くした*tert*-ブチルジメチルシリルケテン(**1b**)を用いるとケテンのプロトンの引き抜きが抑えられ、カルボニル基へのブチル基の付加を起こすのではないかと考え、文献と同様に-100°Cで**1b**と*n*-ブチルリチウムを反応後トリメチルシリルクロリドで処理したが、この場合もプロトンの引き抜きのみが進行してビスシリルケテンが生じ（詳しくは第四章参照）、シリルエノラート(**B**)は全く得られなかった。他にGrignard試薬や、有機銅試薬、トリアルキルアルミニウム、ジアルキル亜鉛でのアルキル化も試みたが、目的とするα-シリルケトン(**15**)は全く得られず、複雑な混合物が得られた(Scheme 14)。



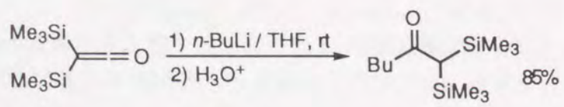
Scheme 13



Scheme 14

一方、エノール化しやすいカルボニル基にも選択的に付加することが知られている有機セリウム反応剤(**18**)[39]を用いて検討したところ、ケテンのプロトンの引き抜きは完全に抑えられ、カルボニル部にアルキル基の導入されたα-シリルケトン(**15**)が高収率で得られることがわかった。すなわち、-78°Cで無水塩化セリウムと*n*-ブチルリチウムより調製した1.5当量の**18**に、**1b**を10分間かけて加え、1.5時間撹拌した後、飽和塩化アンモニウム水で処理すると、対応するα-シリルケトン(**15**)が収率91%で得られた(Table 4,

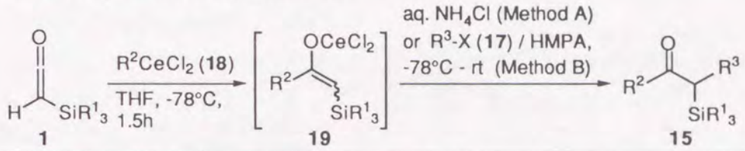
* ケテンやアルキル置換ケテンと有機金属試薬（有機マグネシウム、有機亜鉛、有機水銀、有機リチウム試薬等）との反応は、一般に二量化や重合が競争して起こり、嵩高い二置換ケテンを除いて、対応するカルボニル化合物の収率は、非常に低いことが知られている。[38] また、ビストリメチルシリルケテンは*n*-ブチルリチウムと室温でゆっくりと反応し、対応するカルボニル化合物を収率良く与えることが知られている。[8]



Entry 8)。同様の方法で、３種類のシリルケテン(**1a-c**)と種々のセリウム反応剤(**18**)を反応させると、対応する**15**がいずれも収率良く得られた(Table 4, Entries 1-8, 12)。

18が**1**に高収率で付加することがわかったので、次にその中間体として生じるセリウムエノラート(**19**)をアルキルハライド(**17**)で処理し、α位へのアルキル基の導入を検討した。まず、-78°Cで**19**(R^1_3=^{t}BuMe$_2$, R^2=Bu)にヨウ化メチルを加え、徐々に室温まで昇温させると、α-メチル体(**15i**)が得られたが、反応は完結せず収率は低かった(Entry 9)。そこで、種々条件を検討した結果、**17**を加える前にヘキサメチルホスホリックトリアミド(HMPA)を添加することにより、反応が完結し**15**が収率良く得られることがわかった(Entries 9-11)。

Table 4 Preparation of α-Silyl Ketones **15**

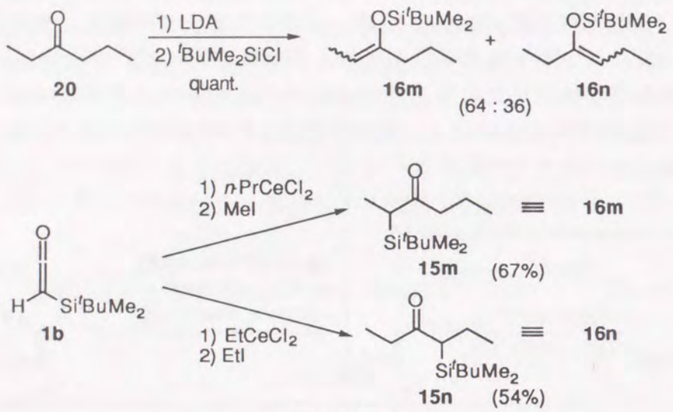


Entry	Silyl Ketene **1**	Cerium Reagent **18** R^2 =	Quenching Method[a] (R^3-X **17** for Method B)	α-Silyl Ketone **15**	R^1_3=	R^2=	R^3=	% Yield
1	**1a**	Ph	A	**15a**	Me_3	Ph	H	79[b]
2	**1c**	Me	A	**15b**	Et_3	Me	H	77[c]
3	**1c**	Bu	A	**15c**	Et_3	Bu	H	93[c]
4	**1c**	Ph	A	**15d**	Et_3	Ph	H	99[b]
5	**1b**	Me	A	**15e**	^{t}BuMe$_2$	Me	H	82[b]
6	**1b**	Et	A	**15f**	^{t}BuMe$_2$	Et	H	68[d]
7	**1b**	Pr	A	**15g**	^{t}BuMe$_2$	Pr	H	72[d]
8	**1b**	Bu	A	**15h**	^{t}BuMe$_2$	Bu	H	91[b]
9	**1b**	Bu	B (MeI)	**15i**	^{t}BuMe$_2$	Bu	Me	76[d] (48[e])
10	**1b**	Bu	B (EtI)	**15j**	^{t}BuMe$_2$	Bu	Et	53[d]
11	**1b**	Bu	B (BnBr)[f]	**15k**	^{t}BuMe$_2$	Bu	Bn[f]	57[d]
12	**1b**	Ph	A	**15l**	^{t}BuMe$_2$	Ph	H	98[b]

[a] Quenching with sat. aqueous NH_4Cl (Method A) or R_3-X (Method B).
[b] Pure **15** (>95% judged by 250 MHz ^{1}H-NMR analysis) were obtained without any purification.
[c] Yields judged by 250 MHz ^{1}H-NMR analysis of crude **15**. The only contaminant was THF used for the reaction. Isolated yields by distillation were as follows: **15b**, 58%; **15c**, 60%.
[d] Yields of pure **15** isolated by SiO_2-flash column chromatography.
[e] Result on the reaction in the absence of HMPA. [f] Bn = $PhCH_2$.

本法の特長として以下の例が挙げられる。すなわち、類似のアルキル直鎖を有する非対称ケトン、例えばエチルプロピルケトン(**20**)から、位置選択的にシリルエノールエーテルを合成することは困難であり、実際、著者の実験では２種の位置異性体(**16m,n**)が64 : 36の比で得られた。しかしながら、本法を用いると、それらの合成等価体であるα-シリルケトン(**15m,n**)が位置選択的に合成できる。すなわち、**15m**はプロピルセリウム試薬とヨウ化メチルを、**15n**はエチルセリウム試薬とヨウ化エチルをそれぞれ組み合わせることにより、容易に収率良く合成できる(Scheme 15)。このように本法は、安定で保

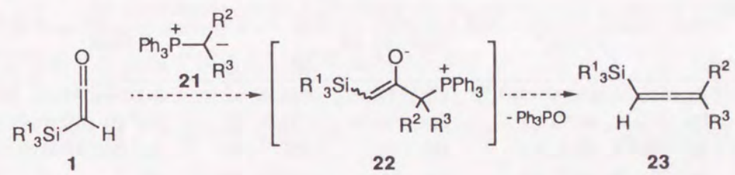
存可能なシリルケテン(**1**)に、容易に調製できる有機セリウム反応剤(**18**)とアルキルハライド(**17**)を順次反応させる簡便な手法で、通常、ケトンからは位置選択的に合成することが困難なシリルエノールエーテルの合成に有用な優れた方法である。



Scheme 15

第三章　シリルケテンとリンイリドとの反応：　シリルアレン類の簡易合成[40]

シリルアレンは、プロパルギルアニオン等価体、[41] あるいは[3+2]環化付加反応のC3ユニットとして用いられるなど、[42] 合成化学上有用な化合物である。[43] その合成法としては、プロパルギルアルコール誘導体のS_N2'反応[44] やプロパルギルアニオンと求電子体との反応など、[45] シリルアセチレン類から合成する方法がほとんどである。それらに対し、著者はシリルケテン(**1**)がカルボニル部でWittig反応を起こせば、最も簡単で直接的なシリルアレン(**23**)の合成法の一つになると考えた。すなわち、**1**のカルボニル部分にリンイリド(**21**)が付加すれば、ベタイン中間体(**22**)が生じ、続いてホスフィンオキシドが脱離することにより、シリルアレン(**23**)が一挙に得られると考えられる(Scheme 16)。既にこの考えに基づいた**23**の合成例が二例報告されていたが、[5b, c] それらはいずれもトリメチルシリルケテン(**1a**)と二、三の安定化イリド(**21**: R^2=CO_2Me, CO_2Et, CN; R^3=H)との反応に限られており、* しかも生成物は**23**とその異性体であるシリルアセチレン(**24**)の混合物として得られている(**23** : **24** = 3 : 1 - 1 : 99)。著者は、シリルケテン(**1**)と各種アニオン求核体との反応に関する研究の一環として、シリルケテン(**1**)とリンイリドからシリルアレン(**23**)の一般合成法の開発を目指し、研究を行った。

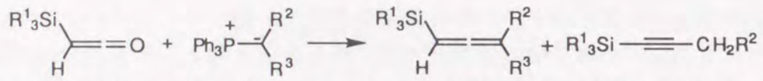


Scheme 16

まず最初に、二種のシリルケテン(**1a,b**)について安定化イリド(**21**)との反応を検討した。*tert*-ブチルジメチルシリルケテン(**1b**)を0°Cで**21a**の塩化メチレン溶液に加えると、反応は瞬時に完結したが、目的のシリルアレン(**23a**)ではなく、それが更に異性化したと考えられるシリルアセチレン(**24a**)が定量的に得られた(Scheme 17; Table 5, Entry 1)。種々条件を検討した結果、次のようにして**23**を得ることに成功した。まず、イリド(**21a**)の塩化メチレン溶液を、-40°Cで**1b**の塩化メチレン溶液に1時間かけて加え、その反応液のIR及び^{1}H-NMR（クロロホルム-*d*を塩化メチレンの代わりに使用した）を測定したところ、シリルアレン(**23a**)のみが生じていることが確認できた。しかし、反応液を室温まで昇温させると、**23a**は徐々に**24a**に異性化し、0°Cで濃縮しただけでも完全に**24a**に変わってしまった。**1a**と**21b**との反応においても同様に**24b**が得られた。この異性化は、微量残存している**21**もしくは脱離したホスフィンオキシドによるものと考え、それらを系内から除去する工夫を行った結果、異性化が抑えられることがわかっ

* ケテンまたはアルキル及びアリール基が置換した二置換ケテンとリンイリドとの反応も既に数例報告されているが、この場合も一例を除いては安定化イリドとの反応に限られている。[46]

た。すなわち、**1**を若干過剰に用い、反応溶媒としてヘキサン－塩化メチレン(9 : 1)を用い反応の進行とともにホスフィンオキシドを析出させるか、あるいは塩化メチレン中で反応を完結させてから、反応液にヘキサンを加えて析出させた後、それを濾別してから濃縮すると異性化を10%未満に抑えることができた(Entries 2, 3)。一方、R^3にアルキル基を有する安定化イリド(**21c,d**)との反応では異性化は全く起こらず、いずれからもシリルアレン(**23c-e**)のみが収率良く得られた(Entries 4-6)。また、フェニルチオ基を有するイリド(**21e**)との反応でも**23f**が64%の収率で合成できた(Entry 7)。



1a; R^1_3 = Me_3
b; R^1_3 = $^tBuMe_2$

21a; R^2 = CO_2Et, R^3 = H
b; R^2 = CN, R^3 = H
c; R^2 = CO_2Et, R^3 = Me
d; R^2 = CO_2Et, R^3 = C_5H_{11}
e; R^2 = SPh, R^3 = Me
f; R^2 = Ph, R^3 = H
g; R^2 = Ph, R^3 = Me

23a-h

24a; R^1_3 = $^tBuMe_2$
R^2 = CO_2Et
b; R^1_3 = Me_3
R^2 = CN

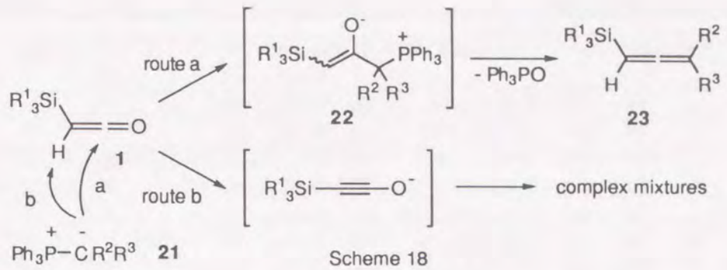
Scheme 17

Table 5 Preparation of Silylallenes **23** from Silylketenes **1** and Phosphorus Ylides **21**

Entry	1	21	Condition[a]	Silylallene 23	R^1_3	R^2	R^3	% Yield
1	**1b**	**21a**	A, 0 °C, 10 min	**23a**	$^tBuMe_2$	CO_2Et	H	- [**24a**, 99 (≤1 : 99)[b]]
2	**1b**	**21a**	B, -40 °C, 1 h[c]	**23a**	$^tBuMe_2$	CO_2Et	H	89[d] (91 : 9)[b] (≥99 : 1)[e]
3	**1a**	**21b**	B, -40 °C, 1 h	**23b**	Me_3	CN	H	98[d] (92 : 8)[b] (≥99 : 1)[e]
4	**1a**	**21c**	B, -40 °C, 1 h	**23c**	Me_3	CO_2Et	Me	95
5	**1b**	**21c**	B, -40 → -20 °C, 2 h	**23d**	$^tBuMe_2$	CO_2Et	Me	98
6	**1b**	**21d**	B, -40 → -20 °C, 4 h	**23e**	$^tBuMe_2$	CO_2Et	C_5H_{11}	96
7	**1b**	**21e**	A, r.t., 2 h[f]	**23f**	$^tBuMe_2$	SPh	Me	64
8	**1b**	**21f**	A, r.t., 1 h[g]	**23g**	$^tBuMe_2$	Ph	H	15
9	**1b**	**21g**	A, r.t., 1 h[g]	**23h**	$^tBuMe_2$	Ph	Me	21

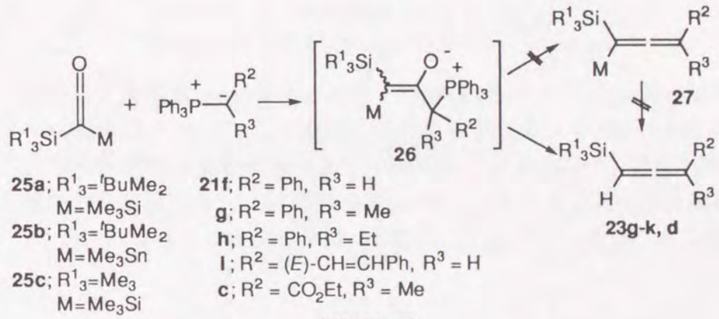
[a] A: Addition of a solution of **1** in CH_2Cl_2 to a solution of **21** in CH_2Cl_2. B: Dropwise addition of a solution of **21** in CH_2Cl_2 to a solution of **1** in CH_2Cl_2 over 1 h. [b] Ratio of **23** to **24** determined by IR and 200 MHz ^{1}H-NMR analyses of the product. [c] Carried out in hexane-CH_2Cl_2 (9 : 1). [d] Total yield of **23** and **24**. [e] Ratio of **23** to **24** determined by IR and 200 MHz ^{1}H-NMR analyses of the reaction mixture after being stirred at -40 °C for 1 h. [f] Carried out in THF. [g] Carried out in Et_2O.

