

Title	陽極酸化およびMichael付加を用いたP-C結合形成反応に関する研究
Author(s)	高波, 利克
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3052236">https://doi.org/10.11501/3052236</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

陽極酸化および Michael 付加を用いた

P-C 結合形成反応に関する研究

高波利克

①

目次

陽極酸化および Michael 付加を用いた

P-C 結合形成反応に関する研究

高波利克

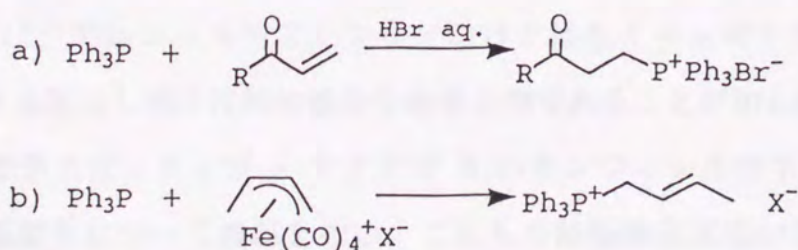
## 目次

総論	1
各論	6
第一章 アルケン共存下におけるトリフェニルホスフィンの陽極酸化反応: 1-アルケニルトリフェニルホスホニウム塩の合成	6
第二章 アリルシラン共存下におけるトリフェニルホスフィンの陽極酸化反応	14
第一節 アリルトリフェニルホスホニウム塩の合成	15
第二節 サイクリックボルタムメトリーによる反応機構の検討とアリルトリフェニルホスホニウム塩の位置選択的合成	18
第三章 エノールエーテル共存下におけるトリフェニルホスフィンの陽極酸化反応: $\alpha$ -ケトアルキルトリフェニルホスホニウム塩の合成	27
第四章 $\alpha$ , $\beta$ -不飽和カルボニル化合物とトリフェニルホスフィンとの Michael 付加反応を利用した P-C 結合形成反応	37

第一節 ルチジニウム塩を用いた 3-オキソアルキルトリ フェニルホスホニウム塩の合成 .....	38
第二節 Ti(IV)-Ph <sub>3</sub> P 試薬を用いた環状エノンの $\alpha'$ -ア ルキリテネーション .....	42
結 論 .....	52
謝 辞 .....	54
実験の部 .....	55
第一章の実験 .....	56
第二章の実験 .....	60
第三章の実験 .....	64
第四章第一節の実験 .....	69
第四章第二節の実験 .....	72
引用文献 .....	77

## 総論

有機リン化合物は、Arbuzov 反応、Mitsunobu 反応、Horner-Emmons 反応などの例にみられるように、合成化学において有用な反応剤となることが知られている。<sup>1)</sup> 中でも、P-C 結合を有する四級ホスホニウム塩は、炭素-炭素二重結合形成の有力な手段である Wittig 反応の出発物質として用いられる重要な化合物であり、その反応性や合成化学的な応用に関する研究が広範に行われている。<sup>2)</sup> この様な四級ホスホニウム塩の合成法として、基本的に、ハロゲン化アルキルと三級ホスフィンとの求核置換反応、およびオレフィンと三級ホスフィンとの付加反応の二つの方法が知られている。これまで、前者の反応を用いた四級ホスホニウム塩の合成については様々な例が報告されているが、後者の反応については、強酸あるいは金属錯体によるオレフィンの活性化を利用した反応(Scheme 1)など、ごく少数の例が知られているにすぎない。<sup>3), 4)</sup>



Scheme 1

著者は、これらの点に着目し、三級ホスフィンと種々のオレフィンから、直接 P-C 結合を形成し四級ホスホニウム塩を与える新規な合成反応を開発することを目的として本研究に着手した。本研究において、三級ホスフィンには最も代表的で取扱いの容易なトリフェニルホスフィン( $\text{Ph}_3\text{P}$ )(1)を、また、オレフィン類としては以下に示す三つのタイプのものを用い、P-C 結合形成について検討した。

タイプ A: アルケン(3)などヘテロ原子を含まないオレフィン

タイプ B: アリルシラン(6)、エノールエーテル類(8, 9, 10)  
など電子過剰なオレフィン

タイプ C:  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボニル化合物(16)など電子の  
欠乏したオレフィン

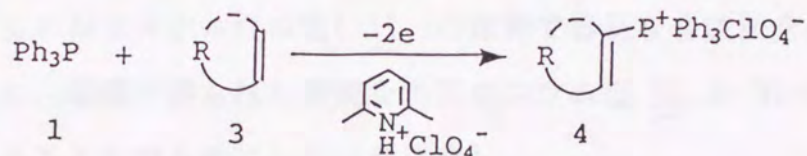
タイプ A やタイプ B のオレフィンと 1 とは求核剤同士であり、そのままでは反応せず、P-C 結合を形成し得ない。一方、1 の一電子酸化によって生じるトリフェニルホスフィンラジカルカチオン( $\text{Ph}_3\text{P}^+$ ) (2)は、アルコールやアミンなどだけではなくベンゼンなどの弱い求核剤とも反応し得る比較的強力な親電子剤であることが知られている。<sup>5)</sup>そこで著者は、タイプ A やタイプ B のオレフィン共存下における 1 の陽極酸化について検討を行い、これらの陽極酸化反応が活性化されていないオレフィンと 1 とから、直接 P-C 結合を有する四級ホスホニウム塩を与える新規な合成反応となることを明らかにした。

一方、タイプ C のオレフィンと 1 との反応では、アミン塩などの緩和なブレンステッド酸やルイス酸がオレフィンの活性化剤となることを見出した。すなわち、2, 6-ルチジニウム塩などアミン塩、あるいは

塩化チタン(IV)( $\text{TiCl}_4$ )などの存在下、1は16に Michael 付加し、陽極酸化を行うまでもなく、容易に P-C 結合を形成できることが判った。

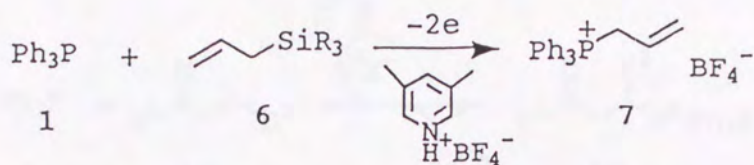
これらの結果から得られた新しい知見の概略を以下に記す。

- 1) アルケン(3)の共存下、1を陽極酸化することにより、ヘテロ環などの合成中間体として有用な 1-アルケニルトリフェニルホスホニウム塩(4)(Schweizer 試薬)の緩和な一段階合成法を確立した(第一章)。

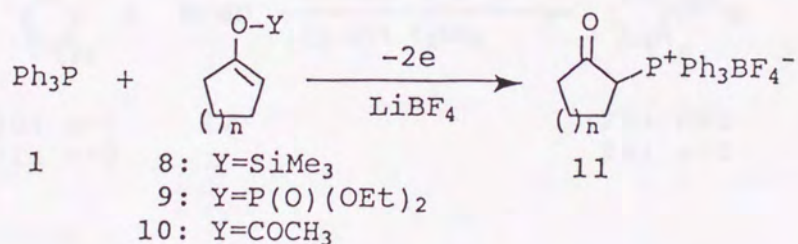


- 2) アリルシラン(6)の共存下、1の陽極酸化を行い、1が6の  $\gamma$ 位に選択的に導入されることを見出し、アリルトリフェニルホスホニウム塩(7)の新規な合成法を確立した。また、この反応は、1よりも酸化電位の低い6を用いた場合も、1の電極酸化が先行する反応機構で進行することを明らかにした(第二章)。

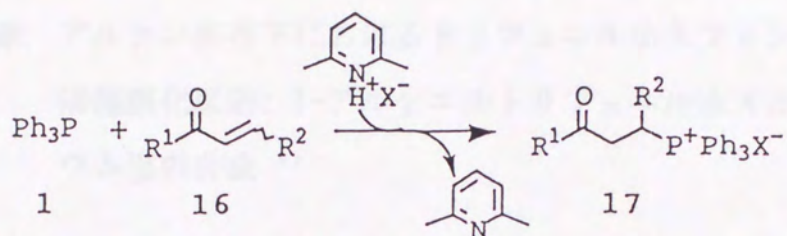




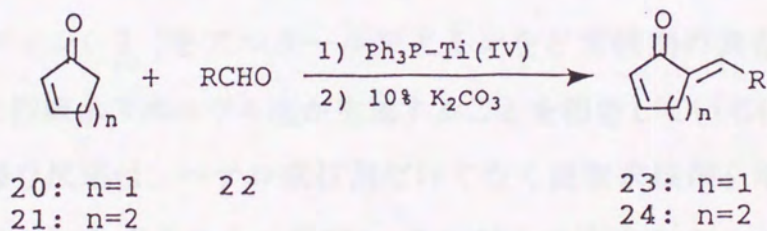
3) エノールエーテル(8, 9, 10)共存下、1 を陽極酸化することにより、通常の化学的方法では合成困難な  $\alpha$ -ケトシクロアルキルトリフェニルホスホニウム塩(11)の緩和で容易な合成法を確立した。また、電解で得られた新規なホスホニウム塩 11 が Wittig 試薬となることを明らかにした(第三章)。



4) 2, 6-ルチジニウム塩などアミン塩の存在下、1 は 16 に Michael 付加する。この反応は、3-オキソアルキルトリフェニルホスホニウム塩(17)の緩和で簡便な合成法として利用できる(第四章第一節)。