次にフェニル基を有するイリド(**21f,g**)と**1b**との反応を検討した。0°C から 室温で、1時間撹拌すると**1b**は消失し、いずれの場合も対応する**23g,h**が生成したが、収率は15, 21%と低く、他は複雑な混合物となった(Entries 8, 9)。これらの結果は、第一章、第二章において問題となった、"求核体の性質による反応部位の違い"で説明できる。すなわち、安定化イリド**21a-e**はソフト性が高いため**1**のカルボニル部を選択的に攻撃できるが(route a)、**21f,g**は、それらに比べてソフト性が低下しているため、よりハードなプロトンを引き抜く反応(route b)が競争して起こり、生成物は複雑になる(Scheme 18)。



Scheme 18

この問題点は、ここでは、引き抜かれる**1**の水素を、後で選択的に除去し得るトリメチルシリル基やトリブチルスタニル基で一時的にマスクすることで解決することができた。例えば、ビスシリルケテン(**25a**)を、ベンゼン中、室温で**21f**と反応させるとアレン形成が起こり、しかも都合良くマスクしていたトリメチルシリル基も同時に除去されて目的のモノシリルアレン(**23g**)のみが72%の収率で得られた(Scheme 19, Table 6, Entry 1)。また、同様にトリブチルスタニル基で置換したシリルケテン(**25b**)を用いても、反応途中で脱トリブチルスタニル化が起こり、**23g**のみが収率51%で得られた(Entry 2)。他の、フェニル基が置換したイリド(**21g,h**)やシンナミル基が置換したイリド(**21i**)も、**25a**を用いると、対応するモノシリルアレン(**23h,j,k**)を与えた(Entries 4-6)。また、安定化イリド(**21c**)とも室温で反応し、収率良くシリルアレン(**23d**)を与えた(Entry 7)。更に、ビストリメチルシリルケテン(**25c**)は**21f**と反応してモノシリルアレン(**23i**)を与え、この場合も二つのトリメチルシリル基のうちの一つがマスクとして働いていることがわかった(Entry 3)。



25a; R^1_3=$^tBuMe_2$
M=Me_3Si
25b; R^1_3=$^tBuMe_2$
M=Me_3Sn
25c; R^1_3=Me_3
M=Me_3Si

21f; R^2 = Ph, R^3 = H
g; R^2 = Ph, R^3 = Me
h; R^2 = Ph, R^3 = Et
i; R^2 = (*E*)-CH=CHPh, R^3 = H
c; R^2 = CO_2Et, R^3 = Me

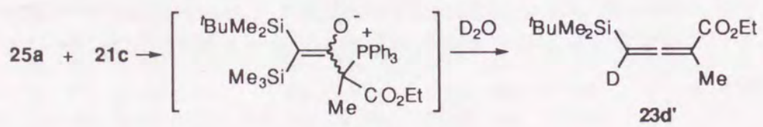
Scheme 19

この二置換シリルケテン(**25**) とリンイリド(**21**) との反応において、どのようにしてマスクしているシリル基が切れるのかは興味深い。種々検討した結果、i) 塩化メチレン中の**25a**と**21c**との反応をIRで追跡したが、**23d**以外に他のアレン生成物の吸収は全く観測されない、ii) **23j**をリチオ化後、シリル化して得たビスシリルアレン(**27**; R^1_3=$^tBuMe_2$, R^2=Ph, R^3=Et, M=Me_3Si)は、**23**の合成に用いた条件、すなわちトリフェニル

Table 6 Preparation of Silylallenes **23** from Silylketenes **25** and Phosphorus Ylides **21**

Entry	25	21	Condition	Silylallene 23				% Yield
					$R^1{}_3$	R^2	R^3	
1	**25a**	**21f**	C_6H_6, r.t., 1 d	**23g**	^{t}BuMe$_2$	Ph	H	72
2	**25b**	**21f**	C_6H_6, r.t., 1 d	**23g**	^{t}BuMe$_2$	Ph	H	51
3	**25c**	**21f**	Et_2O, r.t., 1 d	**23i**	Me$_3$	Ph	H	55
4	**25a**	**21g**	C_6H_6, reflux, 7 h	**23h**	^{t}BuMe$_2$	Ph	Me	58
5	**25a**	**21h**	C_6H_6, reflux, 12 h	**23j**	^{t}BuMe$_2$	Ph	Et	62
6	**25a**	**21i**	Et_2O, r.t., 1.5 d	**23k**	^{t}BuMe$_2$	(*E*)-CH=CHPh	H	47
7	**25a**	**21c**	CH_2Cl_2, r.t., 1 d	**23d**	^{t}BuMe$_2$	CO_2Et	Me	91

ホスフィンオキシドや、イリド調製時に生じる臭化リチウムの存在下、ベンゼン中加熱還流しても脱シリル化は起こらない、iii) ビスシリルケテン(**25a**)も同条件下では脱シリル化されないことがわかり、詳細は明らかにできていないが、**21**がカルボニル部に付加して中間体(**26**)が生じ、素早いプロトデシリレーションの後、トリフェニルホスフィンオキシドが脱離し、モノシリルアレン(**23**)が生成したと思われる。尚、**25a**と**21c**との反応を少量の重水存在下塩化メチレン中で行うと、アレンプロトンが95%重水素化された**23d'**が92%の収率で得られた。よってプロトデシリレーションのプロトン源は系内に存在する微量の湿気であると考えられる(Scheme 20)。

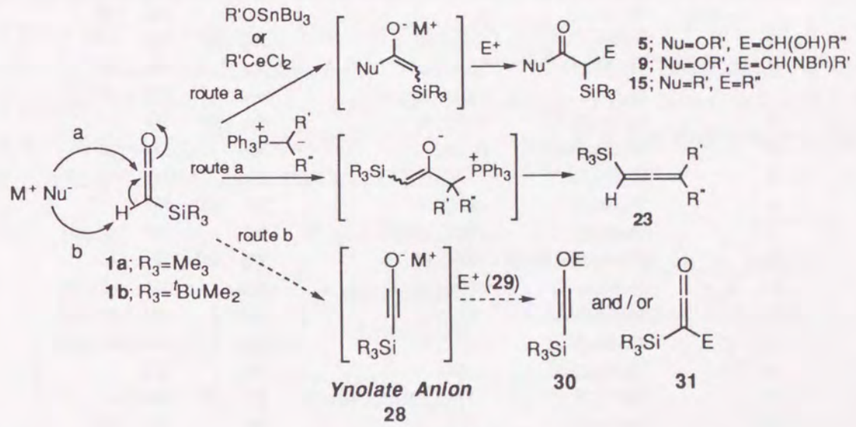


Scheme 20

以上著者は、安定化イリド(**21a-e**)がシリルケテン(**1**)と首尾良く反応し、対応するシリルアレン(**23a-f**)を与えることを見出した。更に、フェニル基やシンナミル基を有するイリド(**22f-i**)は、**1**の水素を一時的にトリメチルシリル基でマスクした二置換シリルケテン(**25a**)を用いることにより、Wittig反応が進行し、かつ反応途中で脱トリメチルシリル化が起こった結果、シリルアレン(**23g-k**)を与えることを見出した。

第四章　シリルケテン由来のイノラートアニオンと求電子体との反応：シリルイノールエーテル及び置換シリルケテンの簡易合成[47]

これまでの章で著者は、シリルケテンとアニオン求核体との反応において、ケテンのカルボニル部への求核体の選択的な付加反応を達成し(route a)、α-シリルカルボニル化合物(**5,9,15**)、及びシリルアレン(**23**)の簡便な新規合成法を開発することができた(Scheme 21)。一方、アニオン求核体がシリルケテンのβ-水素を引き抜いて得られるイノラートアニオン(**28**)の反応はこれまでほとんど研究されておらず(route b)、先に述べたようにトリメチルシリルケテン(**1a**)を用いた一例のみがRathkeらにより報告されているが、その場合、トリメチルシリルクロリドとCで反応したビスシリルケテン(**31**; R_3=Me$_3$, E=SiMe$_3$)が得られている。[8] しかし、**28**は求電子体(**29**)の性質によってはOで反応したイノールエーテル(**30**)が得られる可能性があり、**30**や**31**はシリル基を有する反応活性な合成素子としての利用が期待できる。[48] また、類似のアルキルやアリール置換イノラートアニオンの発生や反応についても、アニオンの発生自身が困難であるため、報告例は極めて少なく、*1 反応性についての系統的な研究はほとんど行われていない。このような背景下、著者は、最も簡便なシリルケテンを用いる方法でイノラートアニオンを調製し、種々の求電子体との反応を系統的に検討することにした。この研究は、ケトンからのエノラートアニオンの発生法と近似していることからも興味深い。*2



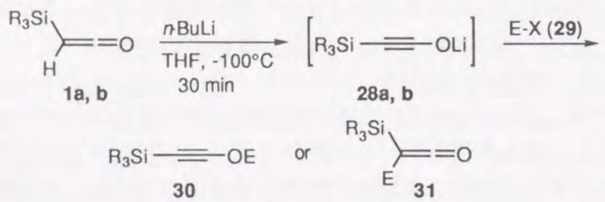
Scheme 21

*1 アルキル及びアリール置換イノラートアニオンは、これまでにケトジアニオンの転位、[49b, d, f, h] 種々の複素環の開裂、[49a, e] アルキン-1-イルトシラートとメチルリチウムの反応、[49c] アルキン-1-イルリチウムのヒドロキシル化[49g] により調製されており、それらを単発的に、限られた求電子体と反応させて、それぞれ対応するイノールエーテルや置換ケテンが得られている。

*2 ケテン自身やアルキルケテンからイノラートアニオンを調製している例は報告されていない。

著者は、より安定で取り扱い易い*tert*-ブチルジメチルシリルケテン(**1b**)を用い、Rathkeの方法に基づき、まず求電子体(**29**)としてトリメチルシリルクロリドとの反応を行った。すなわち、-100°Cの*n*-ブチルリチウムのTHF溶液中に**1b**のTHF溶液をゆっくりと滴下し、30分間撹拌後同温でトリメチルシリルクロリドを加えた。反応液を-70°Cまで昇温させながら3時間撹拌した後、重曹水を加えて素早く後処理すると、IRにおいて2078cm^{-1}に鋭い吸収を示すケテン体(**31b**)が単一でほぼ定量的に得られた(Table 7, Entry 3)。一方、*tert*-ブチルジメチルシリルクロリドで同様の反応を行い、-50°Cで後処理すると、2182cm^{-1}に三重結合の吸収を示すシリルイノールエーテル(**30e**)が単一で得られた(Entry 5)。しかし同じ反応液を室温まで昇温させると、一部の分解を伴いケテン(**31e**)(IR

Table 7 Reaction of Ynolate Anions **28**, Generated from **1**, with Electrophiles **29**



En-try	1	R_3	E-X 29	Reaction condition (-100 °C, 1h→)	% Yield 30		31	
1	**1a**	Me_3	Me_3Si-Cl	rt	**30a**	-	**31a**	85[a]
2			$^tBuMe_2Si$-Cl	-70°C, 3h	**30b**	50[b]	**31b**	-
3	**1b**	$^tBuMe_2$	Me_3Si-Cl	-70°C, 3h	**30c**	-	**31b**	96[b]
4			Et_3Si-Cl	-70°C, 3h	**30d**	-	**31d**	85[b] (33[c])
5			$^tBuMe_2Si$-Cl	-50°C, 6h	**30e**	65[b]	**31e**	-
6			$^tBuMe_2Si$-Cl	rt, 24h	**30e**	-	**31e**	(24[c])
7			$^tBuMe_2Si$-Cl	-70°C, HMPA (1eq), 3h	**30e**	-	**31e**	55[d] (38[c])
8			$^iPr_3Si$-Cl	-50°C, 6h	**30f**	50[b]	**31f**	-
9			$^iPr_3Si$-Cl	-70°C, HMPA (1eq), 3h	**30f**	-	**31f**	30[d] (6[c])
10			(Thexyl)Me_2Si-Cl	-50°C, 6h	**30g**	45[b]	**31g**	-
11			$PhMe_2Si$-Cl	-70°C, 3h	**30h**	-	**31h**	90[b] (22[c])
12			Ph_2MeSi-Cl	-70°C, 3h	**30i**	-	**31i**	50[d] (30[c])
13			Ph_3Si-Cl	-70°C, 3h	**30j**	-	**31j**	75[d] (40[c])
14			$^tBuPh_2Si$-Cl	rt, 24h	**30k**	-	**31k**	-
15			$^tBuPh_2Si$-Cl	-70°C, HMPA (1eq), 3h	**30k**	35[b]	**31k**	-
16			Bu_3Sn-Cl	-70°C, 3h	**30l**	-	**31l**	95[b]
17			Ph_3Sn-Cl	-70°C, 3h	**30m**	-	**31m**	85[b]
18				-50°C, 5h	**30n**	-	**31n**	52[e]

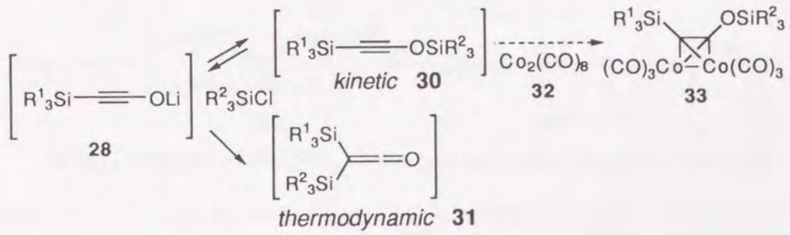
[a] Rathke's result. [b] Yields estimated by ^{1}H-NMR data of the crude product. [c] Isolated yields of analytically pure **31** by SiO_2-flash column chromatography. [d] Yields estimated by those of the corresponding esters obtained by treatment of the reaction mixture with acidic EtOH. [e] Yield of **31n'** isolated as a single identified product.

31n'

2074cm^{-1})に完全に異性化した(Entry 6)。[*1] そこで種々の求電子体(**29**)との反応を低温で検討した。その結果、嵩高いシリルクロリドとはOで反応し、シリルイノールエーテル(**30**)を選択的に与えることがわかった(Entries 2, 8, 10)。一方、比較的小さいトリエチルシリルクロリド(Entry 4)やフェニル基を有するシリルクロリド(Entries 11-13)ではビスシリルケテン(**31**)を選択的に与えた。スタニルクロリドもケテン体(**31**)を高収率で与えた(Entries 16, 17)。[*2] しかし他の求電子体との反応は、シクロヘキサノンの場合にCで反応した後、環化した生成物(**31n'**)が得られたものの(Entry 18)、塩化ベンゾイル、無水酢酸、ベンズアルデヒド、ヨウ化メチル、ジエチルリン酸クロリド、フェニルベンゼンチオスルホナート及び臭素を用いた場合、対応する**30**及び**31**はほとんど得られなかった。

更に、上記の**30**を与えた嵩高いシリルクロリドでは反応性が低く、長時間撹拌しても収率は良くなかった(Entries 5, 8)。これらの反応液にHMPAを添加したところ、ケテン(**31**)が選択的に生じることがわかった(Entries 7, 9)。[50] しかし、*tert*-ブチルジフェニルシリルクロリドの場合は、HMPAの添加によって初めて反応が進行し、シリルイノールエーテル(**30k**)が選択的に生成した(Entry 15)。

以上の結果は、イノラートアニオン(**28**)の反応部位が求電子体のハード性と嵩高さによって制御されていることを示している。すなわち、ハードで嵩高いシリルクロリドではアニオンのOと反応した**30**が得られ、フェニル基を有するソフトなシリルクロリド[51]及びスタニルクロリドは、Cと反応した**31**が得られた。しかし、*tert*-ブチルジフェニルシリルクロリドはその嵩高さによる効果がソフト性のそれに勝り、Oと反応した**30k**が得られたと考えられる。ところで、トリメチルシリルクロリドのような小さなシリルクロリドはCと反応した**31**のみが生成したが(Table 7, Entry 3)、*tert*-ブチルジメチルシリルクロリドとの反応において、昇温に伴うシリル基のOからCへの異性化が起こったように、それらも一旦**30**が生じた後、極めて早く**31**へ異性化しているのではないかと考えた。そこで著者は、三重結合の捕捉剤であるジコバルトオクタカルボニル(**32**)で**30**を捕捉することを試みた(Scheme 22)。



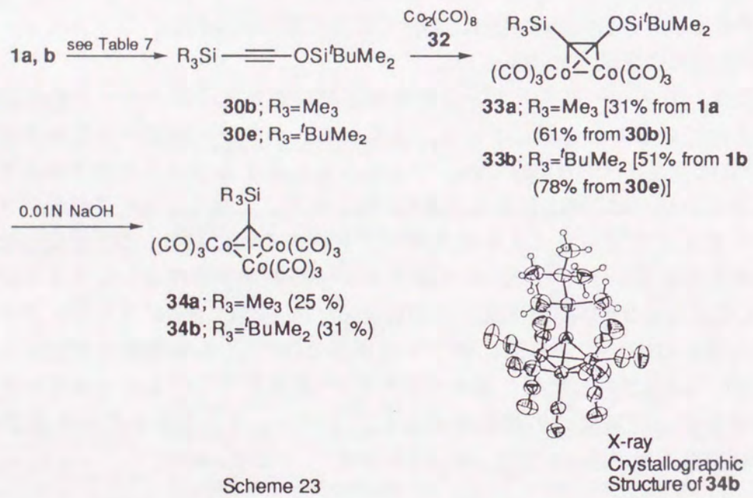
Scheme 22

[*1] イノールエーテル(**30e**)の調製及び同様の転位は、ジリチオイノラートと*tert*-ブチルジメチルシリルクロリドとの反応においてすでに報告されているが、**30e**の調製には再現性がないと記されている。[49c]

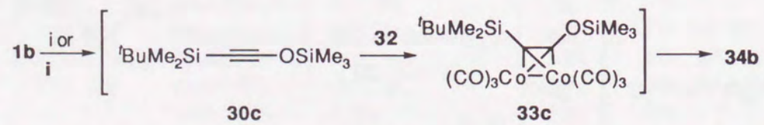
[*2] 第三章のケテン体(**25a,b,c**)はそれぞれ**31b,l,a**と同一物質であるが、便宜上別々の番号を付した。

まず、すでに得られているシリルイノールエーテル(**30b,e**)が**32**で捕捉できるかどうか検討したところ、容易にコバルト錯体(**33a,b**)が生成した。しかし**33a,b**は、シリカゲル上や酸または塩基条件で、簡単にコバルトクラスター(**34a,b**)に変化することがわかった(Scheme 23)。**33**, **34**の構造は、IR、^{1}H-NMR、^{13}C-NMR、HRMS、元素分析等のデータ及びX線結晶構造解析により明らかとなった。

次にTable 7と同じ条件で**1b**、*n*-ブチルリチウム及びトリメチルシリルクロリドを反応後、-78°Cで**32**を加え室温まで昇温させたところ、唯一のコバルト錯体として**34b**が3%と低収率ながら得られ、更に、**32**存在下に**1b**を、トリメチルシリルトリフラートとトリエチルアミンでシリル化する条件でも、[27] **34b**が収率12%で得られた(Scheme 24)。このようなクラスターは、* シリルケテン(**1b**)やビスシリルケテン(**31b**)からは得られないことから、イノールエーテル(**30c**)が初期段階で形成されていることが示唆される。



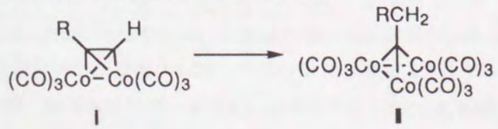
Scheme 23



Scheme 24 Reagents: i, *n*-BuLi then Me_3SiCl, $Co_2(CO)_8$ (**32**); ii, Me_3SiOTf, Et_3N, **32**

---

* コバルトクラスター(**34**)は、R_3SiCCl_3と**32**、[52a] あるいはR_3SiHと$HCCo_3(CO)_9$の反応による合成例が報告されているが、[52b] 本反応はアルキン-コバルト錯体から**34**が生じた初めての例である。尚、末端アルキン-コバルト錯体(I)のクラスター(II)への変換は報告されている。[53]



以上のように著者は、シリルケテン由来のイノラートアニオン(**28**)と種々の求電子体(**29**)との反応を検討した結果、**29**の立体的及び電子的な性質によって反応部位が異なることを明らかにし、シリルイノールエーテル(**30**)や置換シリルケテン(**31**)を選択的に簡便に合成することができた。また、トリメチルシリルクロリドのようなハード性が高いが相対的に小さいシリルクロリドではまず**28**のOで反応するものの、すぐに熱力学的に安定なC側へ異性化することを確認できた。

結論

安定で取り扱い易いシリルケテン(**1**)とアニオン求核体との反応を検討した結果、**1**のカルボニル部への付加とβ-水素の引き抜きを選択的に行うことができ、以下に示すような有用な有機ケイ素化合物の簡便合成法を開発した。

1） 酸素求核体としてアルコキシスタナン(**2**)を用いると、**1**のカルボニル部への付加が選択的に進行してα-シリル-α-スタニル酢酸エステル(**3**)が生成し、これは四塩化チタン存在下、アルデヒド(**4**)またはイミン(**8**)と反応して、*syn*-β-ヒドロキシ-α-シリルエステル(**5**)または*syn*-β-アミノ-α-シリルエステル(**9**)がいずれも立体選択的に得られることを見出した。また、これらの生成物は、シリル基を利用して(*E*)-、及び (*Z*)-α, β-不飽和エステル[(*E*)-, (*Z*)-**6**]または*syn*-アミノジオール(**14**)へとそれぞれ立体選択的に変換できることを見出した。

2） 炭素求核体として有機セリウム反応剤(**18**)を用いると、**1**のカルボニル部への付加が選択的に進行し、続いてアルキルハライド(**17**)を反応させることにより、α-シリルケトン類(**15**)を容易に位置選択的に合成することができた。

3） 安定化されたリンイリド(**21**)は**1**のカルボニル部と選択的に反応してWittig反応が進行し、シリルアレン(**23**)が生成することを見出した。また、フェニル基やシンナミル基のついたイリドでは、**1**のβ-水素を一時的にシリル基でマスクした二置換シリルケテン(**25**)を用いることで、一挙に**23**が合成できることを見出した。

4） **1**のβ-水素の引き抜きによって得られるイノラートアニオン(**28**)と、種々の求電子体(**29**)との反応を詳細に検討した結果、**29**の性質によって反応部位が異なることを明らかにした。すなわち、嵩高いシリルクロリドの場合、Oで反応したイノールエーテル(**30**)を、その他の嵩の低いシリルクロリドやスタニルクロリドの場合、二置換ケテン(**31**)を、それぞれ選択的に得ることができた。

謝辞

本研究に際して終始御懇篤なる御指導と御鞭撻を賜りました恩師北　泰行教授に心より感謝致します。

有益な御助言と御指導を頂きました藤岡弘道助教授、赤井周司博士に感謝致します。また実験に際し御協力頂きました松田聡修士、筑木保知修士、山本貴義学士、中忠篤学士、種々御便宜を頂きました当麻博文博士の他、大阪大学薬学部薬品合成化学教室の方々に感謝致します。

また、元素分析を施行して頂きました元井律子技官、千原容子技官、並びに藤原久美子技官、質量分析スペクトルを測定して頂きました千原容子技官、並びに藤原久美子技官に感謝致します。X線結晶構造解析を施行して頂きました大正製薬株式会社、松本慶太氏に感謝致します。

最後に博士課程において経済的援助を賜りました日本育英会に感謝致します。

実験の部

沸点 (bp) 及び融点 (mp) はすべて未補正である。融点は柳本微量融点測定器を用いて測定した。赤外線吸収 (IR) スペクトルは、日本分光HPIR-102型及び島津FTIR-8100型を用いて測定した。核磁気共鳴 (^{1}H-及び^{13}C-NMR) スペクトルは、JEOL JNM-FX90型 (90 MHz)、VARIAN VXR-200型 (200 MHz)、日立R-250HT型 (250 MHz)、JEOL JNM-FX270型 (270 MHz) またはJNM-GX500型 (500 MHz) を用い、tetramethylsilaneまたは$CHCl_3$を内部標準物質として測定した。質量分析 (MS) スペクトルはJEOL JMS-D300型またはESCO EMD-05A型を用い、20 eVまたは70 eVの直接法で測定し、高分解能質量分析スペクトル (HRMS) はJEOL JMS-D300型またはJEOL JMS-HX100型を用いて測定した。カラム及びフラッシュカラムクロマトグラフィーの吸着剤は、それぞれMerck silica gel 60 (70-230 mesh ASTM)、Merck silica gel 60 (230-400 mesh ASTM) を使用した。分取薄層クロマトグラフィー (prep TLC) はMerck precoated TLC plates, silica gel 60F_{254}を使用した。シリルケテン(**1a-d**)は文献記載[2,6]の方法で合成した。

第一章第一節の実験

アルコキシスタナン(**2**)[54]及びイミン(**8**; R^3=^{i}Pr)[55]は文献記載の方法で合成した。

Ethyl α-(Tributylstannyl)-α-(trimethylsilyl)acetate (**3a**; R^2=Et)

窒素雰囲気下、-30 ℃にて**2** (R^2=Et)(0.64 g, 1.9 mmol) の無水塩化メチレン (4 ml) 溶液に**1a** (0.30 ml, 2.1 mmol) を加えて2時間撹拌した。反応液を室温まで昇温後、減圧濃縮して定量的に**3a** (0.86 g) を得た。無色油状物：bp 105-109 ℃ (0.15 mmHg). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1675 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.09 (9H, s, $SiMe_3$), 0.89 (9H, t, *J*=7.0 Hz, CH_3), 0.92-1.00 (6H, m, CH_2), 1.22 (3H, t, *J*=7.0 Hz, CH_3), 1.24-1.38 (6H, m, CH_2), 1.42-1.53 (6H, m, CH_2), 1.67 (1H, s, CH), 3.96-4.10 (2H, m, OCH_2). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.1 ($SiMe_3$), 11.0 ($SnCH_2$×3), 13.6 (CH_3×3), 14.5 (CH), 23.2 (CH_3), 27.3 (CH_2×3), 28.8 (CH_2×3), 59.5 (OCH_2), 176.0 (C=O). *Anal.* Calcd for $C_{19}H_{42}O_2SiSn$: C, 50.82; H, 9.43. Found: C, 50.50; H, 9.25.

Ethyl α-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-α-(tributylstannyl)acetate (**3b**; R^2=Et)

i) **3a**の調製法と同様に、**2** (R^2=Et)(0.39 g, 1.15 mmol) と**1b** (0.25 ml, 1.40 mmol) より定量的に**3b**を得た。無色油状物：bp 114-120 ℃ (0.1 mmHg). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1675 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.03 (3H, s, SiMe), 0.15 (3H, s, SiMe), 0.86-1.00 (6H, m, CH_2), 0.87 (9H, s, ^{t}Bu), 0.89 (9H, t, *J*=7.0 Hz, CH_3), 1.22 (3H, t, *J*=7.0 Hz, CH_3), 1.24-1.38 (6H, m, CH_2), 1.42-1.52 (6H, m, CH_2), 1.80 (1H, s, CH), 4.03 (2H, d, *J*=7.0 Hz, OCH_2). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ: -4.9 (SiMe), -3.7 (SiMe), 11.3 ($SnCH_2$×3), 13.6 (CH_3×3), 14.4 (CH), 18.8 (SiC), 19.7 (CH_3), 26.5 (CH_3×3), 27.3 (CH_2×3), 28.8 (CH_2×3), 59.5 (OCH_2), 176.3 (C=O). *Anal.* Calcd for $C_{22}H_{48}O_2SiSn$: C, 53.77; H, 9.85. Found: C, 53.97; H, 9.73.

ii) 低温下での^{1}H-NMR測定：NMRチューブ中、-70 ℃にて**2** (R^2=Et)(0.030 mmol) の無水CD_2Cl_2 (0.7 ml) 溶液に**1b** (7 mg, 0.045 mmol) を加え、反応液の^{1}H-NMR (500 MHz) を-30 ℃にて測定した。^{1}H-NMR (CD_2Cl_2) δ: -0.06 (3H, s, SiMe), 0.12 (3H, s, SiMe), 0.83 (9H, s, ^{t}Bu), 0.87 (9H, t, *J*=7.3 Hz, CH_3), 0.90-0.96 (6H, m, CH_2), 1.18 (3H, t, *J*=7.3 Hz, CH_3), 1.24-1.32 (6H, m, CH_2), 1.38-1.52 (6H, m, CH_2), 1.75 (1H, s, CH), 3.90-3.97 (2H, m, OCH_2).

シリルケテン (**1b**) とアルコキシスタナン (**2**) 及びアルデヒド (**4**) とのone-pot反応の一般操作法；β-ヒドロキシ-α-シリルエステル (**5**) の合成法

窒素雰囲気下、-30 ℃にて**2** (1.2 mmol) の無水塩化メチレン (8 ml) 溶液に**1b** (1.3 mmol) を加え[Table 1, entries 5-14については、無水ヨウ化亜鉛 (0.01 mmol) を加えた]、2時間撹拌後-78 ℃に冷却し、**4** (1.0 mmol) と四塩化チタン (0.6 mmol) を順次加えた。同温で1時間撹拌後、飽和重曹水を加えてエーテルで抽出した。セライト濾過、飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮した。残渣をカラムクロマトグラフィー (AcOEt-hexane) で精製し、**5**を得た。**5**のジアステレオマー比は^{1}H-NMR (250 MHz) 解析により決定した。収率及び*syn* : *anti*の比率はTable 1に示した。純粋な*syn*-**5** (**5a**は除く) はカラムクロマトグラフィーまたは再結晶により得られた。

Ethyl (2*R**,3*S**)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-3-hydroxy-3-phenylpropionate (*syn*-**5a**) とその (2*R**,3*R**)-体 (*anti*-**5a**)

77 : 23の比の混合物が無色油状物として得られた。IR ν_{max} ($CHCl_3$): 3500, 1695, 1600 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.06 (77/100×3H, s, SiMe), 0.12 (3H, s, SiMe), 0.23 (23/100×3H, s, SiMe), 0.93, 0.97 (total 9H, each s, ^{t}Bu), 1.10, 1.21 (total 3H, each t, *J*=7.1 Hz, CH_3), 2.72 (23/100×1H, d, *J*=3.1 Hz, CHSi), 2.74 (77/100×1H, d, *J*=8.6 Hz, CHSi), 3.95, 3.97 (total 2H, each q, *J*=7.1 Hz, OCH_2), 4.98 (23/100×1H, dd, *J*=10.5, 3.1 Hz, C<u>H</u>OH), 5.16 (77/100×1H, dd, *J*=8.6, 3.1 Hz, C<u>H</u>OH), 7.20-7.35 (5H, m, ArH). HRMS Calcd for $C_{13}H_{19}O_3Si$ (M^+-^{t}Bu): 251.1104. Found 251.1123.

Ethyl (2*R**,3*S**)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-3-hydroxy-3-phenylpentanoate (*syn*-**5b**)

無色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 3500, 1695, 1600 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.03 (3H, s, SiMe), 0.20 (3H, s, SiMe), 0.92 (9H, s, ^{t}Bu), 1.24 (3H, t, *J*=7.0 Hz, CH_3), 1.69-1.98 (2H, m, CH_2), 2.37 (1H, d, *J*=6.0 Hz, CHSi), 2.58-3.01 (2H, m, $PhCH_2$), 4.07 (2H, q, *J*=7.0 Hz, OCH_2), 4.02-4.17 (1H, m, C<u>H</u>OH), 7.15-7.34 (5H, m, ArH). HRMS Calcd for $C_{15}H_{23}O_3Si$ (M^+-^{t}Bu): 279.1416. Found 279.1434.

anti-**5b**に対する特徴的な^{1}H-NMR ($CDCl_3$) データ: δ: 2.30 (1H, d, *J*=3.1 Hz, CHSi).

Methyl (2*R**,3*S**)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-3-hydroxy-3-phenylpropionate (*syn*-**5c**)

無色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 3500, 1695 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.04 (3H, s, SiMe), 0.13 (3H, s, SiMe), 0.92 (9H, s, ^{t}Bu), 2.76 (1H, d, *J*=8.5 Hz, CHSi), 3.48 (3H, s, OMe), 5.16

(1H, d, J=8.5 Hz, C<u>H</u>OH), 7.23-7.39 (5H, m, ArH). HRMS Calcd for $C_{12}H_{17}O_3Si$ (M^+-^{t}Bu): 237.0947. Found 237.0962.

anti-**5c**に対する特徴的な^{1}H-NMR ($CDCl_3$) データ: δ: 0.11 (3H, s, SiMe), 0.22 (3H, s, SiMe), 0.96 (9H, s, ^{t}Bu), 2.74 (1H, d, J=3.3 Hz, CHSi), 3.53 (3H, s, OMe), 4.98 (1H, d, J=3.3 Hz, C<u>H</u>OH).

<u>Neopentyl (2*R**,3*S**)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-3-hydroxy-3-phenylpropionate (*syn*-**5d**)</u>

白色結晶：mp 71-71.5 °C (hexane). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 3500, 1695 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.07 (3H, s, SiMe), 0.19 (3H, s, SiMe), 0.81 (9H, s, ^{t}Bu), 0.93 (9H, s, Si^{t}Bu), 2.73 (1H, d, J=8.8 Hz, CHSi), 3.35 (1H, d, J=10.5 Hz, OCH_2), 3.69 (1H, d, J=10.5 Hz, OCH_2), 5.16 (1H, d, J=8.8 Hz, C<u>H</u>OH), 7.23-7.38 (5H, m, ArH). *Anal.* Calcd for $C_{20}H_{34}O_3Si$: C, 68.57; H, 9.71. Found: C, 68.64; H, 9.83.

anti-**5d**に対する特徴的な^{1}H-NMR ($CDCl_3$) データ: δ: 0.14 (3H, s, SiMe), 0.24 (3H, s, SiMe), 0.76 (9H, s, ^{t}Bu), 0.96 (9H, s, Si^{t}Bu), 2.47 (1H, d, J=2.8 Hz, CHSi), 5.00 (1H, d, J=2.8 Hz, C<u>H</u>OH).

<u>Neopentyl (2*R**,3*S**)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-3-hydroxy-4-methylpentanoate (*syn*-**5e**)</u>

白色結晶：mp 45.5-46 °C (hexane). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 3500, 1695 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.04 (3H, s, SiMe), 0.20 (3H, s, SiMe), 0.89 (3H, d, J=7.0 Hz, CH_3), 0.93 (9H, s, ^{t}Bu), 0.94 (3H, d, J=7.0 Hz, CH_3), 0.95 (9H, s, ^{t}Bu), 1.68-1.87 (1H, m, CH), 2.47 (1H, d, J=9.5 Hz, CHSi), 3.57 (1H, d, J=10.8 Hz, OCH_2), 3.78 (1H, d, J=10.8 Hz, OCH_2), 3.91-4.01 (1H, m, C<u>H</u>OH). *Anal.* Calcd for $C_{17}H_{36}O_3Si$: C, 64.60; H, 11.40. Found: C, 64.39; H, 11.61.

<u>Isopropyl (2*R**,3*S**)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-3-hydroxy-3-phenylpropionate (*syn*-**5f**)</u>

白色結晶：mp 72-72.5 °C (hexane). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 3500, 1695 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.08 (3H, s, SiMe), 0.13 (3H, s, SiMe), 0.93 (9H, s, ^{t}Bu), 0.99 (3H, d, J=5.8 Hz, CH_3), 1.06 (3H, d, J=5.8 Hz, CH_3), 2.70 (1H, d, J=8.5 Hz, CHSi), 4.79 (1H, septet, J=5.8 Hz, OCH), 5.13 (1H, d, J=8.5 Hz, C<u>H</u>OH), 7.23-7.38 (5H, m, ArH). *Anal.* Calcd for $C_{18}H_{30}O_3Si$: C, 67.08; H, 9.32. Found: C, 66.83; H, 9.35.

anti-**5f**に対する特徴的な^{1}H-NMR ($CDCl_3$) データ: δ: 2.66 (1H, d, J=2.8 Hz, CHSi), 4.97 (1H, d, J=2.8 Hz, C<u>H</u>OH).