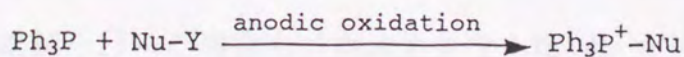
5)  $\text{TiCl}_4$  などのルイス酸を用いた場合も、1 は環状エノン(20, 21) に Michael 付加する。Ti(IV) 化合物と 1 とを組み合わせた試薬 (Ti(IV)- $\text{Ph}_3\text{P}$  試薬) は、 $\alpha'$ -アルキリデンシクロエノン(23, 24)の新規な合成試薬となる (第四章第二節)。



## 各論

### 第一章 アルケン共存下におけるトリフェニルホスフィンの 陽極酸化反応: 1-アルケニルトリフェニルホスホニ ウム塩の合成<sup>6)</sup>

ビニルトリフェニルホスホニウム塩(Schweizer 試薬)及び類似の 1-アルケニルトリフェニルホスホニウム塩は、ヘテロ環化合物、脂環式化合物、アリルアミン、1, 4-ジエンなど多種多様の有機化合物の有用な合成中間体となることが知られている。<sup>7)</sup> しかし、このようなホスホニウム塩の合成には、多数の工程を要することや比較的過激な反応条件を必要とすることなどの難点がある。<sup>8)</sup> 一方、枘井らは、トリフェニルホスフィン( 1 )をアルコールやアミンなど求核剤の共存下、陽極酸化すると四級ホスホニウム塩が生成することを報告している(Scheme 2)。<sup>5)</sup> この様な反応は、ヘテロ求核剤だけでなく炭素求核剤を用いた場合にも期待され、合成化学上、重要な P-C 結合を有するホスホニウム塩の生成が予測される。



1

(Nu-Y = RO-H, RNH-H, RS-SR, etc.)

Scheme 2



して同様の電解を試みたところ、予想通り、 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  の収量が減少し、ホスホニウム塩 4b の収率が向上した(run 4)。また、この反応系に脱水剤として無水  $\text{K}_2\text{CO}_3$  を加え、窒素気流中において電解を行うと、さらに 4b の収率を改善できることが判った(run 5)。

Table 1 Electolysis of 1 in the Presence of 3b.<sup>a)</sup>

Run	Solvent	Electrolyte <sup>b)</sup>	Additive	Yield <sup>c)</sup> of 4b (%)
1	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{NaClO}_4$	none	21
2	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{LiClO}_4$	none	20
3	$\text{CH}_3\text{CN}$	$2,6\text{-Lut}^+\text{ClO}_4^-$	none	23
4	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$2,6\text{-Lut}^+\text{ClO}_4^-$	none	41
5d)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$2,6\text{-Lut}^+\text{ClO}_4^-$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	53

a) A mixture of 1 (3 mmol) and 3b (15 mmol) in a solvent was subjected to constant current electrolysis in an undivided cell with a graphite anode and a stainless steel cathode.

b)  $2,6\text{-Lut}^+\text{ClO}_4^-$ : 2,6-lutidinium perchlorate.


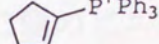

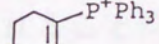

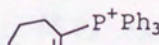



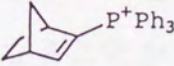
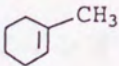
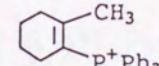
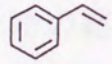
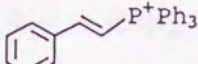
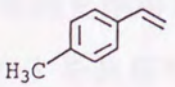
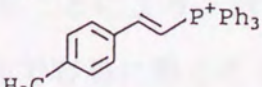

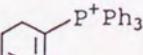
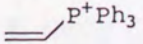
c) Isolated yield.

d) Under a nitrogen atmosphere.

以上の予備実験の結果に基づいて、run 5 の条件を用い、種々のアルケン 3 との反応を行った。結果を Table 2 に示す。環状アルケン 3a ~ 3e から、それぞれ対応する 1-シクロアルケニルホスホニウム塩 4a ~ 4e が良好な収率で得られた。また、エチレンガス(3j)を導入しつつ  $0^\circ\text{C}$  で電解を行った場合も、ビニルホスホニウム塩(4j)が収率 30% で得られた。一方、アルケン 3f ~ 3i との反応では、反応点が二個所以上考えられるが、いずれの場合も電子密度の最も高い位置でホスフィン 1 が置換したホスホニウム塩 4f ~ 4i が得られた。しかしながら、脂肪族鎖状の 1-ヘプテン(3k)を共存させて電解を行

った場合には、オレフィン末端で  $\underline{1}$  が置換した 1-ヘプテニルホスホニウム塩 ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{P}^+\text{Ph}_3\text{ClO}_4^-$ ) ( $\underline{4k}$ ) は得られず、油状の生成物を生じるにすぎなかった。この油状の物質は、 $\underline{4k}$  を含む数種のホスホニウム塩の混合物と思われたが、その分離精製は困難で、個々の成分を単離同定することはできなかった。

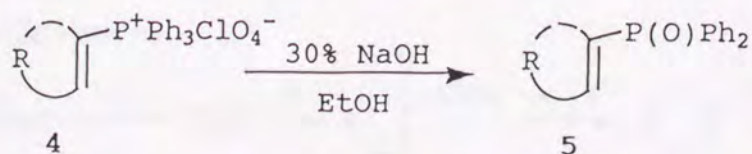
Table 2. Electrochemical Preparation of 4.

	Alkene (3)	Product (4) <sup>a)</sup>	Yield (%) <sup>b)</sup>
a			53
b			53
c			56
d			56
e			66
f			41
g			79
h			~100
i			92
j	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$		30

a) Counter anion:  $\text{ClO}_4^-$ . b) Isolated yield.

これらの電解で得られたホスホニウム塩 4 の構造は、いずれも各種スペクトルデータ及び元素分析の結果に基づいて決定した。環状のホスホニウム塩 4a ~ 4c は、文献記載<sup>8d)</sup> のスペクトルデータ及び融点との比較により、その構造を確認した。また、ジエン 3i との反応によって生成する 4i は、<sup>1</sup>H-NMR(NMR: 核磁気共鳴)スペクトルにおいて、 $\delta$  6.71 ppm にリン原子及び隣接するプロトンとカップリングした doublet of doublet のビニルプロトン( $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ )のシグナルが認められることにより、ホスフィン 1 が 3i の 1 位で置換した構造であると判断した。一方、スチレン誘導体 4g 及び 4h の立体配置は、<sup>1</sup>H-NMR においてそれぞれの二個のビニルプロトンシグナルがカップリング定数  $J=18$  Hz で観測されることに基づき、どちらも trans 体であると決定した。<sup>9)</sup> また cis 体の 4g, 4h は、<sup>1</sup>H- 及び <sup>13</sup>C-NMR いずれの測定においても、その存在は認められなかった。

次に、電解で得られたホスホニウム塩 4 を、これらの化合物と同様にヘテロ環などの合成試薬となることが知られている 1-アルケニルジフェニルホスフィンオキシド(5)<sup>7)</sup> へ変換することを検討した (Scheme 4)。その結果、エタノール中、室温でホスホニウム塩 4 に 30% NaOH 水溶液を作用させることにより、対応するジフェニルホスフィンオキシド 5 を良好な収率で容易に得ることができた。結果を Table 3 に示す。



Scheme 4





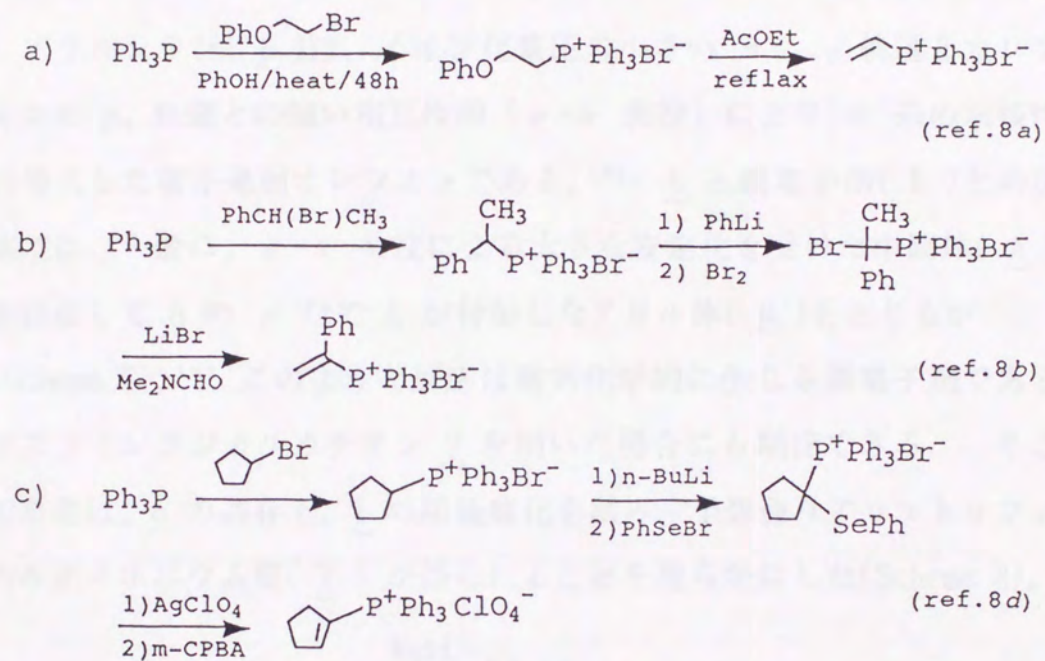
Table 4. Peak Potentials of Alkenes (3).<sup>a)</sup>

Alkene	E <sub>pa</sub> (V)	Alkene	E <sub>pa</sub> (V)
3a	1.9	3e	2.0
3b	1.8	3g	1.8
3c	2.1	3h	1.8
3d	1.9	3i	1.5

a) Conditions: concentration of 3, 5mM in CH<sub>3</sub>CN (0.1M NaClO<sub>4</sub>); at 25°C; glassy carbon anode; Ag/AgCl reference electrode; voltage sweep rate, 50 mV/s.