<u>Isopropyl (2*R**,3*S**)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-3-hydroxy-3-phenylpentanoate (*syn*-**5g**)</u>

無色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 3500, 1695 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.05 (3H, s, SiMe), 0.19 (3H, s, SiMe), 0.90 (9H, s, ^{t}Bu), 1.22 (6H, d, J=6.3 Hz, CH_3), 1.75-1.95 (2H, m, CH_2), 2.32 (1H, d, J=6.3 Hz, CHSi), 2.59-2.94 (2H, m, $PhCH_2$), 4.04-4.17 (1H, m, C<u>H</u>OH), 4.97 (1H, septet, J=6.3 Hz, OCH), 7.23-7.38 (5H, m, ArH). HRMS Calcd for $C_{16}H_{25}O_3Si$ (M^+-^{t}Bu): 277.1623. Found 277.1623.

anti-**5g**に対する特徴的な^{1}H-NMR ($CDCl_3$) データ: δ: 2.27 (1H, d, J=2.3 Hz, CHSi).

<u>3-Pentyl (2*R**,3*S**)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-3-hydroxy-3-phenylpropionate (*syn*-**5h**)</u>

白色結晶：mp 101.5-102 °C (hexane). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 3500, 1695 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.07 (3H, s, SiMe), 0.17 (3H, s, SiMe), 0.54 (3H, t, J=7.5 Hz, CH_3), 0.78 (3H, t, J=7.5 Hz, CH_3), 0.96 (9H, s, ^{t}Bu), 1.25-1.45 (4H, m, CH_2), 2.72 (1H, d, J=8.8 Hz, CHSi), 4.52 (1H, quintet, J=7.5 Hz, OCH), 5.13 (1H, d, J=8.8 Hz, C<u>H</u>OH), 7.22-7.33 (5H, m, ArH). *Anal.* Calcd for $C_{20}H_{34}O_3Si$: C, 68.57; H, 9.71. Found: C, 68.58; H, 9.74.

<u>Cyclopentyl (2*R**,3*S**)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-3-hydroxy-3-phenylpropionate (*syn*-**5i**)</u>

白色結晶：mp 85-85.5 °C (hexane). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 3500, 1695 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.07 (3H, s, SiMe), 0.13 (3H, s, SiMe), 0.92 (9H, s, ^{t}Bu), 1.49-1.69 (8H, m, CH_2), 2.69 (1H, d, J=8.5 Hz, CHSi), 4.92-5.03 (1H, m, OCH), 5.13 (1H, d, J=8.5 Hz, C<u>H</u>OH), 7.23-7.41 (5H, m, ArH). *Anal.* Calcd for $C_{20}H_{32}O_3Si$: C, 68.97; H, 9.20. Found: C, 68.97; H, 9.18.

<u>Cyclohexyl (2*R**,3*S**)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-3-hydroxy-3-phenylpropionate (*syn*-**5j**)</u>

白色結晶：mp 97-97.5 °C (hexane). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 3500, 1695 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.07 (3H, s, SiMe), 0.17 (3H, s, SiMe), 0.93 (9H, s, ^{t}Bu), 1.21-1.68 (10H, m, CH_2), 2.69 (1H, d, J=8.6 Hz, CHSi), 4.42-4.70 (1H, m, OCH), 5.11 (1H, d, J=8.6 Hz, C<u>H</u>OH), 7.22-7.34 (5H, m, ArH). *Anal.* Calcd for $C_{21}H_{34}O_3Si$: C, 69.61; H, 9.39. Found: C, 69.46; H, 9.37.

<u>Cyclohexyl (2*R**,3*S**)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-3-hydroxy-5-phenylpentanoate (*syn*-**5k**)</u>

無色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 3500, 1695, 1600 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.06 (3H, s, SiMe), 0.21(3H, s, SiMe), 0.94 (9H, s, ^{t}Bu), 1.23-1.45 (10H, m, CH_2), 1.60-1.94 (2H, m, $PhCH_2C\underline{H_2}$), 2.35 (1H, d, J=5.6 Hz, CHSi), 2.59-3.01 (2H, m, $PhCH_2$), 4.07-4.18 (1H, m, C<u>H</u>OH), 4.69-4.81 (1H, m, OCH), 7.18-7.34 (5H, m, ArH). HRMS Calcd for $C_{17}H_{22}O_3Si$ (M^+-^{t}BuMe$_2$SiOH): 258.1620. Found 258.1624.

<u>Cyclohexyl (2*R**,3*S**)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-3-hydroxyheptanoate (*syn*-**5l**)</u>

無色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 3500, 1690 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.05 (3H, s, SiMe), 0.21(3H, s, SiMe), 0.90 (3H, t, J=7.0 Hz, CH_3), 0.94 (9H, s, ^{t}Bu), 1.18-1.91 (16H, m, CH_2), 2.30 (1H, d, J=6.6 Hz, CHSi), 3.98-4.10 (1H, m, C<u>H</u>OH), 4.68-4.82 (1H, m, OCH). *Anal.* Calcd for $C_{19}H_{38}O_3Si$: C, 66.61; H, 11.18. Found: C, 66.34; H, 11.10.

<u>Cyclohexyl (2*R**,3*S**)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-3-hydroxy-4,4-dimethylpentanoate (*syn*-**5m**)</u>

白色結晶：mp 85-86 °C (hexane). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 3500, 1695 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.03 (3H, s, SiMe), 0.17 (3H, s, SiMe), 0.89 (9H, s, ^{t}Bu), 0.93 (9H, s, ^{t}Bu), 1.30-1.88 (10H, m, CH_2), 2.48 (1H, d, J=9.9 Hz, CHSi), 4.02 (1H, d, J=9.9 Hz, C<u>H</u>OH), 4.62-4.76 (1H, m, OCH). *Anal.* Calcd for $C_{19}H_{38}O_3Si$: C, 66.61; H, 11.18. Found: C, 66.32; H, 11.19.

Cyclohexyl (2*R**,3*S**)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-3-hydroxy-4-methylpentanoate (*syn*-**5n**)

白色結晶：mp 48.5-49 °C (hexane). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 3500, 1695 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.05 (3H, s, SiMe), 0.20 (3H, s, SiMe), 0.94 (3H, t, *J*=6.5 Hz, CH_3), 0.94 (9H, s, ^{t}Bu), 0.95 (3H, t, *J*=6.5 Hz, CH_3), 1.25-1.88 (11H, m, CH, CH_2), 2.41 (1H, d, *J*=8.8 Hz, CHSi), 3.87-3.96 (1H, m, C<u>H</u>OH), 4.67-4.78 (1H, m, OCH). *Anal.* Calcd for $C_{18}H_{36}O_3Si$: C, 65.44; H, 11.08. Found: C, 65.80; H, 11.04.

α,β-不飽和エステル [(*E*)-**6**] 合成の一般操作法

窒素雰囲気下、室温にて水素化ナトリウム (60 % in mineral oil, 0.125 mmol) の無水THF (1.0 ml) 懸濁液に*syn*-**5** (0.124 mmol) の無水THF (1.0 ml) 溶液を加え、室温で1.5時間撹拌した。反応液に飽和塩化アンモニウム水溶液を加え撹拌後、エーテルで抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮し、残渣を分取薄層クロマトグラフィー (AcOEt-hexane) で精製し、目的物を得た。**6**の純度は^{1}H-NMR (250 MHz) 解析により99%以上であると決定した。純度及び収率はTable 2にまとめた。

Methyl (*E*)-Cinnamate [(*E*)-**6c**]

無色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1700, 1640, 1600 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 3.81 (3H, s, OMe), 6.45 (1H, d, *J*=16.5 Hz, =CHCO), 7.33-7.54 (5H, m, ArH), 7.67 (1H, d, *J*=16.5 Hz, PhCH=).

Neopentyl (*E*)-Cinnamate [(*E*)-**6d**]

無色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1700, 1640, 1600 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 1.00 (9H, s, ^{t}Bu), 3.91 (2H, s, OCH_2), 6.47 (1H, d, *J*=16.3 Hz, =CHCO), 7.35-7.56 (5H, m, ArH), 7.69 (1H, d, *J*=16.3 Hz, PhCH=). HRMS Calcd for $C_{14}H_{18}O_2$: 218.1307. Found 218.1307.

Cyclohexyl (*E*)-Cinnamate [(*E*)-**6j**]

無色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1690, 1640, 1600 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 1.35-1.95 (10H, m, CH_2), 4.72-4.91 (1H, m, OCH), 6.43 (1H, d, *J*=16.0 Hz, =CHCO), 7.34-7.54 (5H, m, ArH), 7.67 (1H, d, *J*=16.0 Hz, PhCH=). *Anal.* Calcd for $C_{15}H_{18}O_2$: C, 78.23; H, 7.88. Found: C, 77.96; H, 8.03.

α,β-不飽和エステル [(*Z*)-**6**] 合成の一般操作法

窒素雰囲気下、-20 ℃にて*syn*-**5** (0.17 mmol) の無水塩化メチレン (2.0 ml) 溶液に三フッ化ホウ素エーテル錯体 (0.19 mmol) を加え、同温で4時間撹拌した。反応液に飽和重曹水を加え10分間撹拌後、エーテルで抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮し、残渣を分取薄層クロマトグラフィー (AcOEt-hexane) で精製し、目的物を得た。(*Z*)-**6**の純度は^{1}H-NMR (250 MHz) 解析により決定した。純度及び収率はTable 2にまとめた。

Methyl (*Z*)-Cinnamate [(*Z*)-**6c**]

無色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1710, 1630, 1600 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 3.71 (3H, s, OMe), 5.95 (1H, d, *J*=12.8 Hz, =CHCO), 6.95 (1H, d, *J*=12.8 Hz, PhCH=), 7.31-7.60 (5H, m, ArH).

Neopentyl (*Z*)-Cinnamate [(*Z*)-**6d**]

無色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1700, 1620, 1600 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.87 (9H, s, ^{t}Bu), 3.81 (2H, s, OCH_2), 5.98 (1H, d, *J*=12.8 Hz, =CHCO), 6.69 (1H, d, *J*=12.8 Hz, PhCH=), 7.29-7.58 (5H, m, ArH). *Anal.* Calcd for $C_{14}H_{18}O_2$: C, 77.08; H, 8.31. Found: C, 76.68; H, 8.45.

3-Pentyl (*Z*)-Cinnamate [(*Z*)-**6h**]

無色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1710, 1630, 1600 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.85 (6H, t, *J*=6.3 Hz, CH_3), 1.50-1.62 (4H, m, CH_2), 4.80 (1H, quintet, *J*=6.3 Hz, OCH), 5.96 (1H, d, *J*=12.5 Hz, =CHCO), 6.94 (1H, d, *J*=12.5 Hz, PhCH=), 7.30-7.60 (5H, m, ArH). HRMS Calcd for $C_{14}H_{18}O_2$: 218.1304. Found 218.1297.

Cyclohexyl (*Z*)-Cinnamate [(*Z*)-**6j**]

無色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1705, 1625, 1600 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 1.17-1.89 (10H, m, CH_2), 4.70-4.85 (1H, m, OCH), 5.94 (1H, d, *J*=12.5 Hz, =CHCO), 6.92 (1H, d, *J*=12.5 Hz, PhCH=), 7.28-7.58 (5H, m, ArH). *Anal.* Calcd for $C_{15}H_{18}O_2$: C, 78.23; H, 7.88. Found: C, 78.06; H, 8.01.

Cyclohexyl (*Z*)-5-Phenyl-2-pentenoate [(*Z*)-**6k**]

無色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1710, 1640, 1600 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 1.24-1.90 (10H, m, CH_2), 2.73-2.79 (2H, m, $PhCH_2C\underline{H_2}$), 2.93-3.04 (2H, m, $PhCH_2$), 4.75-4.85 (1H,m, OCH), 5.76 (1H, dt, *J*=11.8, 1.8 Hz, =CHCO), 6.20 (1H, dt, *J*=11.8, 7.5 Hz, $CH_2C\underline{H}$=), 7.14-7.32 (5H, m, ArH). *Anal.* Calcd for $C_{17}H_{22}O_2$: C, 79.03; H, 8.59. Found: C, 78.66; H, 8.73.

Cyclohexyl (*Z*)-5-Methyl-2-pentenoate [(*Z*)-**6n**]

無色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1710, 1640 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 1.02 (6H, d, *J*=6.7 Hz, CH_3), 1.22-1.90 (10H, m, CH_2), 3.52-3.62 (1H, m, CH), 4.77-4.85 (1H,m, OCH), 5.62 (1H, d, *J*=11.6 Hz, =CHCO), 5.96 (1H, dd, *J*=11.6, 9.8 Hz, CHC<u>H</u>=). HRMS Calcd for $C_{12}H_{20}O_2$: 196.1464. Found 196.1471.

第一章第二節の実験

シリルケテン (**1**) とアルコキシスタナン (**2**) 及びイミン (**8**) とのone-pot反応の一般操作法；*syn*-β-アミノ-α-シリルエステル (**9**) の合成法

窒素雰囲気下、-40 ℃にて**2** (1.05 mmol) の無水塩化メチレン (8 ml) 溶液に**1** (1.0 mmol) を加えて2時間撹拌後-78 ℃に冷却し、**8** (0.85 mmol) と四塩化チタン (1.0 mmol) を順次加えた。同温で1時間撹拌後、徐々に室温まで昇温後、1日撹拌し、飽和重曹水を加えてエーテルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮した。残渣をカラムクロマトグラフィー (AcOEt-hexane) で精製し、*syn*-**9**を得た。**9**のジアステレオマー比 (*syn* : *anti* = ≥98 : 2) は^{1}H-NMR (250 MHz) 解析により決定した。収率はTable 3に示した。

Methyl (2*R**,3*S**)-3-Benzylamino-3-phenyl-2-(trimethylsilyl)propionate (*syn*-**9a**)

白色結晶：mp 97.5-98 ℃ (hexane). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 3400, 1710, 1600 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.18 (9H, s, $SiMe_3$), 2.47 (1H, d, *J*=11.6 Hz, CHSi), 3.40 (3H, s, OMe), 3.48 (2H, s, $PhCH_2$), 4.03 (1H, d, *J*=11.6 Hz, C<u>H</u>NHBn), 7.20-7.34 (10H, m, ArH). *Anal.* Calcd for $C_{20}H_{27}NO_2Si$: C, 70.33; H, 7.97; N, 4.10. Found: C, 70.13; H, 7.69; N, 4.23.

Methyl (2*R**,3*S**)-3-Benzylamino-2-(*tert*-butyldimethylsilyl)-3-phenylpropionate (*syn*-**9b**)

白色結晶：mp 87.5-88 ℃ (hexane). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 3400, 1710, 1600 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.06 (3H, s, SiMe), 0.25 (3H, s, SiMe), 0.95 (9H, s, ^{t}Bu), 2.62 (1H, d, *J*=11.4 Hz, CHSi), 3.34 (3H, s, OMe), 3.43 (1H, d, *J*=12.0 Hz, $PhCH_2$), 3.50 (1H, d, *J*=12.0 Hz, $PhCH_2$), 4.00 (1H, d, *J*=11.4 Hz, C<u>H</u>NHBn), 7.20-7.39 (10H, m, ArH). *Anal.* Calcd for $C_{23}H_{33}NO_2Si$: C, 72.01; H, 8.67; N, 3.65. Found: C, 71.94; H, 8.56; N, 3.70.

Methyl (2*R**,3*S**)-3-Benzylamino-2-(*tert*-butyldimethylsilyl)-4-methylpentanoate (*syn*-**9c**)

無色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 3500, 1705, 1600 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.09 (3H, s, SiMe), 0.17 (3H, s, SiMe), 0.88 (9H, s, ^{t}Bu), 0.99 (3H, d, *J*=6.8 Hz, CH_3), 1.02 (3H, d, *J*=6.8 Hz, CH_3), 1.91-2.09 (1H, m, CH), 2.38 (1H, d, *J*=10.0 Hz, CHSi), 3.16 (1H, dd, *J*=10.0, 2.6 Hz, C<u>H</u>NHBn), 3.62 (3H, s, OMe), 3.88 (1H, d, *J*=12.2 Hz, $PhCH_2$), 3.90 (1H, d, *J*=12.2 Hz, $PhCH_2$), 7.21-7.38 (5H, m, ArH). *Anal.* Calcd for $C_{20}H_{35}NO_2Si$: C, 68.71; H, 10.09; N, 4.01. Found: C, 68.69; H, 10.11; N, 4.18.

Ethyl (2*R**,3*S**)-3-Benzylamino-2-(*tert*-butyldimethylsilyl)-3-phenylpropionate (*syn*-**9d**)

白色結晶：mp 50.5-51 ℃ (hexane). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 3500, 1705, 1600 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.07 (3H, s, SiMe), 0.25 (3H, s, SiMe), 0.95 (9H, s, ^{t}Bu), 0.95 (3H, t, *J*=7.3 Hz, CH_3), 2.53 (1H, d, *J*=11.3 Hz, CHSi), 3.41 (1H, d, *J*=13.0 Hz, $PhCH_2$), 3.48 (1H, d, *J*=13.0 Hz, $PhCH_2$), 3.68-3.85 (2H, m, OCH_2), 3.96 (1H, d, *J*=11.3 Hz, C<u>H</u>NHBn), 7.19-7.31 (10H, m, ArH). *Anal.* Calcd for $C_{24}H_{35}NO_2Si$: C, 72.49; H, 8.87; N, 3.52. Found: C, 72.50; H, 8.97;

N, 3.48.

Methyl (2*R**,3*S**)-3-Benzylamino-2-(dimethylphenylsilyl)-3-phenylpropionate (*syn*-**9e**)

白色結晶：mp 83.5-84 ℃ (hexane). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 3430, 1730, 1600 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.43 (3H, s, SiMe), 0.49 (3H, s, SiMe), 2.69 (1H, d, *J*=11.6 Hz, CHSi), 3.23 (3H, s, OMe), 3.29 (1H, d, *J*=12.9 Hz, $PhCH_2$), 3.36 (1H, d, *J*=12.9 Hz, $PhCH_2$), 4.00 (1H, d, *J*=11.6 Hz, C<u>H</u>NHBn), 7.09-7.61 (15H, m, ArH). *Anal.* Calcd for $C_{23}H_{33}NO_2Si$: C, 74.40; H, 7.47; N, 3.47. Found: C, 74.61; H, 7.35; N, 3.45.

Ethyl (2*R**,3*S**)-3-Benzylamino-2-(dimethylphenylsilyl)-4-methylpentanoate (*syn*-**9f**)

無色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 3500, 1705, 1600 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.36 (3H, s, SiMe), 0.42 (3H, s, SiMe), 0.85 (3H, d, *J*=6.8 Hz, CH_3), 0.90 (3H, d, *J*=6.8 Hz, CH_3), 1.13 (3H, t, *J*=7.5 Hz, CH_3), 2.00-2.10 (1H, m, CH), 2.47 (1H, d, *J*=10.8 Hz, CHSi), 3.25 (1H, dd, *J*=10.8, 2.8 Hz, C<u>H</u>NHBn), 3.48 (1H, d, *J*=12.0 Hz, $PhCH_2$), 3.81 (1H, d, *J*=12.0 Hz, $PhCH_2$), 3.69-3.90 (2H, m, OCH_2), 7.10-7.38 (10H, m, ArH). HRMS Calcd for $C_8H_{14}O_2Si$ (M^+-$PhMe_2SiNHBn$): 142.0993. Found 142.0993.

(2*R**,3*S**)-3-Benzylamino-2-(dimethylphenylsilyl)-3-phenylpropan-1-ol (**10**)

窒素雰囲気下、0 ℃にて水素化リチウムアルミニウム (54 mg, 1.4 mmol) の無水エーテル (2 ml) 懸濁液に *syn*-**9e** の無水エーテル (14 ml) 溶液を加え10分間撹拌後、室温で30分間撹拌した。この反応液をゆっくり水にあけ、10分間撹拌後、エーテルで抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮後、残渣をカラムクロマトグラフィー (AcOEt : hexane = 3 : 1) で精製し、**10** (117 mg, 89 %) を得た。無色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 3300, 1600 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.06 (3H, s, SiMe), 0.10 (3H, s, SiMe), 1.95 (1H, ddd, *J*=9.6, 4.4, 3.2 Hz, CHSi), 3.58 (1H, d, *J*=12.9 Hz, $PhCH_2$), 3.66 (1H, d, *J*=12.9 Hz, $PhCH_2$), 3.75 (1H, dd, *J*=11.4, 3.2 Hz, C<u>H</u>$_2$OH), 4.00 (1H, dd, *J*=11.4, 9.6 Hz, C<u>H</u>$_2$OH), 4.14 (1H, d, *J*=4.4 Hz, C<u>H</u>NHBn), 7.14-7.48 (15H, m, ArH). HRMS Calcd for $C_{24}H_{29}NOSi$: 375.2019. Found 375.2032.

(4*S**,5*R**)-3-Benzylamino-5-(dimethylphenylsilyl)-4-phenyltetrahydro-1,3-oxazin-2-one (**11**)

窒素雰囲気下、-20 ℃にて水素化ナトリウム (60 % in mineral oil, 0.060 mmol) の無水THF (0.2 ml) 懸濁液に**10** (11.3 mg, 0.030 mmol) の無水THF (0.3 ml) 溶液を加えた。反応液に室温にて*N,N'*-カルボニルジイミダゾールを加え、30分間撹拌後、75 ℃にて5時間撹拌した。反応液に飽和塩化アンモニウム水溶液を加え撹拌後、エーテルで抽出し、炭酸カリウムで乾燥した。減圧濃縮し、残渣を分取薄層クロマトグラフィー (AcOEt : CH_2Cl_2 = 1 : 30)で精製し、**11** (7.1 mg, 59 %) を得た。淡黄色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1675, 1600 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: -0.18 (3H, s, SiMe), -0.14 (3H, s, SiMe), 2.10 (1H, ddd, *J*=13.2, 5.3, 4.3 Hz, 5-H), 3.46 (1H, d, *J*=15.2 Hz, $PhCH_2$), 4.27 (1H, ddd, *J*=11.6, 4.3, 1.5 Hz, 6-eqH), 4.35 (1H, dd, *J*=5.3, 1.5 Hz, 4-H), 4.60 (1H, dd, *J*=13.2, 11.6 Hz, 6-axH), 5.20 (1H,

d, J=15.2 Hz, $PhCH_2$), 6.95-7.00 (2H, m, ArH), 7.17-7.41 (13H, m, ArH). HRMS Calcd for $C_{25}H_{27}NO_2Si$: 401.1811. Found 401.1791.

(2*R**,3*S**)-1-Acetoxy-3-(*N*-benzylacetoamido)-2-(dimethylphenylsilyl)-3-phenylpropane (**12**)

窒素雰囲気下、0 ℃にて**10** (83.5 mg, 0.22 mmol) の無水塩化メチレン (2.5 ml) 溶液にアセチルクロリド (0.16 ml, 2.2 mmol) とピリジン (0.35 ml, 4.4 mmol) を加え2時間撹拌後、室温で30分間撹拌した。この反応液をゆっくり水にあけ、10分間撹拌した。水を加え塩化メチレンで抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮後、残渣を分取薄層クロマトグラフィー (AcOEt : hexane = 1 : 3) で精製し、**12** (93 mg, 95 %) を得た。白色結晶：mp 163-163.5 ℃ (hexane). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1725, 1635, 1600 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.38 (3H, s, SiMe), 0.60 (3H, s, SiMe), 1.50 (3H, s, $NCOCH_3$), 2.00 (3H, s, $OCOCH_3$), 2.23 (1H, ddd, J=12.5, 3.3, 2.6 Hz, CHSi), 3.03 (1H, d, J=18.5 Hz, $PhCH_2$), 3.97 (1H, dd, J=11.6, 2.6 Hz, CH_2OAc), 4.03 (1H, d, J=18.5 Hz, $PhCH_2$), 4.27 (1H, dd, J=11.6, 3.3 Hz, CH_2OAc), 6.11 (2H, d, J=7.3 Hz, ArH), 6.33 (1H, d, J=12.5 Hz, CHNAcBn), 6.82-7.63 (13H, m, ArH). *Anal.* Calcd for $C_{28}H_{33}NO_3Si$: C, 73.16; H, 7.23; N, 3.05. Found: C, 73.12; H, 7.30; N, 2.93.

(2*R**,3*S**)-1,2-Diacetoxy-3-(*N*-benzylacetoamido)-3-phenylpropane (**14**)

窒素雰囲気下、室温にて**12** (20 mg, 0.044 mmol) の無水塩化メチレン (1 ml) 溶液に臭素 (40 mg, 0.25 mmol) を加え2時間撹拌した。減圧濃縮し、残渣を THF (1 ml) に溶かし、イソプロパノール (0.04 ml, 0.5 mmol) とトリエチルアミン (0.015 ml, 0.1 mmol) を加え、1時間撹拌した。水を加え塩化メチレンで抽出した。飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧濃縮し、**13**を得た。^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.26 (3H, s, SiMe), 0.31 (3H, s, SiMe), 1.21 (3H, d, J=6.0 Hz, CH_3), 1.24 (3H, d, J=6.0 Hz, CH_3), 1.85 (3H, s, $NCOCH_3$), 1.97 (3H, s, $OCOCH_3$), 2.06-2.20 (1H, m, CHSi), 3.88 (1H, dd, J=11.3, 1.5 Hz, CH_2OAc), 4.09 (1H, septet, J=6.0 Hz, OCH), 4.25 (1H, dd, J=11.3, 3.1 Hz, CH_2OAc), 4.63 (2H, br s, $PhCH_2$), 6.27 (1H, d, J=12.8 Hz, CHNAcBn), 6.97-7.48 (10H, m, ArH).

13をTHF-メタノール (1 : 1, 0.6 ml) に溶かし、フッ化カリウム (8 mg, 0.14 mmol)、重炭酸カリウム (14 mg, 0.14 mmol) 及び30 % 過酸化水素水 (0.05 ml) を加え、1日撹拌した。飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液を加えて撹拌後、塩化メチレンで抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮後、残渣を無水塩化メチレン (1 ml) に溶かし、ピリジン (0.07 ml, 0.90 mmol)、無水酢酸 (0.04 ml, 0.45 mmol) 及び4-*N*,*N*-ジメチルアミノピリジン (6 mg, 0.045 mmol) を加え、1日撹拌した。減圧濃縮後、残渣を分取薄層クロマトグラフィー (AcOEt : hexane = 2 : 1) で精製し、**14** (11 mg, 64 %) を得た。無色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1740,1640, 1600 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 1.96 (3H, s, $COCH_3$), 2.01 (3H, s, $COCH_3$), 2.07 (3H, s, $COCH_3$), 3.84 (1H, dd, J=12.2, 6.3 Hz, CH_2OAc), 4.36 (1H, dd, J=12.2, 2.3 Hz, CH_2OAc), 4.43 (1H, d, J=17.8 Hz, $PhCH_2$), 4.58 (1H, d, J=17.8 Hz, $PhCH_2$), 5.92 (1H, ddd, J=10.5, 6.3, 2.3 Hz, CHOAc), 6.09 (1H, d, J=10.5 Hz, CHNAcBn), 6.76-6.80 (2H, m, ArH), 7.04-7.13 (3H, m, ArH), 7.21-7.41 (5H, m, ArH). HRMS Calcd for $C_{22}H_{25}NO_5$: 383.1733. Found 383.1733.

第二章の実験

無水塩化セリウムは、その七水和物より文献記載[39]の方法で脱水乾燥させた。

シリルケテン (**1**) と有機セリウム反応剤 (**18**) との反応の一般操作法；α-シリルケトン (**15**) の合成法

Method A

窒素雰囲気下、無水塩化セリウム (490 mg, 2.0 mmol) を無水THF (6 ml) に懸濁させ、1日撹拌した。この懸濁液を-78 ℃に冷却し、アルキルリチウム (2.0 mmol) を加え、1.5時間撹拌した。**1** (208 mg, 1.33 mmol) の無水THF (1 ml) 溶液を10分間かけて加え、1.5時間撹拌後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて10分間撹拌し、セライト濾過した。濾液をエーテルで抽出し、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧濃縮して**15**を得た。**15a,d-h,l**は、粗生成物の^{1}H-NMR (250 MHz) 測定により≥95 %の純度であり、また**15b,c**は、粗生成物の^{1}H-NMR (250 MHz) 測定により、不純物は反応に用いたTHFのみであることがわかり、それらの収率をTable 4に示した。尚、**15b,c**の蒸留による単離収率はそれぞれ58, 60 %であった。**15f,g**の場合は、フラッシュカラムクロマトグラフィー (pentane : Et_2O = 80 : 1) で精製した単離収率をTable 4に示した。

2-(Trimethylsilyl)-1-phenylethan-1-one (**15a**)

無色油状物：bp 65-70 ℃ (0.18 mmHg)(bath temp.) [lit.[27a] 78-79 ℃ (1 mmHg)]. IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1655, 1595 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.08 (9H, s, $SiMe_3$), 2.76 (2H, s, $SiCH_2CO$), 7.34-7.62 (3H, m, ArH), 7.88-7.99 (2H, m, ArH). MS *m/z*: 192 (M^+).

1-(Triethylsilyl)propan-2-one (**15b**)

無色油状物：bp 85-90 ℃ (10 mmHg)(bath temp.) [lit.[27a] 89-90 ℃ (10 mmHg)]. IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1680 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.64 (6H, q, J=7.5 Hz, $SiCH_2$), 0.96 (9H, t, J=7.5 Hz, CH_3), 2.10 (3H, s, $COCH_3$), 2.22 (2H, s, $SiCH_2CO$). MS *m/z*: 143 (M^+-Et).

1-(Triethylsilyl)hexan-2-one (**15c**)

無色油状物：bp 125-130 ℃ (25 mmHg)(bath temp.). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1680 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.61 (6H, q, J=7.5 Hz, $SiCH_2$), 0.90 (3H, t, J=7.5 Hz, CH_3), 0.96 (9H, t, J=7.5 Hz, CH_3), 1.31 (2H, hextet, J=7.5 Hz, CH_2), 1.53 (2H, quintet, J=7.5 Hz, CH_2), 2.19 (2H, s, $SiCH_2CO$), 2.35 (2H, t, J=7.5 Hz, $COCH_2$). MS *m/z*: 185 (M^+-Et). *Anal.* Calcd for $C_{12}H_{26}OSi$: C, 67.22; H, 12.22. Found: C, 67.17; H, 12.33.

2-(Triethylsilyl)-1-phenylethan-1-one (**15d**)

無色油状物：bp 125-130 ℃ (4 mmHg)(bath temp.) [lit.[27a] 106-107 ℃ (1.5 mmHg)]. IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1660, 1600 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.57 (6H, q, J=8.3 Hz, $SiCH_2$), 0.92 (9H, t, J=8.3 Hz, CH_3), 2.70 (2H, s, $SiCH_2CO$), 7.33-7.62 (3H, m, ArH), 7.88-7.92 (2H, m, ArH).

MS *m/z*: 205 (M^+-Et).

1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)propan-2-one (**15e**)

無色油状物：bp 100-105 ℃ (150 mmHg)(bath temp.) [lit.[37b] 40-42 ℃ (100 mmHg)]. IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1680 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.05 (6H, s, $SiMe_2$), 0.87 (9H, s, ^{t}Bu), 2.08 (3H, s, $COCH_3$), 2.20 (2H, s, $SiCH_2CO$). MS *m/z*: 115 (M^+-^{t}Bu).

1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)butan-2-one (**15f**)

無色油状物：bp 75-80 ℃ (17 mmHg)(bath temp.). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1680 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.05 (6H, s, $SiMe_2$), 0.90 (9H, s, ^{t}Bu), 1.03 (3H, t, *J*=7.5 Hz, CH_3), 2.19 (2H, s, $SiCH_2CO$), 2.38 (2H, q, *J*=7.5 Hz, $COCH_2$). MS *m/z*: 129 (M^+-^{t}Bu). *Anal.* Calcd for $C_{10}H_{22}OSi$: C, 64.45; H, 11.90. Found: C, 64.21; H, 11.94.

1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)pentan-2-one (**15g**)

無色油状物：bp 85-90 ℃ (12 mmHg)(bath temp.). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1680 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.06 (6H, s, $SiMe_2$), 0.90 (9H, s, ^{t}Bu), 0.91 (3H, t, *J*=7.5 Hz, CH_3), 1.58 (2H, hextet, *J*=7.5 Hz, CH_2), 2.18 (2H, s, $SiCH_2CO$), 2.33 (2H, t, *J*=7.5 Hz, $COCH_2$). HRMS Calcd for $C_7H_{15}OSi$ (M^+-^{t}Bu): 143.0889. Found 143.0886.

1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)hexan-2-one (**15h**)

無色油状物：bp 120-130 ℃ (48 mmHg)(bath temp.). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1680 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.04 (6H, s, $SiMe_2$), 0.89 (9H, s, ^{t}Bu), 0.90 (3H, t, *J*=7.5 Hz, CH_3), 1.30 (2H, hextet, *J*=7.5 Hz, CH_2), 1.53 (2H, quintet, *J*=7.5 Hz, CH_2), 2.18 (2H, s, $SiCH_2CO$), 2.35 (2H, t, *J*=7.5 Hz, $COCH_2$). HRMS Calcd for $C_8H_{17}OSi$ (M^+-^{t}Bu): 157.1046. Found 157.1040. *Anal.* Calcd for $C_{12}H_{26}OSi$: C, 67.22; H, 12.22. Found: C, 66.66; H, 12.24.

2-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-1-phenylethan-1-one (**15l**)

無色油状物：bp 90-95 ℃ (0.4 mmHg)(bath temp.). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1655, 1595 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.01 (6H, s, $SiMe_2$), 0.95 (9H, s, ^{t}Bu), 2.73 (2H, s, $SiCH_2CO$), 7.31-7.65 (3H, m, ArH), 7.80-7.95 (2H, m, ArH). HRMS Calcd for $C_{10}H_{13}OSi$ (M^+-^{t}Bu): 177.0737. Found 177.0744.

Method B

Method Aに従って、無水塩化セリウム (370 mg, 1.5 mmol) とアルキルリチウム (1.5 mmol) から調製した**18**を**1** (154 mg, 1.0 mmol) と反応させ、この反応液に-78 ℃でHMPA (1.5 ml)とアルキルハライド (**17**)(5.0 mmol) を加えて徐々に室温まで昇温し、1日撹拌した。Method Aと同様に後処理し、フラッシュカラムクロマトグラフィー (pentane - Et_2O - Et_3N) で精製し、**15**を得た。収率をTable 4に示した。

2-(*tert*-Butyldimethylsilyl)heptan-3-one (**15i**)

無色油状物：bp 80-85 ℃ (20 mmHg)(bath temp.). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1670 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: -0.01 (3H, s, SiMe), 0.04 (3H, s, SiMe), 0.90 (3H, t, *J*=7.3 Hz, CH_3), 0.93 (9H, s, ^{t}Bu), 1.20 (3H, d, *J*=7.0 Hz, CH_3), 1.24-1.39 (2H, m, CH_2), 1.42-1.62 (2H, m, CH_2), 2.31-2.39 (2H, m, $COCH_2$), 2.52 (1H, q, *J*=7.0 Hz, SiCHCO). MS *m/z*: 171 (M^+-^{t}Bu). *Anal.* Calcd for $C_{13}H_{28}OSi$: C, 68.35; H, 12.35. Found: C, 68.43; H, 12.51.