これまでに、1-アルケニルホスホニウム塩の様々な合成法が報告されているが(例えば Scheme 6)、いずれの場合も、基本的には、ハロゲン化アルキルとホスフィン 1 との求核置換によって得られるアルキルホスホニウム塩にオレフィン部分を導入する方法が用いられているにすぎない。<sup>8)</sup> 従って、著者の開発した電極反応によるホスフィン 1 の活性化を利用したホスホニウム塩 4 の合成法は、一工程でオレフィンのビニル位に直接リン原子を導入できる点で合成化学的に有用と考えられる。<sup>\*1</sup>

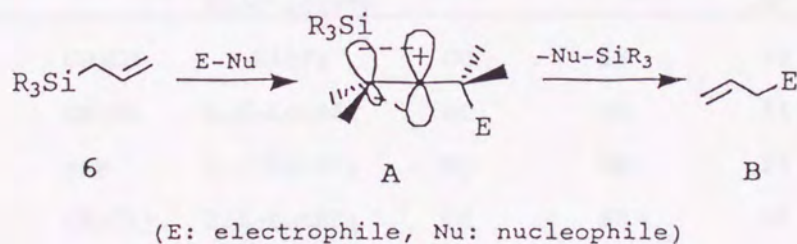
\*1. オレフィンを活性化することによりそのビニル位にリン原子を導入する方法として、(Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub>Pd 触媒を用いたビニルトリフラートと Ph<sub>3</sub>P との反応が、ごく最近(1989年)、Kowalski らによって報告された。<sup>10)</sup>



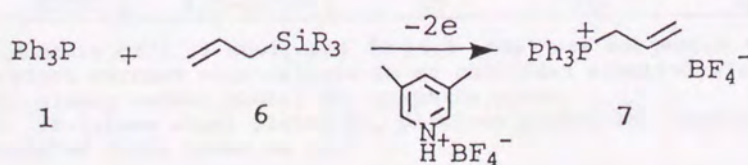
Scheme 6

## 第二章 アリルシラン共存下におけるトリフェニルホスフィンの 陽極酸化反応<sup>11)</sup>

アリルシラン( 6 )は、イオン化電圧の小さい  $\sigma_{\text{Si-C}}$  軌道とオレフィンの  $p_x$  軌道との強い相互作用 ( $\sigma-\pi$  共役) により  $\pi$  系の求核性の増大した電子過剰オレフィンである。<sup>12)</sup> 6 と親電子剤( E )との反応では、一般に、 $\sigma-\pi$  共役による大きな安定化を受けた中間体( A )を経由して 6 の  $\gamma$  位で E が付加したアリル体( B )を生じるが (Scheme 7)、<sup>12)</sup> このような反応は電気化学的に生じる親電子剤であるホスフィンラジカルカチオン 2 を用いた場合にも期待できる。そこで著者は、6 の共存下、1 の陽極酸化を試み、予想通りアリルトリフェニルホスホニウム塩( 7 ) が得られることを明らかにした(Scheme 8)。



Scheme 7



Scheme 8

## 第一節 アリルトリフェニルホスホニウム塩の合成

はじめにアリルトリメチルシラン( 6a )を用いて一槽定電流電解を行い、溶媒、支持電解質、電極材料等の影響について検討した(Table 5)。その結果、溶媒に塩化メチレン(cf. run 2~4)、支持電解質に 3, 5-ルチジニウム塩(3, 5-LutBF<sub>4</sub>)(cf. run 4 and 5)を用いた条件がこの電解に適していることが判った。また、生成物のアリルトリフェニルホスホニウム塩( 7a )の収率は、陰極の材質に大きな影響を受け(cf. run 5~7)、鉛(Pb)を用いると最も良い結果が得られた(run 7)。

Table 5. Electrolysis of 1 in the Presence of 6a.<sup>a)</sup>

Run	Solvent	Supporting Electrolyte	Anode <sup>b)</sup>	Cathode <sup>c)</sup>	Yield of 7a (%) <sup>d)</sup>
1	CH <sub>3</sub> CN	LiBF <sub>4</sub>	GC	SS	28
2	CH <sub>3</sub> CN	2,6-LutBF <sub>4</sub>	GC	SS	31
3	THF	2,6-LutBF <sub>4</sub>	GC	SS	28
4	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,6-LutBF <sub>4</sub>	GC	SS	50
5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3,5-LutBF <sub>4</sub>	GC	SS	55
6	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3,5-LutBF <sub>4</sub>	GC	Pt	23
7	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3,5-LutBF <sub>4</sub>	GC	Pb	71
8	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3,5-LutBF <sub>4</sub>	GP	Pb	65

a) A mixture of 1 (3 mmol) and 6a (1.5 mmol) was subjected to constant current electrolysis in an undivided electrolysis cell.

b) GC, glassy carbon plate; GP, graphite plate.

c) SS, stainless steel plate; Pt, platinum plate; Pb, lead plate.

d) Isolated yield based on 6a.

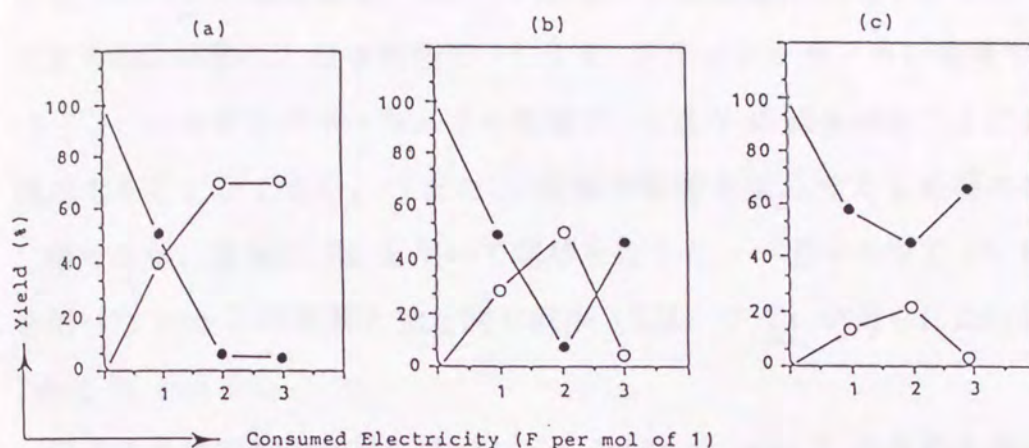


Fig. 1 Plots of the yield of 7a (O) and 1 recovered (●) vs. consumed electricity in the constant current electrolysis of 1 (3 mmol) in the presence of 6a (1.5 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  containing 0.2 M 3,5-LutBF<sub>4</sub>

(a) with a lead plate cathode, (b) with a stainless steel plate cathode, (c) with a platinum plate cathode.

The lines connecting the experimental points are shown for convenience, and have no physical significance.

Fig. 1 は、 $\underline{7a}$  の収率、及び  $\underline{1}$  の回収率を通電量に対してプロットしたものである。陰極にステンレス・スチール (SS) や白金 (Pt) を用いた場合には、2 F/mol 前後を境として  $\underline{7a}$  の収率は減少に転じ、逆に  $\underline{1}$  の回収率は増加に転じた (Fig. 1, b, c)。一方、陰極に Pb を用いた場合には、この様な  $\underline{7a}$  の減少や  $\underline{1}$  の増加は殆ど認められなかった (Fig. 1, a)。また、1 ~ 3 F/mol の範囲の通電量において  $\underline{7a}$  の収率は Pb > SS > Pt の順になり、逆に  $\underline{1}$  の回収率は Pt > SS > Pb となった。これらの結果は、Pb の様に水素過電圧の高い材質のものを陰極として用いると、生成物であるホスホニウム塩  $\underline{7a}$  の陰極での還

元が抑制されることを示唆している。<sup>\*2, \*3</sup> このことは、アセトニトリル中での  $\underline{7a}$  の還元電位 ( $E_{pc}$ ) が陰極の水素過電圧が高くなるにつれて負方向に移動し、白金電極で  $-1.3$  V、グラッシーカーボン電極で  $-1.5$  V、ハンギングマーキュリー電極で  $-1.8$  V の値を示すことにより確認することができた。また、陰極の影響を全く考える必要のない二槽セル中、陰極に Pt を用いて電解を行うと、一槽セル中で Pb 陰極を用いた run 7 の電解と殆ど同じ収率 (72%) で  $\underline{7a}$  が得られた (cf. Table 5, run 6)。

以上の予備実験の結果に基づいて、Table 5, run 7 の条件を用い、種々のアリルシラン  $\underline{6b} \sim \underline{6e}$  の共存下、 $\underline{1}$  の陽極酸化を行った。結果を Table 6 に示す。トリメチルシリル基をジメチルシリル基に替えた場合 ( $\underline{6b}$ ) や、アリルシランと類似の反応性を示すことが知られているアリルトリメチルスタナン ( $\underline{6c}$ ) を用いた場合にも収率良く  $\underline{7a}$  が得られた。また、 $\beta$  位にメチル基を持つ  $\underline{6d}$  や環状の構造を有するアリルシラン  $\underline{6e}$  も、それぞれ対応するホスホニウム塩  $\underline{7d}$ ,  $\underline{7e}$  に変換することができた。 $\underline{7e}$  の収率が低かったことは、 $\underline{6e}$  の  $\sigma_{si-c}$  軌道と  $p_x$  軌道との重なりが小さく、従って、反応の中間体 (cf. p. 24, Scheme 10) が  $\sigma-\pi$  共役による安定化を受けにくいためではないかと考えている。