3-(*tert*-Butyldimethylsilyl)octan-4-one (**15j**)

無色油状物：bp 105-110 ℃ (8 mmHg)(bath temp.). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1680 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: -0.05 (3H, s, SiMe), 0.02 (3H, s, SiMe), 0.85 (3H, t, *J*=7.5 Hz, CH_3), 0.91 (3H, t, *J*=6.6 Hz, CH_3), 0.92 (9H, s, ^{t}Bu), 1.24-1.66 (6H, m, CH_2), 2.25-2.45 (3H, m, $COCH_2$, SiCHCO). MS *m/z*: 185 (M^+-^{t}Bu). *Anal.* Calcd for $C_{14}H_{30}OSi$: C, 69.35; H, 12.47. Found: C, 69.09; H, 12.48.

2-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-1-phenylheptan-3-one (**15k**)

無色油状物：bp 115-120 ℃ (0.1 mmHg)(bath temp.). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1680, 1600 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.00 (3H, s, SiMe), 0.13 (3H, s, SiMe), 0.73 (3H, t, *J*=7.3 Hz, CH_3), 0.99 (9H, s, ^{t}Bu), 0.96-1.35 (4H, m, CH_2), 1.90-2.02 (1H, m, $COCH_2$), 2.16-2.28 (1H, m, $COCH_2$), 2.68-2.86 (2H, m, $PhCH_2$), 3.16-3.31 (1H, m, SiCHCO), 7.05-7.25 (5H, m, ArH). HRMS Calcd for $C_{19}H_{32}OSi$: 304.2220. Found 304.2220.

2-(*tert*-Butyldimethylsilyl)hexan-3-one (**15m**)

無色油状物：bp 120-130 ℃ (45 mmHg)(bath temp.). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1670 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: -0.01 (3H, s, SiMe), 0.05 (3H, s, SiMe), 0.91 (3H, t, *J*=7.9 Hz, CH_3), 0.93 (9H, s, ^{t}Bu), 1.20 (3H, d, *J*=7.0 Hz, CH_3), 1.46-1.69 (2H, m, CH_2), 2.27-2.37 (2H, m, $COCH_2$), 2.51 (1H, q, *J*=7.0 Hz, SiCHCO). HRMS Calcd for $C_{12}H_{26}OSi$: 214.1753. Found 214.1759.

4-(*tert*-Butyldimethylsilyl)hexan-3-one (**15n**)

無色油状物：bp 95-100 ℃ (15 mmHg)(bath temp.). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1680 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: -0.06 (3H, s, SiMe), 0.02 (3H, s, SiMe), 0.84 (3H, t, *J*=7.5 Hz, CH_3), 0.92 (9H, s, ^{t}Bu), 1.03 (3H, t, *J*=7.1 Hz, CH_3), 1.41-1.53 (2H, m, CH_2), 2.28 (2H, q, *J*=7.5 Hz, $COCH_2$), 2.32-2.45 (1H, m, SiCHCO). *Anal.* Calcd for $C_{12}H_{26}OSi$: C, 67.22; H, 12.22. Found: C, 67.25; H, 12.25.

エチルプロピルケトン (**20**) からシリルエノールエーテル (**16m,n**) の合成

窒素雰囲気下、-78 ℃にてLDA (2.1 mmol) の無水THF (4.8 ml) 溶液に、**20** (200 mg, 2.0 mmol) の無水THF (0.5 ml) 溶液を10分間かけて加え、1時間撹拌後、HMPA (1.2 ml) を加えて30分間撹拌した。*tert*-ブチルジメチルシリルクロリド (510 mg, 3.4 mmol) の無水THF (1 ml) 溶液を5分間かけて加え、室温で1時間撹拌した。反応液を減圧濃縮後、残渣にペ

ンタン(50 ml) を加え、氷水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥、減圧濃縮し、(*E*)-**16m** : (*Z*)-**16m** : (*E*)-**16n** : (*Z*)-**16n**=18 : 46 : 9 : 27の混合物 (447 mg, quant.) を得た。無色油状物：^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 4.40 (27/100×1H, t, *J*=7.0 Hz, =C<u>H</u>CH$_2$), 4.48 (46/100×1H, q, *J*=6.7 Hz, CH$_3$C<u>H</u>=), 4.57 (9/100×1H, t, *J*=7.0 Hz, =C<u>H</u>CH$_2$), 4.62 (18/100×1H, q, *J*=6.7 Hz, CH$_3$C<u>H</u>=).

第三章の実験

リンイリド (**21**)[56] 及びビストリメチルシリルケテン (**25c**)[8] は、文献記載の方法で合成した。二置換シリルケテン (**25a,b**) の合成については、第四章の実験 (**31b,l**の合成) を参照されたい。

<u>Ethyl 4-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-2,3-butadienoate (**23a**). シリルケテン (**1a,b**) と安定化イリド (**21a,b**) との反応によるシリルアレン (**23a,b**) 合成 の代表的な操作法 (Entries 2, 3 in Table 5)</u>

窒素雰囲気下、-40 ℃にて**1b** (0.19 g, 1.2 mmol) の無水塩化メチレン (12 ml) とヘキサン (1.3 ml) の混合溶液に、**21a** (0.35 g, 1.0 mmol) の同混合溶液 (13.3 ml)を1時間かけて加えた。同温で1時間撹拌後、ヘキサン (30 ml) を加え濾過し、およそ20 %の体積になるまで室温以下で減圧濃縮した。再びヘキサン (30 ml) を加え、同様の操作を2回繰り返した。溶媒を完全に留去し、シリルアレン (**23a**) とシリルアセチレン (**24a**) を91 : 9の混合物として得た (0.20 g, 89 %)。無色油状物：bp 64-65 ℃ (0.25 mmHg)(bath temp.). HRMS Calcd for $C_{11}H_{19}O_2Si$ (M^+-Me): 211.1155. Found 211.1162. *Anal*. Calcd for $C_{12}H_{22}O_2Si$: C, 63.66; H, 9.80. Found: C, 63.18; H, 9.63. **23a:** IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1933, 1703 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.10 (6H, s, SiMe$_2$), 0.91 (9H, s, ^{t}Bu), 1.24 (3H, t, *J*=8.4 Hz, CH$_3$), 4.05-4.24 (2H, m, OCH$_2$), 5.26 (1H, d, *J*=6.5 Hz, =CHCO), 5.38 (1H, d, *J*=6.5 Hz, SiCH=).

24a: IR ν_{max} ($CHCl_3$): 2186, 1736 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.09 (6H, s, SiMe$_2$), 0.93 (9H, s, ^{t}Bu), 1.27 (3H, t, *J*=7.2 Hz, CH$_3$), 3.30 (2H, s, CH$_2$), 4.18 (2H, q, *J*=7.2 Hz, OCH$_2$).

<u>4-(Trimethylsilyl)-2,3-butadienonitrile (**23b**)</u>

無水塩化メチレンーヘキサン混合溶媒の代わりに無水塩化メチレンを用いたこと以外は、**23a**の合成法と同様の操作で、シリルアレン (**23b**) とシリルアセチレン (**24b**) を92 : 8の混合物として得た。無色油状物：bp 47-49 ℃ (1.5 mmHg)(bath temp.). HRMS Calcd for $C_7H_{11}NSi$: 137.0659. Found 137.0653. **23b**: IR ν_{max} ($CHCl_3$): 2224, 1933 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.20 (9H, s, SiMe$_3$), 4.86 (1H, d, *J*=6.5 Hz, =CHCN), 5.54 (1H, d, *J*=6.5 Hz, SiCH=).

<u>シリルケテン (**1a,b**) と安定化イリド (**21c,d**) との反応によるシリルアレン (**23c-e**) 合成の一般操作法 (Entries 4-6 in Table 5)</u>

23aの合成法と同様の操作で、-40 ℃にて**1** (1.0 mmol) の無水塩化メチレン (13 ml) 溶液に、**21** (1.05 mmol) の無水塩化メチレン (13 ml) 溶液を加えた。Table 5に示す反応条件で撹拌後、減圧濃縮した。ヘキサン (30 ml) を加え、濾過後、減圧濃縮し、**23c-e**をTable 5に示す収率で得た。生成物は、^{1}H-NMR解析により≥98 %の純度であると決定した。

<u>Ethyl 2-Methyl-4-(trimethylsilyl)-2,3-butadienoate (**23c**)</u>

無色油状物：bp 48-49 ℃ (1.5 mmHg)(bath temp.). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1933, 1694 cm^{-1}.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.14 (9H, s, $SiMe_3$), 1.24 (3H, t, *J*=7.0 Hz, CH_3), 1.81 (3H, d, *J*=3.4 Hz, CH_3), 4.02-4.30 (2H, m, OCH_2), 5.29 (1H, q, *J*=3.5 Hz, SiCH=). HRMS Calcd for $C_{10}H_{18}O_2Si$: 198.1075. Found 198.1105.

Ethyl 4-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-2-methyl-2,3-butadienoate (**23d**)

無色油状物：bp 73-75 °C (0.4 mmHg)(bath temp.). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1933, 1694 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.08 (6H, s, $SiMe_2$), 0.93 (9H, s, ^{t}Bu), 1.25 (3H, t, *J*=7.3 Hz, CH_3), 1.81 (3H, d, *J*=3.6 Hz, CH_3), 4.05-4.28 (2H, m, OCH_2), 5.27 (1H, q, *J*=3.6 Hz, SiCH=). HRMS Calcd for $C_{13}H_{24}O_2Si$: 240.1545. Found 240.1561.

Ethyl 4-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-2-pentyl-2,3-butadienoate (**23e**)

無色油状物：bp 94-95 °C (0.5 mmHg)(bath temp.). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1929, 1694 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.09 (6H, s, $SiMe_2$), 0.88 (3H, t, *J*=6.9 Hz, CH_3), 0.93 (9H, s, ^{t}Bu), 1.16-1.46 (6H, m, CH_2), 1.24 (3H, t, *J*=7.5 Hz, CH_3), 2.13-2.21 (2H, m, CH_2), 4.04-4.21 (2H, m, OCH_2), 5.33 (1H, t, *J*=3.3 Hz, SiCH=). HRMS Calcd for $C_{17}H_{32}O_2Si$: 296.2169. Found 296.2167.

3-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-1-methyl-1,2-propadienyl Phenyl Sulfide (**23f**)

窒素雰囲気下、無水THF (3 ml) 中、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド (0.30 g, 0.80 mmol)、*n*-ブチルリチウム (1.6 M, 0.50 ml, 0.80 mmol) 及びベンゼンスルフェニルクロリド (58 mg, 0.40 mmol) より文献記載[57]の方法に従ってイリド (**21e**) を合成した。この反応液に**1b** (31 mg, 0.20 mmol) のTHF (0.2 ml) 溶液を加え、室温で2時間撹拌した。反応液を濾過後、濃縮し、残渣を分取薄層クロマトグラフィー (hexane) で精製し、**23f** (35 mg, 64 %)を得た。無色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1929, 1582 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.07 (3H, s, SiMe), 0.08 (3H, s, SiMe), 0.90 (9H, s, ^{t}Bu), 1.92 (3H, d, *J*=3.6 Hz, CH_3), 5.03 (1H, t, *J*=3.6 Hz, SiCH=), 7.17-7.51 (5H, m, ArH). HRMS Calcd for $C_{16}H_{24}SSi$: 276.1367. Found 276.1367.

シリルケテン (**25a-c**) とイリド (**21f-i,c**) との反応によるシリルアレン (**23g-k,d**) 合成の一般操作法 (Table 6)

窒素雰囲気下、イリド (**21**) の、Table 6に示す無水溶媒 (1.5 ml) 懸濁液を、対応するホスホニウムハライド (0.38 mmol)、*n*-ブチルリチウム (0.38 mmol) より文献記載[56]の方法に従って調製した。この反応液に、同溶媒 (1.5 ml) に溶かした**25** (0.25 mmol) を0 ℃で加え、Table 6に示す反応条件で撹拌した。ヘキサン (5 ml) を加えて濾過後、減圧濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィー (hexane) で精製し、**23g-k,d**を得た。

1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-3-phenyl-1,2-propadiene (**23g**)

無色油状物：bp 64-65 °C (0.4 mmHg)(bath temp.). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1925, 1597 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.09 (3H, s, SiMe), 0.10 (3H, s, SiMe), 0.95 (9H, s, ^{t}Bu), 5.40 (1H, d *J*=6.9 Hz, SiCH=), 5.85 (1H, d *J*=6.9 Hz, =CHPh), 7.12-7.29 (5H, m, ArH). HRMS Calcd for $C_{15}H_{22}Si$: 230.1491. Found 230.1511.

1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-3-phenyl-1,2-butadiene (**23h**)

無色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1925, 1597 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.07 (3H, s, SiMe), 0.09 (3H, s, SiMe), 0.94 (9H, s, ^{t}Bu), 2.05, (3H, d, *J*=3.6 Hz, CH_3), 5.28 (1H, d *J*=3.6 Hz, SiCH=), 7.12-7.36 (5H, m, ArH). HRMS Calcd for $C_{16}H_{24}Si$: 244.1644. Found 244.1639.

1-Phenyl-3-(trimethylsilyl)1,2-propadiene (**23i**)

無色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1925, 1597 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.17 (9H, s, $SiMe_3$), 5.42 (1H, d *J*=7.0 Hz, SiCH=), 5.86 (1H, d, *J*=7.0 Hz, =CHPh), 7.13-7.32 (5H, m, ArH). HRMS Calcd for $C_{12}H_{16}Si$: 188.1021. Found 188.1021.

1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-3-phenyl-1,2-pentadiene (**23j**)

無色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1923, 1597 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.08 (3H, s, SiMe), 0.09 (3H, s, SiMe), 0.96 (9H, s, ^{t}Bu), 1.15 (3H, t, *J*=7.2 Hz, CH_3), 2.41, (2H, dq, *J*=7.2, 4.2 Hz, CH_2), 5.40 (1H, t, *J*=4.2 Hz, SiCH=), 7.12-7.39 (5H, m, ArH). HRMS Calcd for $C_{17}H_{26}Si$: 258.1803. Found 258.1813.

(*E*)-1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-5-phenyl-1,2,4-pentatriene (**23k**)

無色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1918, 1597 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.09 (3H, s, SiMe), 0.10 (3H, s, SiMe), 0.93 (9H, s, ^{t}Bu), 5.24 (1H, d, *J*=6.3 Hz, SiCH=), 5.72 (1H, dd, *J*=10.2, 6.3 Hz, ==C<u>H</u>CH=), 6.40 (1H, d, *J*=15.9 Hz, =CHPh), 6.57 (1H, dd, *J*=15.9, 10.2 Hz, C<u>H</u>=CHPh), 7.15-7.40 (5H, m, ArH). HRMS Calcd for $C_{17}H_{24}Si$: 256.1648. Found 256.1651.

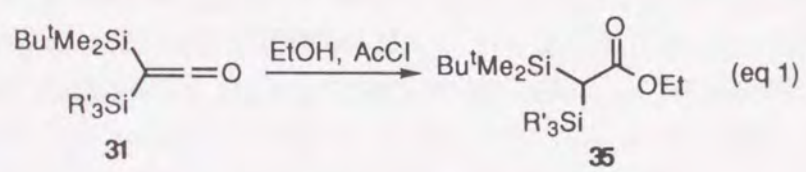
重水存在下でのシリルケテン (**25a**) とイリド (**21c**) との反応

23cの合成法と同様の操作で、**25a** (125 mg, 0.55 mmol)、**21c** (181 mg, 0.05 mmol)、塩化メチレン (5 ml) 、重水 (8 drops) から**23d** (111 mg, 92 %) が得られた。重水素の取り込み率は、270 MHz ^{1}H-NMRから95%と決定した。無色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1927, 1694 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.08 (6H, s, $SiMe_2$), 0.92 (9H, s, ^{t}Bu), 1.24 (3H, t, *J*=7 Hz, CH_3), 1.81 (3H, s, CH_3), 4.02-4.28 (2H, m, OCH_2). HRMS Calcd for $C_{13}H_{23}DO_2Si$: 241.1608. Found 241.1608.

第四章の実験

シリルケテン (**1**) 由来のイノラートアニオン (**28**) と求電子体 (**29**) との反応の一般操作法：イノールエーテル (**30**) 及び置換シリルケテン (**31**) の合成

窒素雰囲気下、*n*-ブチルリチウム (1.6 M, 0.63 ml, 1.0 mmol) の無水THF (10 ml) 溶液を -100 ℃に冷却し、**1** (1.0 mmol) の無水THF (2 ml) 溶液を10分間かけて加え、同温で30分間撹拌した。Entries 7, 9, 15 (Table 7)の場合、ここでHMPA (0.18 ml, 1.0 mmol) を加えた。反応液に**29** (1.0 mmol) の無水THF (1 ml) 溶液を5分間かけて加え、同温で1時間撹拌後、Table 7に示す反応条件で撹拌した。-70 ℃でヘキサン (40 ml) を加え、反応液をヘキサン (60 ml)、 飽和重曹水 (30 ml)、及び氷 (30 g) の混合液にあけ、20秒間激しく撹拌した。有機層を分離し、氷水 (60 ml) で20秒間洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥、減圧濃縮して**30**または**31**を得た。**30b,e-g**は、シラノール類縁体との分離困難な混合物として45 - 75 %の純度で得られた。収率は、3-メチルアニソールを内部標準として用いる粗生成物の ^{1}H-NMR解析より決定した。**30k**も同様にして40 %の純度で得られた。**31**は、50 - ≥96 %の純度でシラノール類との混合物として得られ、**31d-f,h-j**はフラッシュカラムクロマトグラフィー (hexaneまたはAcOEt-hexane) により、一部分解するものの精製が可能であった。**31**の収率は、**31b,d,h,l,m**の場合、粗生成物の^{1}H-NMRデータより算出し (85-96 %)、**31e,f,i,j**の場合、酸性エタノールで処理し、対応するエステル体 (**35**) に変換して (eq 1)、1,1,2,2,-テトラクロロエタンを内部標準とする、その粗生成物の^{1}H-NMRデータより算出した。**31n'**はフラッシュカラムクロマトグラフィー (AcOEt-hexane) で精製した。得られた**30,31**の収率をTable 7に、物理化学的データ等をTable 8に示す。



(eq 1)

粗生成物 (**31**) のエステル体 (**35**) への変換の一般操作法

窒素雰囲気下、0 ℃で無水エタノール (5 ml) にアセチルクロリド (1 ml) を加え、室温で30分間撹拌した。その反応液中に、上記の方法で得た粗生成物 (**31**) を0 ℃にて加え、室温で終夜撹拌した。エーテルと水を加え、水層をエーテルで抽出し、合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄、乾燥後、減圧濃縮し、エステル体 (**35**) を得た。精製はカラムクロマトグラフィー (AcOEt-hexane) で行い、純粋な**35**が無色油状物として得られた。スペクトルデータを以下に示す。

35e (R'$_3$=^{t}BuMe$_2$): IR ν_{max} (CHCl$_3$): 1701 cm^{-1}. ^{1}H-NMR (CDCl$_3$) δ: 0.08 (6H, s, SiMe$_2$), 0.16 (6H, s, SiMe$_2$), 0.89 (18H, s, ^{t}Bu), 1.24 (3H, t, *J*=7.3 Hz, CH$_3$), 1.85, (1H, s, CH), 4.00 (2H, q, *J*=7.3 Hz, OCH$_2$). HRMS Calcd for $C_{16}H_{36}O_2Si_2$: 316.2251. Found 316.2238.

35f (R'$_3$=^{i}Pr$_3$): IR ν_{max} (CHCl$_3$): 1688 cm^{-1}. ^{1}H-NMR (CDCl$_3$) δ: 0.11 (3H, s, SiMe), 0.24 (3H, s, SiMe), 0.90 (9H, s, ^{t}Bu), 1.03-1.26 (21H, m, ^{i}Pr), 1.23 (3H, t, *J*=7.9 Hz, CH$_3$), 2.17, (1H, s, CH), 3.96-4.06 (2H, m, OCH$_2$). HRMS Calcd for $C_{19}H_{42}O_2Si_2$: 358.2723. Found

Table 8. Physical and Spectral Data for Silyl Ynol Ethers **30** and Substituted Silylketenes **31**

Compd.	Physical State / Bp (℃ (mmHg)) or Mp (℃)	IR ν_{max} (CHCl$_3$) cm^{-1}	^{1}H-NMR (CDCl$_3$) δ	Formula	HRMS or Analysis (%) Calcd	Found
30b	pale yellow oil 90-100 (0.2)[a]	2182	0.11 (9H, s, SiMe3), 0.27 (6H, s, SiMe2), 0.97 (9H, s, ^{t}Bu)	$C_{11}H_{24}OSi_2$	228.1363	228.1352
30e	pale yellow oil	2182	0.04 (6H, s, SiMe2), 0.27 (6H, s, SiMe2), 0.90 (9H, s, ^{t}Bu), 0.97 (9H, s, ^{t}Bu)	$C_{14}H_{30}OSi_2$	270.1832	270.1831
30f	yellow oil	2186	0.04 (6H, s, SiMe2), 0.91 (9H, s, ^{t}Bu), 1.11 (18H, d, *J* =6.8 Hz, CH3), 1.21-1.30 (3H,m, CH)	$C_{17}H_{36}OSi_2$	312.2304	312.2304
30g	yellow oil	2180	0.05 (6H, s, SiMe2), 0.32 (6H, s, SiMe2), 0.86-1.00 (21H, m, ^{t}Bu, CH3), 1.6-1.8 (1H, m, CH)	$C_{16}H_{34}OSi_2$	298.2147	298.2152
30k	yellow oil	2184	-0.03 (6H, s, SiMe2), 0.79 (9H, s, ^{t}Bu), 1.16 (9H, s, ^{t}Bu), 7.37-7.47, 7.71-7.76 (10H, m, ArH)	$C_{24}H_{34}OSi_2$	337.1441 (M$^+$-Bu^t)	337.1428
31b	colorless oil 75-76 (7.5)	2078	0.14 (6H, s, SiMe2), 0.21 (9H, s, SiMe3), 0.93 (9H, s, ^{t}Bu)	$C_{11}H_{24}OSi_2$	C 57.85 H 10.36	C 57.82 H 10.59
31d	colorless oil 50 (0.4)	2074	0.13 (6H, s, SiMe2), 0.67 (6H, q, *J* =7.7 Hz, SiCH2), 0.95 (9H, s, ^{t}Bu), 0.98 (9H, t, *J* =7.7 Hz, CH3)	$C_{14}H_{30}OSi_2$	C 62.15 H 11.18	C 61.86 H 10.95
31e	colorless oil	2072	0.16 (12H, s, SiMe2), 0.94 (18H, s, ^{t}Bu)	$C_{14}H_{30}OSi_2$	C 62.15 H 11.18	C 61.96 H 10.90
31f	colorless oil	2068	0.18 (6H, s, SiMe2), 0.99 (9H, s, ^{t}Bu), 1.07-1.18 (21H, m, ^{i}Pr)	$C_{17}H_{36}OSi_2$	312.2304	312.2300
31h	colorless oil	2080	0.00 (6H, s, SiMe2), 0.47 (6H, s, SiMe2), 0.89 (9H, s, ^{t}Bu), 7.35-7.38 (3H, m, ArH), 7.55-7.58 (2H, m, ArH)	$C_{16}H_{26}OSi_2$	C 66.14 H 9.02	C 66.17 H 9.04
31i	cilorless oil	2081	-0.01 (6H, s, SiMe2), 0.74 (3H, s, SiMe), 0.91 (9H, s, ^{t}Bu), 7.35-7.41 (6H, m, ArH), 7.56-7.59 (4H, m, ArH)	$C_{21}H_{28}OSi_2$	C 71.53 H 8.00	C 71.80 H 7.83
31j	white crystals 134-135[b]	2080	-0.10 (6H, s, SiMe2), 0.88 (9H, s, ^{t}Bu), 7.36-7.43 (9H, m, ArH), 7.67 (6H, dd, *J* =1.7, 7.3 Hz, ArH)	$C_{26}H_{30}OSi_2$	C 75.31 H 7.29	C 75.32 H 7.21
31l[d]	pale yellow oil	2056	0.07 (6H, s, SiMe2), 0.91 (9H, t, *J* =7.5 Hz, CH3), 0.93 (9H, s, ^{t}Bu), 1.01-1.06, 1.22-1.41, 1.42-1.61 (each 6H, m, CH2)			
31m	white crystals 93-94[c]	2066	-0.05 (6H, s, SiMe2), 0.88 (9H, s, ^{t}Bu), 7.40-7.44 (9H,m, ArH), 7.60-7.64 (6h, m, ArH)	$C_{26}H_{30}OSiSn$	449.0385 (M$^+$-Bu^t)	449.0390
31n'	white crystals 83-84[c]	1802	0.14 (3H, s, SiMe), 0.20 (3H, s, SiMe), 0.94 (9H, s, ^{t}Bu), 1.5-2.4 (10H, m, CH2), 2.94 (1H, s, SiCH)	$C_{14}H_{26}O_2Si$	254.1699	254.1697

[a] Bath temperature. [b] Recrystallized from hexane-CH_2Cl_2. [c] Recrystallized from hexane. [d] Although HRMS or Analytical data of **31l** could not be obtained due to its instability, its ^{13}C-NMR data suggests its structure and high purity. δ(CDCl3): -2.7 (SiMe2), 11.3 (SiSnC=), 12.7 (SnCH2x3), , 13.6 (CH3x3), 19.0 (SiC), 26.3 (CH3x3), 27.1 (CH2x3), 28.6 (CH2x3), 161.7 (CO).

358.2723.

35i (R'_3=Ph_2Me): IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1690 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: -0.30 (3H, s, SiMe), 0.06 (3H, s, SiMe), 0.80 (3H, s, SiMe), 0.86 (9H, s, ^{t}Bu), 0.96 (3H, t, *J*=7.3 Hz, CH_3), 2.47, (1H, s, CH), 3.74 (2H, q, *J*=7.3 Hz, OCH_2), 7.31-7.62 (10H, m, ArH). HRMS Calcd for $C_{23}H_{34}O_2Si_2$: 398.2098. Found 398.2106.

35j (R'_3=Ph_3): IR ν_{max} ($CHCl_3$): 1692 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: -0.23 (3H, s, SiMe), -0.21 (3H, s, SiMe), 0.91 (9H, s, ^{t}Bu), 0.98 (3H, t, *J*=7.1 Hz, CH_3), 2.91, (1H, s, CH), 3.73 (2H, q, *J*=7.1 Hz, OCH_2), 7.29-7.68 (15H, m, ArH). HRMS Calcd for $C_{28}H_{36}O_2Si_2$: 460.2254. Found 460.2259.

イノールエーテル - ジコバルトヘキサカルボニル錯体 (**33a**) の合成法

上記の方法で、**1a** (122 mg, 1.07 mmol) より合成した粗生成物 (**30b**) の塩化メチレン (6 ml) 溶液にジコバルトオクタカルボニル (**32**)(365 mg, 1.07 mmol) を0 ℃で加え、遮光しながら室温で1.5時間撹拌した。反応液を濃縮し、残渣をフラッシュカラムクロマトグラフィー (hexane) で精製し、**33a** (170 mg, 31 % from **1a**) を得た。茶褐色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 2087, 2047, 2024 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.27 (6H, br s, $SiMe_2$), 0.29 (9H, br s, $SiMe_3$), 0.93 (9H, br s, ^{t}Bu). HRMS Calcd for $C_{17}H_{24}O_7Si_2Co_2$: 513.9721. Found 513.9719.

33b: **33a**の合成と同様の操作で、**1b** (4.9 mmol) より合成した粗生成物 (**30e**) より、**33b** (1.39 g, 51 % from **1b**) を得た。茶褐色油状物：IR ν_{max} ($CHCl_3$): 2087, 2047, 2024 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.23 (6H, br s, $SiMe_2$), 0.28 (6H, br s, $SiMe_2$), 0.93 (9H, br s, ^{t}Bu), 1.04 (9H, br s, ^{t}Bu). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ: -5.4 ($SiMe_2$), -3.0 ($SiMe_2$), 17.9 (Si<u>C</u>CH_3), 18.6 (Si<u>C</u>CH_3), 25.3 (CH_3×3), 26.8 (CH_3×3), 54.8 (SiCCo), 146.2 (COSi), 199.5-200.7 (CO). HRMS Calcd for $C_{20}H_{30}O_7Si_2Co_2$: 556.0194. Found 556.0194.

コバルトクラスター (**34a**)

33a (100 mg, 0.194 mmol) のTHF (5 ml) 溶液に、水酸化ナトリウム水溶液 (0.1 M, 0.5 ml) を0 ℃で加え、10分間撹拌した。ヘキサン (5 ml) を加え、反応液をpH 7.0リン酸緩衝液とヘキサンの混合液にあけた。有機層を分離し、飽和食塩水で洗浄、硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧濃縮した。残渣をカラムクロマトグラフィー (hexane) で精製し、**34a** (25 mg, 25 %) を得た。紫色結晶：mp 76 ℃ (decomp.)(hexane-EtOH). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 2103, 2053, 2037, 2020 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.36 (9H, s). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ: 3.3 ($SiMe_3$), 29.7 (SiCCo), 199.7-199.9 (CO). HRMS Calcd for $C_{13}H_9O_9SiCo_3$: 513.8012. Found 513.8017. *Anal*. Calcd for $C_{13}H_9O_9SiCo_3$: C, 30.37; H, 1.76. Found: C, 30.39; H, 1.97.

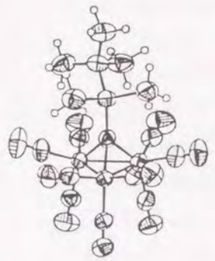
コバルトクラスター (**34b**)

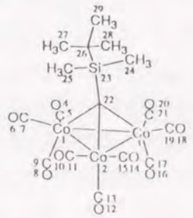
34aの合成と同様の操作で、**33b** (37.4 mg, 0.067 mmol) と水酸化ナトリウム水溶液 (0.01 M, 0.2 ml) より **34b** (11.5 mg, 31 %) を得た。紫色結晶：mp 58 °C (decomp.)(hexane-EtOH). IR ν_{max} ($CHCl_3$): 2101, 2053, 2037, 2020 cm^{-1}. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.33 (6H, s), 1.07 (9H, s). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ: 0.8 ($SiMe_2$), 18.9 ($SiCCH_3$), 27.7 (CH_3×3), 29.7 (SiCCo), 199.5-200.1 (CO). HRMS Calcd for $C_{16}H_{15}O_9SiCo_3$: 555.8478. Found 555.8472.

Anal. Calcd for $C_{16}H_{15}O_9SiCo_3$: C, 34.55; H, 2.72. Found: C, 34.51; H, 2.86.

34bのX線解析データ

$C_{16}H_{15}O_9SiCo_3$: M 556.00, crystal size 0.50×0.50×0.10 mm^3, triclinic, space group P-1, a=8.754 (1), b=16.433 (3), c=8.633 (2) Å, α=100.56 (2), β=114.91 (2), γ=84.83 (2)°, V=1107.1 (4) $Å^3$, Z=2, D_c=1.67 g cm^{-3}, μ(Cu K_α) 0.11 cm^{-1}, R=0.065, Reflection used (F>3.00 (sig (F))) 3251.





Intramolecular Distances (Å) with e. s. d. in parentheses

atom	atom	distance	atom	atom	distance
Co(1) - C (5)	1.775(8)	O (6) - C (7)	1.126(9)		
Co(1) - C (7)	1.790(7)	O (8) - C (9)	1.12 (1)		
Co(1) - C (9)	1.828(8)	O(10) - C(11)	1.12 (1)		
Co(1) - C(22)	1.902(7)	O(12) - C(13)	1.133(8)		
Co(1) - Co(2)	2.461(2)	O(14) - C(15)	1.12 (1)		
Co(1) - Co(3)	2.466(1)	O(16) - C(17)	1.128(9)		
Co(2) - C(11)	1.798(7)	O(18) - C(19)	1.14 (1)		
Co(2) - C(15)	1.80 (1)	O(20) - C(21)	1.13 (1)		
Co(2) - C(13)	1.824(6)	C(22) - Si(23)	1.882(7)		
Co(2) - C(22)	1.931(6)	Si(23) - C(24)	1.87 (1)		
Co(2) - Co(3)	2.458(1)	Si(23) - C(25)	1.892(9)		
Co(3) - C(19)	1.784(9)	Si(23) - C(26)	1.916(7)		
Co(3) - C(21)	1.796(9)	C(26) - C(28)	1.51 (1)		
Co(3) - C(17)	1.822(8)	C(26) - C(29)	1.53 (1)		
Co(3) - C(22)	1.918(6)	C(26) - C(27)	1.53 (1)		
O (4) - C (5)	1.16 (1)				