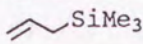
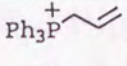
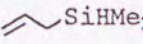
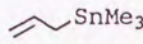
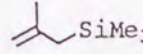
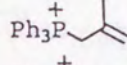
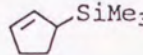
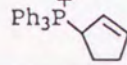
---

\*2. 主な金属の水素過電圧は、

Pt < Pd < Ru < Rh < Au < Fe < Co < Ag < Ni < Cu < Cd < Sn < Pb < Zn < Hg  
の順に大きくなる。<sup>13)</sup>

\*3. アリルトリフェニルホスホニウム塩を電極還元すると  $Ph_3P$  が生成する。<sup>14)</sup>

Table 6. Preparation of 7 by Constant Current Electrolysis of 1 in the Presence of 6.<sup>a)</sup>

Run	Allylsilane	Product <sup>b)</sup>	Yield (%) <sup>c)</sup>
1	 (6a)	 (7a)	71
2	 (6b)	7a	72
3	 (6c)	7a	61
4	 (6d)	 (7d)	68
5	 (6e)	 (7e)	21

a) A mixture of 1 (3 mmol) and 6 (1.5 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> containing 3,5-Lut<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (0.2M) was subjected to constant current electrolysis in an undivided cell with a glassy carbon anode and a lead cathode.

b) Counter anion: BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.

c) Isolated yield based on 6.

## 第二節 サイクリックボルタムメトリーによる反応機構の検討と

### アリルトリフェニルホスホニウム塩の位置選択的合成

前節において著者は、アリルシラン 6 の共存下、1 を陽極酸化するとアリルホスホニウム塩 7 が生成することを明らかにした。この反応は、アルコールやアミンなど他の求核剤を共存させた場合と同様に、1 の一電子酸化体であるホスフィンラジカルカチオン 2 が 6 を親電子的に攻撃して進行すると推定される (Scheme 9, Path a)。しかしながら、この反応では 1 と 6 の酸化電位 (E<sub>pa</sub>) が極めて接近しており、6 の種類によっては 1 よりも低い E<sub>pa</sub> を示すものもあるため、6 の一電子酸化によって生じるラジカルカチオン種、あるいは類似の中間体を 1





それ 1, 6a と極めて良く似た特徴を示すこと (Fig. 4)、\*<sup>5</sup> により確認した。

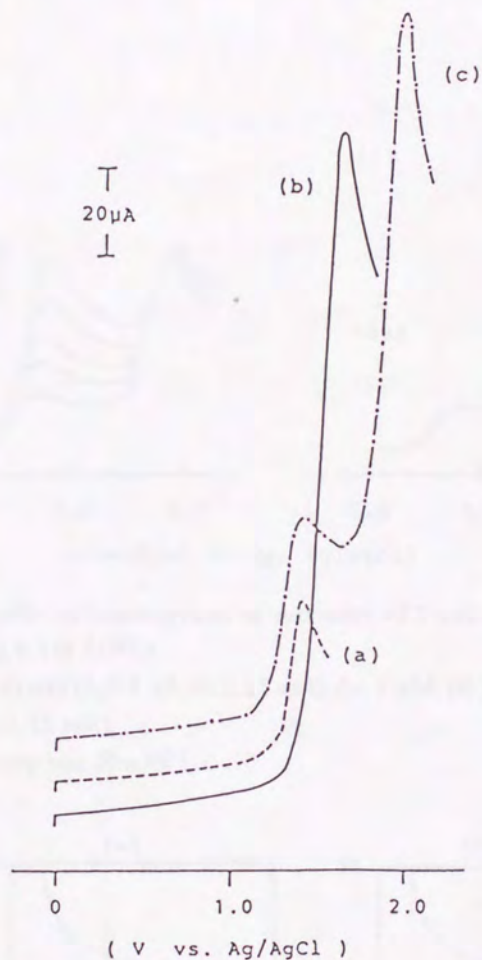


Fig. 2 Cyclic voltammograms of 1, 6a, and the mixture of these compounds in acetonitrile containing 0.1 M LiBF<sub>4</sub>

(a) 1 (5 mM), (b) 6a (5 mM), (c) an equimolar mixture (1, 5 mM; 6a, 5 mM).

Voltage sweep rate: 50 mVs<sup>-1</sup>. The curves for the reverse sweep are omitted for simplicity.

\*4. NaClO<sub>4</sub> を含むアセトニトリル中、寒天ブリッジで接続した SCE (飽和甘こう電極) を参照電極とし、グラッシーカーボン指示電極を用いて 1 の CV を測定すると、Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>HClO<sub>4</sub><sup>-</sup> による酸化波が出現することが報告されているが、<sup>15)</sup> 上述の測定系では、このような Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>H による酸化波は認められなかった。

\*5. Nicholson らの方法に従い、 $v^{1/2}$  に対し  $I_{pa}(v)^{1/2}$  をプロットした。<sup>16)</sup>

[ $v$ , 掃引速度 (mV/sec);  $I_{pa}$ , ピーク電流値 ( $\mu$ A)]

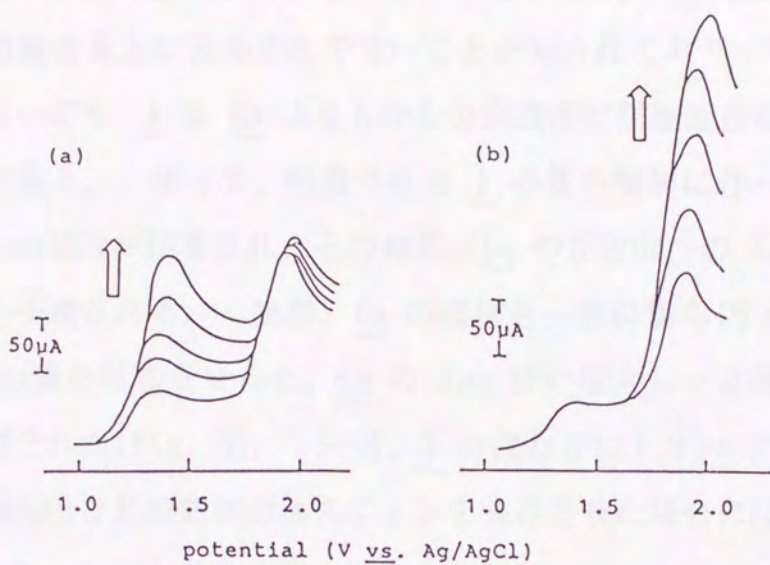


Fig. 3 Cyclic voltammograms of mixtures of 1 and 6a in acetonitrile containing 0.1M LiBF<sub>4</sub>

(a) 1, 5 ~ 15 mM (5, 7.5, 10, 12.5, 15 mM); 6a, 5 mM. (b) 1, 5 mM; 6a, 5 ~ 15 mM (5, 7.5, 10, 12.5, 15 mM).

Voltage sweep rate, 50 mVs<sup>-1</sup>.

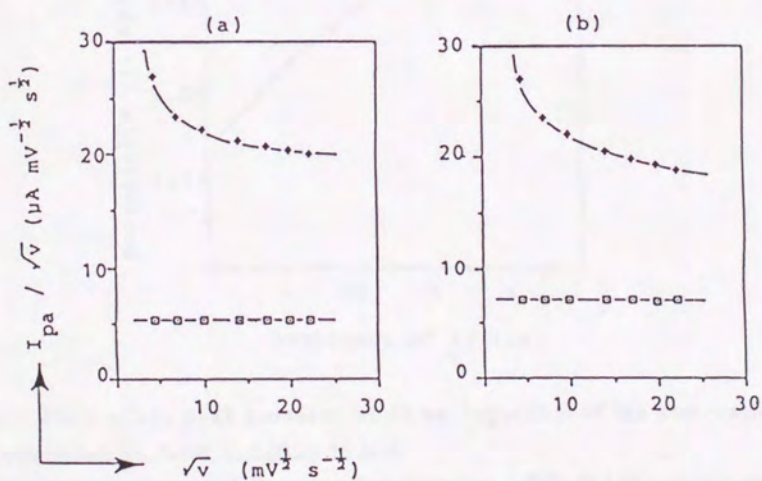


Fig. 4 Effects of voltage sweep rate on the voltammetric peak currents

(a) 1 (5 mM) at 1.40 V, □; 6a (5 mM) at 1.65 V, ■. (b) an equimolar mixture (1, 5 mM; 6a, 5 mM) at 1.40 V, □; at 1.95 V, ■.

Conditions: solvent, acetonitrile; supporting electrolyte, LiBF<sub>4</sub> (0.1M); voltage sweep rate, 20 ~ 500 mVs<sup>-1</sup>.