Intramolecular Angles (degrees) with e. s. d. in parentheses

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C (5) -	Co(1) -	C (7)	99.1 (4)	C(21) -	Co(3) -	C(22)	106.9 (3)
C (5) -	Co(1) -	C (9)	97.6 (4)	C(21) -	Co(3) -	Co(2)	156.5 (2)
C (5) -	Co(1) -	C(22)	105.9 (3)	C(21) -	Co(3) -	Co(1)	101.7 (2)
C (5) -	Co(1) -	Co(2)	153.1 (2)	C(17) -	Co(3) -	C(22)	141.3 (3)
C (5) -	Co(1) -	Co(3)	95.9 (2)	C(17) -	Co(3) -	Co(2)	97.2 (2)
C (7) -	Co(1) -	C (9)	101.3 (3)	C(17) -	Co(3) -	Co(1)	98.6 (2)
C (7) -	Co(1) -	C(22)	100.9 (4)	C(22) -	Co(3) -	Co(2)	50.6 (2)
C (7) -	Co(1) -	Co(2)	98.4 (3)	C(22) -	Co(3) -	Co(1)	49.5 (2)
C (7) -	Co(1) -	Co(3)	150.3 (3)	Co(2) -	Co(3) -	Co(1)	60.00(4)
C (9) -	Co(1) -	C(22)	144.4 (3)	O (4) -	C (5) -	Co(1)	177.9 (6)
C (9) -	Co(1) -	Co(2)	98.7 (2)	O (6) -	C (7) -	Co(1)	178.0 (9)
C (9) -	Co(1) -	Co(3)	101.9 (2)	O (8) -	C (9) -	Co(1)	177.3 (7)
C(22) -	Co(1) -	Co(2)	50.6 (2)	O(10) -	C(11) -	Co(2)	176.1 (7)
C(22) -	Co(1) -	Co(3)	50.1 (2)	O(12) -	C(13) -	Co(2)	178.8 (8)
Co(2) -	Co(1) -	Co(3)	59.84(4)	O(14) -	C(15) -	Co(2)	177.3 (7)
C(11) -	Co(2) -	C(15)	96.6 (4)	O(16) -	C(17) -	Co(3)	179.3 (7)
C(11) -	Co(2) -	C(13)	98.2 (3)	O(18) -	C(19) -	Co(3)	179.2 (9)
C(11) -	Co(2) -	C(22)	105.2 (3)	O(20) -	C(21) -	Co(3)	177.1 (6)
C(11) -	Co(2) -	Co(3)	153.4 (2)	Si(23) -	C(22) -	Co(1)	134.7 (3)
C(11) -	Co(2) -	Co(1)	97.4 (3)	Si(23) -	C(22) -	Co(3)	135.0 (3)
C(15) -	Co(2) -	C(13)	101.9 (3)	Si(23) -	C(22) -	Co(2)	126.2 (4)
C(15) -	Co(2) -	C(22)	104.2 (3)	Co(1) -	C(22) -	Co(3)	80.4 (3)
C(15) -	Co(2) -	Co(3)	99.2 (2)	Co(1) -	C(22) -	Co(2)	79.9 (2)
C(15) -	Co(2) -	Co(1)	152.9 (2)	Co(3) -	C(22) -	Co(2)	79.4 (2)
C(13) -	Co(2) -	C(22)	142.2 (3)	C(24) -	Si(23) -	C(22)	108.8 (3)
C(13) -	Co(2) -	Co(3)	99.2 (2)	C(24) -	Si(23) -	C(25)	109.0 (5)
C(13) -	Co(2) -	Co(1)	98.9 (3)	C(24) -	Si(23) -	C(26)	107.7 (4)
C(22) -	Co(2) -	Co(3)	50.1 (2)	C(22) -	Si(23) -	C(25)	108.3 (4)
C(22) -	Co(2) -	Co(1)	49.5 (2)	C(22) -	Si(23) -	C(26)	115.3 (4)
Co(3) -	Co(2) -	Co(1)	60.16(4)	C(25) -	Si(23) -	C(26)	107.6 (4)
C(19) -	Co(3) -	C(21)	95.7 (4)	C(28) -	C(26) -	C(29)	108.7 (7)
C(19) -	Co(3) -	C(17)	100.6 (3)	C(28) -	C(26) -	C(27)	109.0 (9)
C(19) -	Co(3) -	C(22)	103.6 (3)	C(28) -	C(26) -	Si(23)	111.2 (5)
C(19) -	Co(3) -	Co(2)	96.3 (3)	C(29) -	C(26) -	C(27)	108.1 (7)
C(19) -	Co(3) -	Co(1)	151.2 (3)	C(29) -	C(26) -	Si(23)	108.4 (7)
C(21) -	Co(3) -	C(17)	100.2 (4)	C(27) -	C(26) -	Si(23)	111.4 (5)

反応液中のシリルイノールエーテル (**30c**) の捕捉法

a) 上記の一般操作法に基づいて、**1b** (156 mg, 1.0 mmol) と*n*-ブチルリチウム (0.61 ml, 1.0 mmol) より調製したイノラートアニオンに、トリメチルシリルクロリド (0.14 ml, 1.1 mmol) を加えて-100 ℃で1時間、-78 ℃で1時間撹拌後、**32** (410 mg, 1.2 mmol) を加え、遮光しながら-78 ℃で1時間、室温で終夜撹拌した。ヘキサンを加え、濾過後、濃縮した。残渣をフラッシュカラムクロマトグラフィー (hexane) で精製し、**34b** (18 mg, 3 %) を得た。

b) 窒素雰囲気下、**1b** (156 mg, 1.0 mmol) の塩化メチレン (10 ml) 溶液に、-30 ℃で**32** (342 mg, 1.0 mmol)、トリエチルアミン (0.17 ml, 1.3 mmol)、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホナート (0.23 ml, 1.3 mmol) を順次加え、室温で終夜撹拌した。反応液をヘキサン－水中にあけ、水層をヘキサンで抽出した。合わせた有機層を硫酸ナトリウ

ムで乾燥し、減圧濃縮した。残渣をフラッシュカラムクロマトグラフィー (hexane) で精製し、**34b** (67 mg, 12 %) を得た。

引用文献

1) ケテン類の合成及び反応に関する総説： a) H. Staudinger, "*Die Ketene*," Enke, Stuttgart, 1912; b) W. E. Hanford, and J. C. Sauer, *Org. Reactions*, **3**, 108 (1946); c) R. N. Lacey, "*The Chemistry of the Alkenes*," ed. by S. Patai, pp. 1161-1227, Interscience, New York, 1964; d) D. Borrmann, "*Methoden der Organische Chemie*," Vol. 7, Part 4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1968; e) S. Patai (ed.), "*The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds*," Wiley, New York, 1980; f) W. T. Brady, *Tetrahedron*, **37**, 2949 (1981); g) D. P. N. Satchell, and R. S. Satchell, *Chem. Soc. Rev.*, **4**, 231 (1975); h) H. R. Seikaly, and T. T. Tidwell, *Tetrahedron* ,**42**, 2587 (1986); i) J. Hyatt, and P. W. Raynolds, *Org. Reactions*, **45**, 159 (1994).

2) シリルケテンの合成例：a) L. L. Shchukovskaya, R. I. Pal'chik, and A. N. Lazarev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **164**, 357 (1965); b) L. L. Shchukovskaya, A. I. Kol'tsov, A. N. Lazarev, and R. I. Pal'chik, *Ibid.*, **179**, 892 (1968); c) A. S. Kostyuk, Zh. G. Boyadzhan, G. S. Zaitseva, V. N. Sergeev, N. I. Savel'eva, Yu. I. Baukov, and I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **49**, 1543 (1979); d) G. Himbert, and L. Henn, *Liebigs Ann. Chem.*, **1984**, 1358; e) Z. Jabry, M. -C. Lasne, and J. -L. Ripoll, *J. Chem. Res. (s)*, **1986**, 188; f) W. Uhlig, and A. Tzchach, *Z. Chem.*, **28**, 409 (1988); g) G. A. Olah, A-h. Wu, and O. Farooq, *Synthesis*, **1988**, 568; h) E. Valenti, M. A. Pericas, and F. Serratosa, *J. Org. Chem.*, **55**, 395 (1990).

3) a) A. D. Allen, and T. T. Tidwell, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 847 (1991); b) I. Gong, M. A. McAllister, and T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6021 (1991).

4) a) G. S. Zaitseva, Yu. I. Baukov, V. V. Mal'tsev, and I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **44**, 1415 (1974); b) G. S. Zaitseva, L. I. Vasil'eva, N. G. Vinokurova, O. A. Safronova, and Yu. I. Baukov, *Ibid.*, **48**, 1363 (1978); c) W. T. Brady, and K. Saidi, *J. Org. Chem.*, **44**, 733 (1979); d) *Idem.*, *Ibid.*, **45**, 727 (1980); e) K. T. Mead, and B. Samuel, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 6573 (1988); f) G. S. Zaitseva, O. P. Novikova, L. I. Livantsova, A. V. Kisin, and Yu. I. Baukov, *Zh. Obshch. Khim.*, **60**, 1073 (1990); g) G. S. Zaitseva, O. P. Novikova, L. I. Livantsova, V. S. Petrosyan, and Yu. I. Baukov, *Ibid.*, **61**, 1389 (1991); h) K. Maruoka, A. B. Concepcion, and H. Yamamoto, *Synlett*, **1992**, 31; i) T. Ito, T. Aoyama, and T. Shioiri, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 6583 (1993); j) K. Takaoka, T. Aoyama, and T. Shioiri, *Synlett*, **1994**, 1005; k) T. H. Black, Y. Zhang, J. Huang, D. C. Smith, and B. E. Yates, *Synth. Commun.*, **25**, 15 (1995); l) A. B. Concepcion, K. Maruoka, and H. Yamamoto, *Tetrahedron*, **51**, 4011 (1995); m) R. Zemribo, and D. Romo, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 4159 (1995) and references cited therein.

5) a) T. A. Manukina, G. P. Kolyukhina, G. S. Burlachenko, I. F. Lutsenko, and Yu. I. Baukov, *Zh. Obshch. Khim.*, **40**, 2067 (1970); b) R. A. Ruden, *J. Org. Chem.*, **39**, 3607 (1974). c) V. Yu. Orlov, S. A. Lebedev, S. V. Ponomarev, and I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **45**, 708 (1975); d) E. E. Knaus, R. T. Coutts, and C. W. Kazakoff, *J.*

Chromatogr. Sci., **14**, 525 (1976); e) R. T. Taylor, and R. A. Cassell, *Synthesis*, **1982**, 672; f) V. D. Romanenko, V. F. Shul'gin, V. V. Scopenko, and L. N. Markovski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 808; g) G. S. Zaitseva, O. P. Novikova, A. S. Kostyuk, and Yu. I. Baukov, *Zh. Obshch. Khim.*, **55**, 942 (1985); h) W. T. Brady, and K. Saidi, *J. Org. Chem.*, **55**, 4125 (1990) and references cited therein.

6) Y. Kita, J. Sekihachi, Y. Hayashi, Y. -Z. Da, M. Yamamoto, and S. Akai, *J. Org. Chem.*, **55**, 1108 (1990).

7) a) E. T. Blues, D. Bryce-Smith, H. Hirsch, and M. J. Simons, *Chem. Commun.*, **1970**, 699; b) E. T. Blues, D. Bryce-Smith, B. Kettlewell, and M. Roy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 921.

8) R. P. Woodbury, N. R. Long, and M. W. Rathke, *J. Org. Chem.*, **43**, 376 (1978).

9) S. Akai, Y. Tsuzuki, S. Matsuda, S. Kitagaki, and Y. Kita, *Synlett*, **1991**, 911.

10) S. Akai, Y. Tsuzuki, S. Matsuda, S. Kitagaki, and Y. Kita, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1992**, 2813.

11) a) K. Shimoji, H. Taguchi, K. Oshima, H. Yamamoto, and H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1620 (1974); b) S. L. Hartzell, D. F. Sullivan, and M. W. Rathke, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 1403; c) G. L. Larson, F. Quiroz, and J. Suarez, *Synth. Commun.*, **13**, 833 (1983).

12) a) E. Nakamura, M. Shimizu, and I. Kuwajima, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 1699; b) T. V. RajanBabu, *J. Org. Chem.*, **49**, 2083 (1984).

13) W. P. Weber, "*Silicon Reagents for Organic Synthesis*," Springer-Verlag, Berlin, 1983.

14) R. J. Fessenden, and J. S. Fessenden, *J. Org. Chem.*, **32**, 3535 (1967).

15) A. Zapata, C. Fortoul, and C. Acuna, *Synth. Commun.*, **15**, 179 (1985).

16) S. Inoue, and Y. Sato, *J. Org. Chem.*, **56**, 347 (1991).

17) Peterson Olefinationに関する総説： D. J. Ager, *Org. React.*, **38**, 1 (1990).

18) M. Larcheveque, and A. Debal, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 877. See also ref. 16.

19) I. Matsuda, and Y. Izumi, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 1805 (1981).

20) R. Goswami, *J. Org. Chem.*, **50**, 5907 (1985).

21) M. T. Reetz, "*Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*," Springer-Verlag, Berlin, 1986.

22) アミノジオール合成の例：V. Jager, U. Stahl, and W. Hummer, *Synthesis*, **1991**, 776.

23) a) K. Tamao, and N. Ishida, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 4245 (1984); b) I. Fleming, R. Henning, and H. Plaut, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 29.

24) a) E. J. Corey, C. P. Decicco, and R. C. Newbold, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 5287 (1991); b) W. T. Brady, and M. M. Dad, *J. Org. Chem.*, **56**, 6118 (1991).

25) Y. Kita, S. Matsuda, S. Kitagaki, Y. Tsuzuki, and S. Akai, *Synlett*, **1991**, 401.

26) Y. Kita, S. Matsuda, S. Kitagaki, Y. Tsuzuki, and S. Akai, in preparation.

27) a) I. F. Lutsenko, Yu, I, Baukov, O. V. Dudukina, and E. N. Kramarova, *J. Organomet. Chem.*, **11**, 35 (1968); b) I. Matsuda, S. Sato, M. Hattori, and Y. Izumi, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 3215 (1985); c) G. L. Larson, R. Berrios, and J. A. Prieto, *Ibid.*, **30**, 283 (1989).

28) I. Matsuda, and S. Sato, *J. Organomet. Chem.*, **314**, 47 (1986) and references cited therein.

29) M. Fiorenza, A. Mordini, S. Papaleo, S. Pastorelli, and A. Ricci, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 787 (1985) and references cited therein.

30) K. Utimoto, M. Obayashi, and H. Nozaki, *J. Org. Chem.*, **41**, 2940 (1976) and references cited therein.

31) D. Enders, and S. Nakai, *Chem. Ber.*, **124**, 219 (1991) and references cited therein.

32) E. J. Corey, and C. Rucker, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 4345 (1984).

33) E. J. Corey, and D. Enders, *Chem. Ber.*, **111**, 1362 (1978).

34) C. R. Hauser, and C. R. Hance, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5091 (1952).

35) G. L. Larson, I. Montes de Lopez-Cepero, and L. E. Torres, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 1673 (1984).

36) M. Obayashi, K. Utimoto, and H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 1807.

37) a) V. Bagheri, M. P. Doyle, J. Taunton, and E. E. Claxton, *J. Org. Chem.*, **53**, 6158 (1988); b) R. F. Cunico, and C. P. Kuan, *Ibid.*, **55**, 4634 (1990) and references cited therein.

38) J.-C. Combret, *Ann. Chim.* (Paris), **1969**, 481 and references cited therein.

39) T. Imamoto, T. Kusumoto, Y. Tawarayama, Y. Sugiura, T. Mita, Y. Hatanaka, and M. Yokoyama, *J. Org. Chem.*, **49**, 3904 (1984).

40) Y. Kita, Y. Tsuzuki, S. Kitagaki, and S. Akai, *Chem. Pharm. Bull.*, **42**, 233 (1994).

41) K. Nunn, P. Mosset, R. Gree, and R. W. Saalfrank, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 1188 (1988) and references cited therein.

42) S. R. Angle, and D. O. Arnaitz, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 2327 (1991) and references cited therein.

43) Yu. G. Gu, and K. K. Wang, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 3029 (1991) and references cited therein.

44) R. L. Danheiser, D. M. Fing, and Y.-M. Tsai, *Org. Synth.*, **66**, 1 (1988) and references cited therein.

45) M. Ishiguro, N. Ikeda, and H. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **47**, 2225 (1982) and references cited therein.

46) a) W. S. Wadsworth, Jr., and W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1733 (1961); b) G. Wittig, and A. Haag, *Chem. Ber.*, **96**, 1535 (1963); c) D. A. Phipps, and G. A. Taylor, *Chem. Ind.*, (London), **1968**, 1279; d) G. Aksnes, and P. Froyen, *Acta Chem. Scand.*, **22**, 2347 (1968); e) Z. Hamlet, and W. D. Barker, *Synthesis*, **1970**, 543.

47) S. Akai, S. Kitagaki, T. Naka, K. Yamamoto, Y. Tsuzuki, and Y. Kita, in preparation.

48) シリルイノールエーテルの利用例：R. L. Danheiser, D. S. Casebier, and A. H. Huboux, *J. Org. Chem.*, **59**, 4844 (1994) and references cited therein. 置換シリルケテンの利用例：A. Pommier, and J.-M. Pons, *Synthesis*, **1994**, 1294 and references cited therein.

49) a) I. Hoppe, and U. Schollkopf, *Liebigs Ann. Chem.*, **1979**, 219; b) C. J. Kowalski, and K. W. Fields, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 321 (1982); c) P. J. Stang, and K. A. Roberts, *Ibid.*, **108**, 7125 (1986); d) C. J. Kowalski, G. S. Lal, and M. S. Haque, *Ibid.*, **108**, 7127 (1986); e) B. L. Groh, G. R. Magrum, and T. J. Barton, *Ibid.*, **109**, 7568 (1987); f) V. V. Zhdankin, and P. J. Stang, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 1461 (1993); g) M. Julia, V. P. Saint-Jalmes and J-N. Verpeaux, *Synlett*, **1993**, 233; h) T. Satoh, Y. Mizu, Y. Hayashi, and K. Yamakawa, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 133 (1994).

50) エステルエノラートアニオンのトリメチルシリル化も、HMPA存在下ではCシリル化が優先することが知られている。M. W. Rathke, and D. F. Sullivan, *Synth. Commun.*, **3**, 67 (1973).

51) フェニル基を有するケイ素原子のソフト性について：G. L. Larson, and L. M. Fuentes, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2418 (1981).

52) a) D. Seyferth, J. E. Hallgren, and P. L. K. Hung, *J. Organomet. Chem.*, **50**, 265 (1973); b) D. Seyferth, and C. L. Nivert, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5210 (1977).

53) R. S. Dickson, and P. J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.*, **12**, 323 (1974).

54) a) A. G. Davies, *Synthesis*, **1969**, 56; b) A. G. Davies, D. C. Kleinschmidt, P. R. Palan, and S. C. Vasishtha, *J. Chem. Soc. C*, **1971**, 3972; c) G. A. Olah, and T.-L. Ho, *Synthesis*, **1976**, 609.

55) R. Tiollais, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1947**, 708, 716.

56) a) A. Maercker, *Org. React.*, **14**, 270 (1965); b) P. J. Murphy, and J. Brennan, *Chem. Soc. Rev.*, **17**, 1 (1988); c) B. E. Maryanoff, and A. B. Reitz, *Chem. Rev.*, **89**, 863 (1989).

57) T. Mukaiyama, S. Fukuyama, and T. Kumamoto, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 3787.