この様な  $6a$  の Epa シフトは、電極過程における  $1$  と  $6a$  の陽極に対する吸着力の差によって生じると考えられる。一般に、芳香族化合物は陽極表面上に吸着されやすいことが知られており、<sup>17)</sup> この電極反応においても、 $1$  は  $6a$  よりもかなり高濃度で陽極近傍に存在しているはずである。従って、吸着される  $1$  の量の増加に伴って  $6a$  の陽極表面への接近が阻害され、その結果、 $6a$  の正方向への Epa シフトが起こると予測される。実際、 $6a$  の濃度を一定に保ち(5 mM)、共存させる  $1$  の量を増加させると、 $6a$  の Epa 値が増大し一定値に近付くことが観察された(Fig. 5)。一方、 $1$  の代わりにトリ- $n$ -ブチルホスフィン( $n$ -Bu<sub>3</sub>P)など脂肪族のホスフィンを共存させた場合には、この様な  $6a$  の Epa シフトは全く認められなかった。

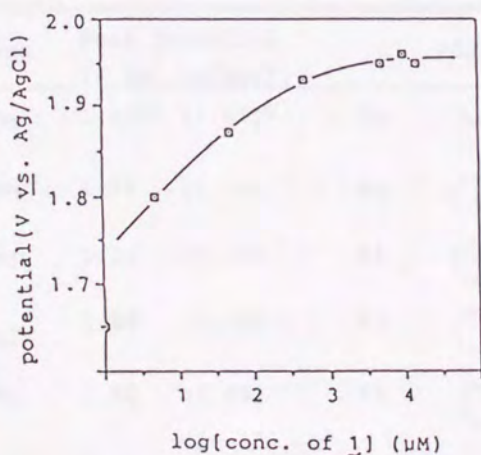
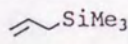
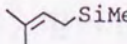
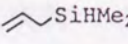
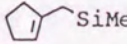
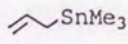
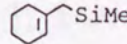
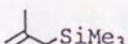
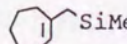
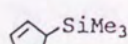
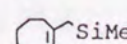
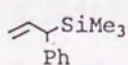


Fig. 5 Plots of the peak potential of  $6a$  vs. logarithm of the concentration of  $1$ .  
 Concentration:  $6a$ , 5mM;  $1$ , 0.005 ~ 15 mM.  
 Conditions: solvent, acetonitrile; supporting electrolyte, LiBF<sub>4</sub> (0.1 M); voltage sweep rate, 50 mVs<sup>-1</sup>.

以上のような CV の挙動は他のアリルシラン 6b ~ 6k についても同様であり、1 を共存させるといずれの酸化ピークも 200 ~ 300 mV 正側にシフトした (Table 7)。特に、6a, 6b, 6d, 6i 以外の基質では、それ自身の Epa は 1 の Epa より低いにもかかわらず、1 を共存させると例外なく 1 よりも難酸化性となった。これらの CV の結果は、アリルシラン 6 自身の Epa に関わりなく、反応は必ず 1 の電極酸化から開始されること (Scheme 9, Path a) を意味している。従って、この陽極酸化反応はどのアリルシランを用いた場合にも、常に、1 の一電子酸化によって生じるラジカルカチオン 2 の 6 に対する親電子攻撃を伴い進行すると考えられる (Scheme 10)。

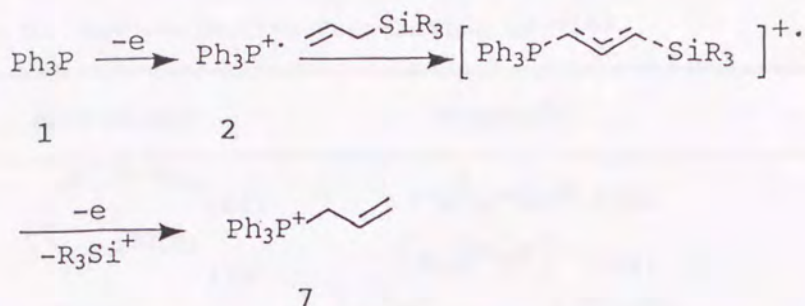
Table 7. Peak Potentials of Allylsilanes (6).<sup>a)</sup>

Allylsilane	Peak Potential (V vs. Ag/AgCl)	Allylsilane	Peak Potential (V vs. Ag/AgCl)
6a 	1.95 <sup>b)</sup> (1.65) <sup>c)</sup>	6g 	1.60 <sup>b)</sup> (1.28) <sup>c)</sup>
6b 	1.98 (1.78)	6h 	1.64 (1.40)
6c 	1.56 (1.14)	6i 	1.67 (1.46)
6d 	1.88 (1.46)	6j 	1.58 (1.34)
6e 	1.50 (1.38)	6k 	1.61 (1.37)
6f 	1.57 (1.34)		

a) Conditions: concentration of 6, 5mM in CH<sub>3</sub>CN (0.1M LiBF<sub>4</sub>); at 25°C; glassy carbon anode; Ag/AgCl reference electrode; voltage sweep rate, 50 mV/s.

b) In the presence of 1 (5mM).

c) In the absence of 1.

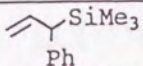
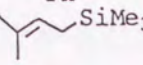
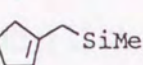
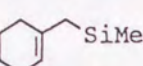
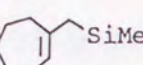
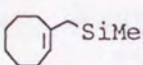


Scheme 10

アリルシラン 6 と親電子剤との反応は、通常、6 の  $\gamma$  位で選択的に起こることが知られている (cf. Scheme 7)。<sup>1,2)</sup> 従って、この陽極酸化反応においても、ホスフィンラジカルカチオン 2 は 6 の  $\gamma$  位で優先的に付加することが期待される。そこで著者は、アリルシラン 6f ~ 6k の共存下、前節で求めた最適条件を用いて 1 の陽極酸化を行い、生成物の単離を試みた。結果を Table 8 に示す。

6f との反応では、 $\gamma$ -付加体 7f のみが 51 % の収率で得られた。同様に 6i ~ 6k との反応においても、それぞれ対応する  $\gamma$ -付加体 7i ~ 7k が得られた。これらの化合物の構造は各種スペクトルデータ及び元素分析の結果より決定した。例えば 7i は、<sup>13</sup>C-NMR スペクトルにおいて  $\delta$  115.9,  $\delta$  96.7 (ppm) に、それぞれ *exo*-methylene 基の環外、及び環内の炭素のシグナルが見られること等により、その構造を決定した。7f の立体配置は、文献記載の方法に従って合成した *trans*-トリフェニルシナミルホスホニウムクロリド<sup>47)</sup> に NaBF<sub>4</sub> を作用させ、カウンターアニオンを交換することによって合成したホスホ

Table 8. Regioselective Preparation of 7.a)

Run	Allylsilane	Product <sup>b)</sup>	Yield <sup>c)</sup> (%)
1	 (6f)	$\text{Ph}_3\text{P}^+ \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{Ph}$ (7f)	51
2	 (6g)	$(\text{Ph}_3\text{P}^+ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---})$ (7g)	0
3	 (6h)	$(\text{Cyclopentene ring with } \text{P}^+\text{Ph}_3 \text{ at } \gamma \text{ position}) \rightarrow (\text{Cyclopentene ring with } \text{P}^+\text{Ph}_3 \text{ at } \beta \text{ position and } \text{CH}_3 \text{ at } \alpha \text{ position})$ (7h) (7h')	24
4	 (6i)	$\text{Cyclohexene ring with } \text{P}^+\text{Ph}_3 \text{ at } \gamma \text{ position}$ (7i)	27
5	 (6j)	$\text{Cycloheptene ring with } \text{P}^+\text{Ph}_3 \text{ at } \gamma \text{ position}$ (7j)	52
6	 (6k)	$\text{Cyclooctene ring with } \text{P}^+\text{Ph}_3 \text{ at } \gamma \text{ position}$ (7k)	53

a) A mixture of 1 (3 mmol) and 6 (1.5 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  containing  $3,5\text{-Lu}^+\text{BF}_4^-$  (0.2M) was subjected to constant current electrolysis in an undivided cell with a glassy carbon anode and a lead cathode.

b) Counter anion:  $\text{BF}_4^-$ .

c) Isolated yield based on 6.

ニウム塩と、電解で得た  $\underline{7f}$  とのスペクトルデータの比較及び混融試験により、 $\underline{E}$  体であると判断した。 ( $\underline{E}$ )- $\underline{7f}$  が優先的に生成することは、ホスフィンラジカルカチオン  $\underline{2}$  がシリル基の反対側で  $\underline{6f}$  に近づき、 $\sigma$ - $\pi$  共役により安定化されたコンホーメーション (Fig. 6) のラジカルカチオン中間体を生成して反応が進行すると考えることにより説明できる。<sup>12)</sup> 一方、 $\underline{6h}$  を用いた場合にはビニルホスホニウム塩  $\underline{7h'}$  が得られた。これは電解で先に生成する  $\gamma$ -付加体  $\underline{7h}$  のプロ

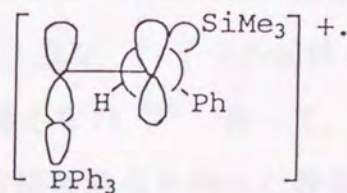


Fig. 6

トトロピーによって生じたと考えているが、なぜ、他の環状構造を有する基質  $\underline{6i} \sim \underline{6k}$  との反応では、 $\underline{7h'}$  のようなビニル体が得られなかったのかについての理由は明らかでない。 $\underline{7h'}$  の構造は、 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルにおいてビニルプロトンのシグナルが見られないことに基づいて決定した。以上の電解において、 $\gamma$ -付加体以外の位置異性体を得ることは出来なかった。一方、 $\gamma$  位に二個のメチル基を有する  $\underline{6g}$  を共存させた場合には、ホスホニウム塩は得られなかった。これは、ラジカルカチオン  $\underline{2}$  と  $\underline{6g}$  の  $\gamma$  位の置換基との間の立体的な反発に起因すると思われる。また、 $\underline{7h'}$  と  $\underline{7i}$  の収率が他の生成物に比べて低かったことの詳細な理由については不明である。しかし、基質  $\underline{6h}$ ,  $\underline{6i}$  の場合には、その環構造の柔軟性が比較的小さいため、 $\sigma_{\text{Si-C}}$  軌道とオレフィンの  $p_x$  軌道とが十分に重なり、かつ、嵩高い  $\underline{2}$  がシリル基の反対側から接近しやすいコンホーメーション(cf. p.25, Fig. 6)をとりにくいのではないかと考えている。

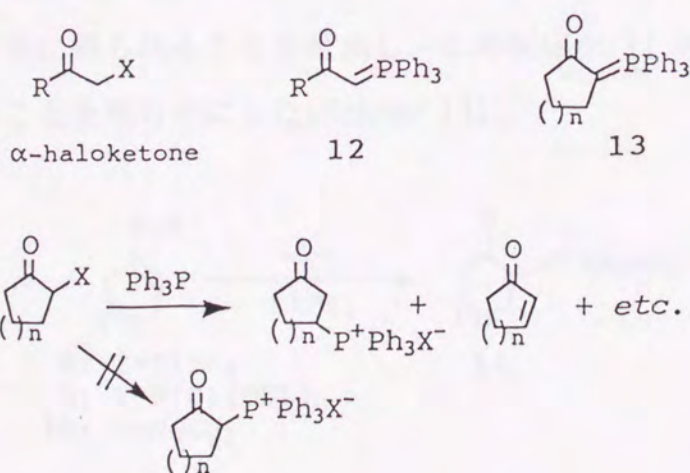
生成物  $\underline{7}$  の中で、exo-methylene 基を有する  $\underline{7i}$ ,  $\underline{7j}$ , 及び  $\underline{7k}$  は、これまで知られている方法では合成されていないことから興味深いと思われる。<sup>18)</sup> また、アリルホスホニウム塩は、共役ジエン、ポリエン、スピロ環化合物などの有用な合成中間体となることが知られているが、<sup>19)</sup> それ自身の合成法は極めて少ない。著者の知る限り、これまで基本的に、ハロゲン化アリルと  $\underline{1}$  との求核置換反応、及び  $\pi$ -アリル錯体と  $\underline{1}$  との反応の二つの方法が利用されているに過ぎない。<sup>20)</sup> 従って、位置選択的にアリルホスホニウム塩  $\underline{7}$  を与える陽極酸化を用いた著者等の方法は、合成化学的にも有用と考える。

### 第三章 エノールエーテル共存下におけるトリフェニル

#### ホスフィンの陽極酸化反応: $\alpha$ -ケトアルキル

#### トリフェニルホスホニウム塩の合成<sup>21)</sup>

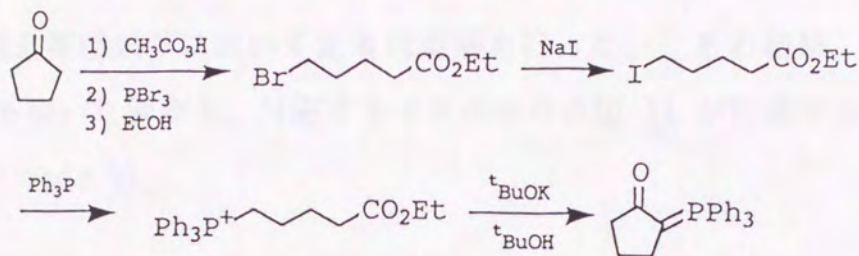
$\alpha$ -ケトアルキリデントリフェニルホスホラン( 12 )は容易に入手できる安定イリドであり、エノン類やヘテロ環化合物などの有用な合成中間体となることが知られている。<sup>22)</sup> しかしながら、このような安定イリドの中で環状の構造を有する  $\alpha$ -ケトシクロアルキリデントリフェニルホスホラン( 13 )の合成は極めて困難である。<sup>23)</sup> 一般に、鎖状のホスホラン 12 は  $\alpha$ -ハロケトンと 1 との求核置換反応によって得られる  $\alpha$ -ケトアルキルホスホニウム塩から簡単に調製することができる。<sup>24)</sup> しかし、環状の  $\alpha$ -ハロケトンと 1 との反応では、エノンや  $\beta$ -ケトシクロアルキルホスホニウム塩などが得られるに過ぎず、目的の  $\alpha$ -ケトシクロアルキルホスホニウム塩はほとんど生成しない(Scheme 11)。<sup>23a)</sup>



Scheme 11

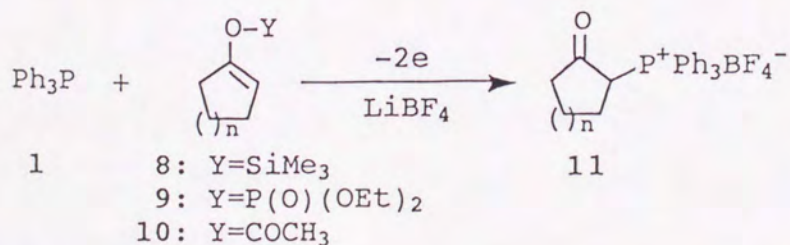


一方、環状のホスホラン 13 の合成法として、ホスフィンイリドの分子内環化反応を利用した Scheme 12 の様な方法が House らによって報告されているが、この方法も多数の工程を要することなどの難点があり、またその収率も満足の行くものではない。<sup>23b)</sup>



Scheme 12

著者は、ホスフィン 1 の陽極酸化に際し、炭素求核剤として電子過剰オレフィンであるエノールエーテル類 (8, 9, 10) を共存させると、12 や 13 の前駆体である  $\alpha$ -ケトアルキルトリフェニルホスホニウム塩 (11) が容易に得られることを見出し、この反応が 11 の簡便な一般合成法となることを明らかにした (Scheme 13)。



Scheme 13

はじめに、エノールエーテル類として五員環及び六員環のエノールシリルエーテル 8a, 8b、エノールホスフェート 9a, 9b、エノールアセテート 10a, 10b を用い、それぞれの共存下における 1 の陽極酸化について検討した。 グラッシーカーボン陽極及び鉛陰極を装着したタイプ B のセル(Fig. 7, b)を用い、LiBF<sub>4</sub> (0.1 M)を含むアセトニトリル中、窒素雰囲気下において定電流電解を行った。 その結果、いずれの基質を用いた場合も、対応するホスホニウム塩 11 が生成することが判った(Table 9)。

Table 9 Electrolysis of 1 in the Presence of Enol Ethers (8-10).<sup>a)</sup>

Enol Ether	Product	Yield (%) <sup>b)</sup>
8a (n = 1)	11a (n = 1)	11
8b (n = 2)	11b (n = 2)	12
9a (n = 1)	11a	29
9b (n = 2)	11b	23
10a (n = 1)	11a	47
10b (n = 2)	11b	53

a) A mixture of 1 (3 mmol) and an enol ether (3 mmol) in CH<sub>3</sub>CN containing 0.2 M LiBF<sub>4</sub> was subjected to constant current electrolysis in an undivided cell (Type B) with a glassy carbon plate anode and a lead plate cathode.

b) Isolated yield.

次に、比較的収率のよかったエノールホスフェート 9 及びエノールアセテート 10 を用い、この電解の最適条件について、さらに検討を加えた(Table 10)。 その結果、エノールアセテート 10a に対し過剰の

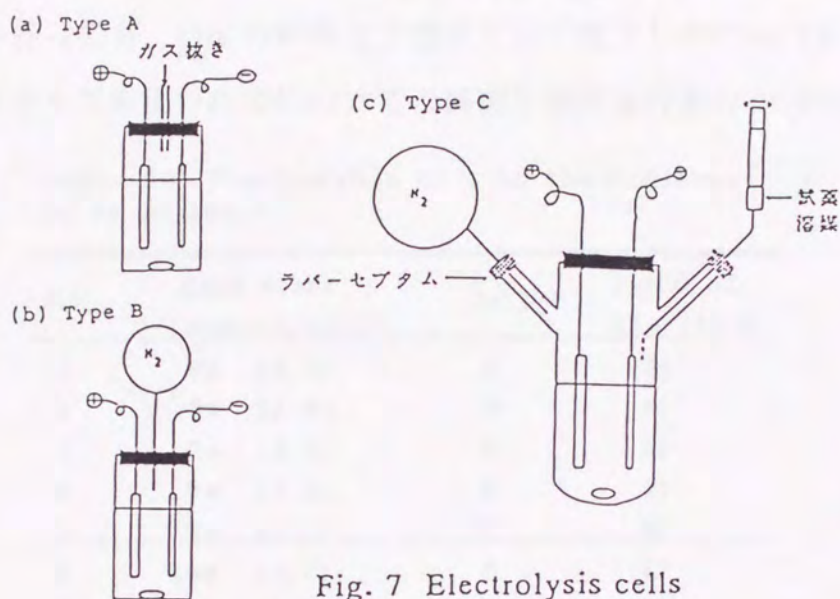


Fig. 7 Electrolysis cells

1 を共存させて電解を行うと、11a の収率を改善できることが判った (run 7, 8)。また、本陽極酸化反応は、微量の水分に極めて敏感であり、タイプ B のセルの代わりにタイプ A の解放系のセル (Fig. 7, a) を使用して電解を行うと、副生成物であるホスフィンオキシド ( $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ ) の収量が増加し、ホスホニウム塩 11a の収率は減少した (run 9)。そこで、反応系を全て不活性ガス中で取り扱うことのできるタイプ C のセル (Fig. 7, c) を考案し、これを用いて電解を行ったところ、予想通り 11a の収率を向上させることが出来た (run 10)。これらの結果は、エノールホスフェート 9a との反応においても同様であり、タイプ C のセル中、9a に対して 1 を過剰に共存させて電解を行うと良い収率で 11a が得られた (run 1 ~ 5)。一方、吸湿性の小さい塩化メチレンを

溶媒とし、支持電解質にルチジニウム塩(2, 6-Lut<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)を用いた系についても若干の検討を加えた(LiBF<sub>4</sub> は塩化メチレンに不溶であるためルチジニウム塩を用いた)。しかし、9a, 10a、いずれの基質を用いて電解を行っても、11a の収率は予想に反して低下したため(10 % 以下)、塩化メチレンを用いた系についての詳細な検討は行わなかった。

Table 10 Electrolysis of 1 in the Presence of 9a or 10a.<sup>a)</sup>

Run	Enol Ether (amount/mmol)	Cell <sup>b)</sup>	Yield of 11a (%) <sup>c)</sup>
1	9a (3.0)	B	29
2	9a (1.5)	B	41
3	9a (1.5)	C	50
4	9a (1.0)	A	25
5	9a (1.0)	C	51
6	10a (3.0)	B	47
7	10a (1.5)	B	83
8	10a (1.0)	B	85
9	10a (1.5)	A	45
10	10a (1.0)	C	96

a) A mixture of 1 (3 mmol) and an enol ether in CH<sub>3</sub>CN containing 0.2 M LiBF<sub>4</sub> was subjected to constant current electrolysis in an undivided electrolysis cell with a glassy carbon anode and a lead cathode.

b) See Figure 7.

c) Isolated yield.

以上の予備実験の結果に基づき、Table 10, run 10 の条件を用い、種々のエノールアセテート 10 の共存下、1 の陽極酸化を行った。結果を Table 11 に示す。環状のエノールアセテート 10a ~ 10c から、それぞれ対応する  $\alpha$ -ケトアルキルホスホニウム塩 11a ~ 11c が高収率で得られた。 $\alpha$  位に置換基を有する 10d, 10e との反応では、原料合成の際に得られる異性体 I, II の約 1 : 1 の混合物をそのまま用いて電解を行ったが、いずれの場合も異性体 I のみがホスホニウム塩

11d, 11e に変換され、異性体 II は回収された。従って、この反応に直接関与する基質は異性体 I であると考えられる。一方、鎖状のエノールアセテート 10f との反応においても、対応するホスホニウム塩 11f を収率良く得ることができた。従って、本陽極酸化反応は、環状のエノールアセテートだけでなく鎖状のものに対しても有効な一般性の高い  $\alpha$ -ケトアルキルホスホニウム塩の合成法として利用できる。

Table 11. Electrochemical Preparation of 11.<sup>a)</sup>

	Enol Acetate (10)	Product (11) <sup>b)</sup>	Yield (%) <sup>c)</sup>
a			96
b			93
c			93
d	 I  II (1 : 1)	 (cis/trans = 2/5)	46 (92) <sup>d)</sup>
e	 I  II (1 : 1)	 (one isomer)	47 (94) <sup>d)</sup>
f			94

a) A mixture of 1 (3 mmol) and 10 (1.0 mmol) in CH<sub>3</sub>CN containing LiBF<sub>4</sub> (0.2M) was subjected to constant current electrolysis in an undivided cell (Type C) with a glassy carbon anode and a lead cathode.

b) Counter anion: BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.

c) Isolated yield.

d) Yield based on form I.

電解で得られたこれらのホスホニウム塩 11 の構造は、各種スペクトルデータ及び元素分析の結果に基づいて決定した。 10d から生成する 11d は、cis 体と trans 体との混合物(cis / trans = 2 / 5)であった。 cis - trans の比率は、それぞれのメチルプロトンによる  $\delta$  0.67 ppm と  $\delta$  1.06 ppm の doublet のシグナルの積分値から求めた。 cis-11d のメチルプロトンの高磁場シフトは、これらのプロトンが  $\text{Ph}_3\text{P}^+$  の芳香環上に位置することにより遮蔽を受けるためと考えている (Fig. 8)。 また、非常にかさ高い 1 はメチル基と反対の方向から 10d に接近することが予測され、このことは trans 体の割合が高いことの説明になると考えている。 一方、六員環の構造を有する 11e は、単一の異性体であった。 11e の立体配置に関しては明確ではないが、この場合も、10d と 1 との反応と同様、1 はメチル基の反対側で 10e と優先的に反応すると予測されるため、11e は trans 体の可能性が高いと思われる。

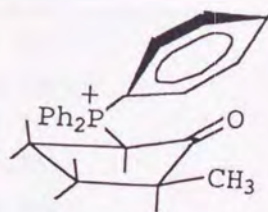


Fig. 8

次にこの電極反応機構を調べるためにサイクリックボルタムメトリー (CV) を行った。 CV の測定は、グラッシーカーボン指示電極及び  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  参照電極を用い、 $\text{LiBF}_4$  (0.1 M) を含むアセトニトリル中、 $25^\circ\text{C}$  で行った。 それぞれの基質 8, 9, 10 の酸化電位 (Epa) を Table 12 に示す。 エノールホスフェート 9 及びエノールアセテート 10 は、ホスフィン 1 (1.40 V) より高い Epa を示し、いずれも 1 を共存させると、前章で述べたアリルシラン 6 と同様、その酸化ピークを 200 ~ 300 mV 正側にシフトした。 従って、この反応も 1 の一電子酸化によ

って生じるラジカルカチオン  $\underline{2}$  のエノールエーテルに対する親電子攻撃を伴い進行すると考えられる (Scheme 14)。一方、エノールシリルエーテル  $\underline{8}$  の Epa はホスフィン  $\underline{1}$  の Epa よりも低かった。また、 $\underline{1}$  を共存させた場合の酸化ピークのシフトも小さく、その Epa の値も  $\underline{1}$  と殆ど変わらなかった。従って、 $\underline{8}$  共存下における  $\underline{1}$  の陽極酸化反応では、 $\underline{1}$  の酸化が常に  $\underline{8}$  の酸化に優先して起こるとは言えず、 $\underline{8}$  の酸化が先行する可能性も否定できない。このことは、 $\underline{8}$  を用いた場合の  $\underline{11}$  の収率が低いことの一因として挙げる事ができる。

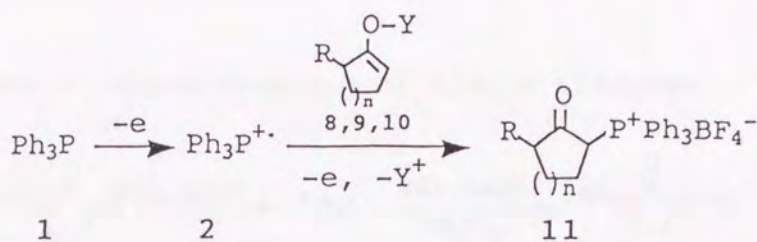
Table 12 Peak Potentials of Enol Ethers. a)

Enol Ether	Peak Potential (Epa)	
	(V vs. Ag/AgCl)	
8a	1.43 <sup>b)</sup>	(1.30) <sup>c)</sup>
8b	1.44	(1.32)
9a	2.20	(1.90)
9b	2.21	(1.91)
10a	2.10	(1.85)
10b	2.22	(1.88)
10c	2.21	(1.87)
10d	1.89	(1.48)
10e	2.02	(1.67)
10f	2.67	(2.37)

a) Conditions: concentration of an enol ether, 5 mM in CH<sub>3</sub>CN (0.1M LiBF<sub>4</sub>); at 25°C; glassy carbon anode; Ag/AgCl reference electrode; voltage sweep rate, 50 mV/s.

b) In the presence of  $\underline{1}$  (5 mM).

c) In the absence of  $\underline{1}$ .



Scheme 14

電解で得られた環状の  $\alpha$ -ケトアルキルホスホニウム塩 11 は、塩基を作用させることにより容易に対応するホスフィンイリドに変換できるはずである。そこで、この新規なホスホニウム塩 11 の合成素子としての有用性を評価する一例として、アルデヒド(14)との Wittig 反応を行った。収率を向上させるための検討は特に行っていないが、11 と 14 との塩化メチレン溶液に 40% NaOH 水溶液を作用させることにより、対応するアルキリデン誘導体(15)\*<sup>6</sup> を良好な収率で得ることができた(Table 13)。従って、これらの環状の  $\alpha$ -ケトアルキルホスホニウム塩 11 は鎖状のものと同様、Wittig 試薬として用いることが可能であり、様々な有機合成に有用な試薬となり得ると考えている。

\*6. 15 の構造は、<sup>1</sup>H-NMR において  $\delta$  6.6 ppm 付近にビニルプロトンのシグナルが見られることに基づき、いずれも exo-cyclic olefin 体であり、その立体配置は E 体であると決定した(ref. 20 及び第四章第二節 \*10 (p. 47) 参照)。



Table 13 Wittig Reactions of 11 with Aldehydes.

$$\begin{array}{c}
 \text{R}^1 \\
 | \\
 \text{O} \\
 || \\
 \text{C} \\
 | \\
 \text{C} \\
 | \\
 \text{C} \\
 | \\
 \text{C} \\
 | \\
 \text{P}^+\text{Ph}_3\text{BF}_4^- \\
 \text{11}
 \end{array}
 + \text{R}^2\text{CHO}
 \xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2]{40\% \text{ NaOH}}
 \begin{array}{c}
 \text{O} \\
 || \\
 \text{C} \\
 | \\
 \text{C} \\
 | \\
 \text{C} \\
 | \\
 \text{C} \\
 | \\
 \text{C} \\
 | \\
 \text{R}^2 \\
 \text{15}
 \end{array}$$

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Yield (%)
15a	H	n-Pr	1	43
15b	H	PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1	62
15c	H	PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	2	58
15d	Me	PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1	56
15e	Me	PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	2	51

#### 第四章 $\alpha$ , $\beta$ -不飽和カルボニル化合物とトリフェニル ホスフィンとの Michael 付加反応を利用した P-C 結合形成反応

第一章～第三章において著者は、電子過剰オレフィンとホスフィン 1 との反応では、1 の陽極酸化を行うことにより容易に P-C 結合を有する四級ホスホニウム塩が得られることを明らかにした。

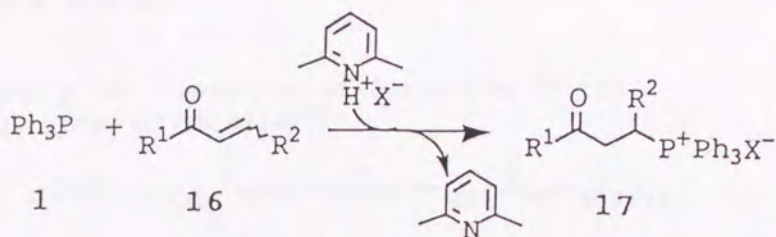
次に、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボニル化合物(16)など電子の欠乏したオレフィンとホスフィン 1 との反応による P-C 結合形成について検討した。一般に、16 は、電子過剰オレフィンと同様、1 とは直接反応しないことが知られており、<sup>26)</sup> この場合も、一方の化合物の活性化が必要である。しかしながら、16 に親電子剤を反応させることは困難であり、電気化学的に生じる 1 の活性種であるラジカルカチオン 2 との反応も期待しがたい。実際、アセトニトリル中、支持電解質に  $\text{NaClO}_4$  を用い、エチルビニルケトン(16d)の共存下、1 を陽極酸化してもホスフィンオキシド( $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ )が得られるだけであり、16d と 1 との反応は全く起こらなかった。そこで、16 と 1 との反応では、電子過剰オレフィンと 1 との反応の場合とは逆に、オレフィンの活性化による P-C 結合形成反応について種々の検討を行った。その結果、アミン塩など緩和なブレンステッド酸、あるいは塩化チタン(IV)などルイス酸を用いると、オレフィンが活性化され、陽極酸化を行うまでもなく、1 が 16 に Michael 付加し P-C 結合を容易に形成できることが明らかになった。

## 第一節 ルチジニウム塩を用いた 3-オキソアルキルトリ

### フェニルホスホニウム塩の合成<sup>27)</sup>

3-オキソアルキルトリフェニルホスホニウム塩は、 $\beta$ -アシルエチルアニオンあるいは $\beta$ -アシルビニルアニオンなどの等価体となる 3-オキソアルキリデントリフェニルホスホラン及びその類似の化合物に容易に変換できるため、合成化学上、有用な有機リン化合物の一つとされている。<sup>28)</sup> この様なホスホニウム塩は、通常、臭化水素酸など強酸の存在下、ホスフィン 1 と  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボニル化合物( 16 )とを Michael 付加させることにより合成されている。<sup>29)</sup>

一方、ホスフィン 1 は比較的求核性の高い試薬であり、*p*-ベンゾキノンやテトラシアノエチレンなど電子密度の極めて小さい二重結合を有する化合物と直接反応し、P-C 結合を形成することが知られている。<sup>30)</sup> 従って、1 の求核性の高さを考えるならば、臭化水素酸などの強酸を用いなくても適当なプロトン源があれば、1 と 16 との Michael 付加反応が進行し、対応する 3-オキソアルキルホスホニウム塩を与えることが可能と思われる。そこで、種々のブレンステッド酸を共存させ 1 と 16 との反応について検討した。その結果、ブレンステッド酸として 2, 6-ルチジニウム塩(2,6-Lut<sup>+</sup>X<sup>-</sup>: X = ClO<sub>4</sub>, BF<sub>4</sub>)を用いると緩和な条件下、Michael 付加体である 3-オキソアルキルトリフェニルホスホニウム塩( 17 )が良好な収率で得られることが明らかになった (Scheme 15)。



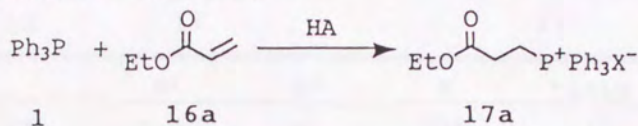
Scheme 15

はじめに、様々なブレンステッド酸を用いて、ホスフィン 1 とエチルアクリレート (16a) との反応について検討した (Table 14)。その結果、ブレンステッド酸としてアミン塩である 2, 6-Lut<sup>+</sup>X<sup>-</sup>、溶媒に塩化メチレンを用いると、最も良い収率で 2-カルボエトキシエチルトリフェニルホスホニウム塩 (17a) が得られることが判った (run 1, 2)。類似のアミン塩であるピリジニウム塩 (Py<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) を用い、アセトニトリル中において 1 と 16 との反応を行った場合も 17a が得られ、その収率は同様の条件下 2, 6-Lut<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> を用いて反応を行った場合に匹敵した (run 3, 5)。しかしながら、Py<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> は塩化メチレンに不溶であるため、Py<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 系についての検討は行わなかった。また、脂肪族のアミン塩であるメチルアンモニウム塩 (MeN<sup>+</sup>H<sub>3</sub>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) を用いた場合も、ホスホニウム塩 17a が生成した (run 6)。一方、プロトン源として酢酸を用いた場合には反応は全く進行しなかったが、系中に NaClO<sub>4</sub> を共存させると 17a を与えることが判った (run 7)。これは、酢酸の存在下で生成するホスホニウム酢酸塩 (17a′) が、NaClO<sub>4</sub> を作用させることによりカウンターアニオンの交換を受け、より安定なホス

ホニウム過塩素酸塩 17a に変換されるためと考えている (Scheme 16)

(p. 44, \* 8 参照)。

Table 14. Reaction of 1 and 16a in the Presence of an Acid.<sup>a)</sup>

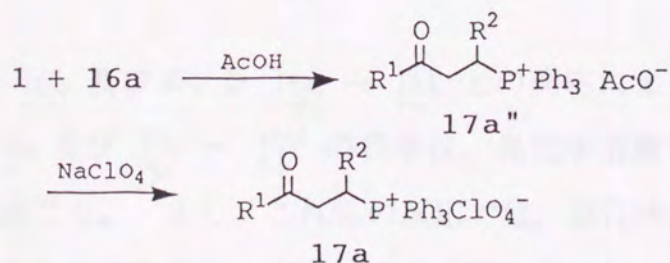


Run	Acid	Solvent	Yield (%) <sup>b)</sup>
1	2,6-lut <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	83
2	2,6-lut <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	82
3	2,6-lut <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> CN	72
4	2,6-lut <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	PhH	trace
5	Py <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> CN	76
6	MeN <sup>+</sup> H <sub>3</sub> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> CN	55
7	AcOH + NaClO <sub>4</sub> <sup>c)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	70

a) A solution of 1 (3 mmol), 16a (3mmol), and an acid (3 mmol) in a solvent was stirred at room temperature.

b) Isolated yield.

c) AcOH, 3 mmol; NaClO<sub>4</sub>, 3mmol.



Scheme 16

以上の条件検討の結果に従い、溶媒に塩化メチレン、ブレンステッド酸として 2, 6-Lut<sup>+</sup>X<sup>-</sup> を使い、ホスフィン 1 と種々の α, β-不飽和カルボニル化合物 16 との反応を行った。結果を Table 15 に示す。

Table 15. Preparation of 17.<sup>a)</sup>

$$\text{Ph}_3\text{P} + \text{R}^1\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{R}^2)=\text{C} \xrightarrow{2, 6\text{-Lut}^+\text{X}^-} \text{R}^1\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{R}^2)\text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_3\text{X}^-)$$

1                      16    17

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Yield (%) <sup>b)</sup>
17a	EtO	H	ClO <sub>4</sub>	83
17a'	EtO	H	BF <sub>4</sub>	82
17b	H	H	ClO <sub>4</sub>	79
17c	Me	H	ClO <sub>4</sub>	72
17d	Et	H	BF <sub>4</sub>	84
17e	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		ClO <sub>4</sub>	63
17f	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		ClO <sub>4</sub>	67
17g	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		BF <sub>4</sub>	61
17h	NH <sub>2</sub>	H	ClO <sub>4</sub>	55
17i	CN for R <sup>1</sup> CO	H	ClO <sub>4</sub>	61

a) A solution of 1 (3 mmol), 16 (3 mmol), and 2,6-Lut<sup>+</sup>X<sup>-</sup> (X = ClO<sub>4</sub> or BF<sub>4</sub>) (3 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was stirred at room temperature for 10h.

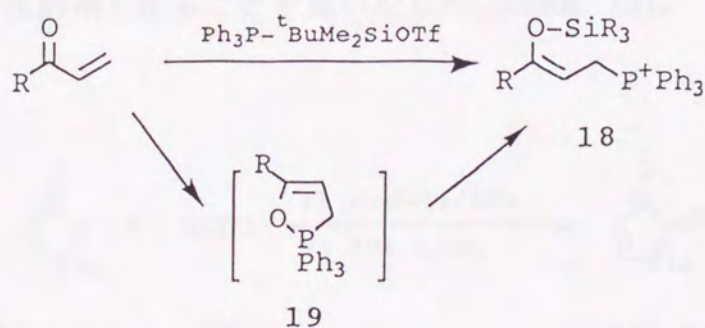
b) Isolated yield.

エナール 16b 及びエノン 16c ~ 16f との反応により生じるホスホニウム塩 17b 及び 17c ~ 17f の収率は、臭化水素酸など強酸を用いた場合に匹敵した。また、これらの反応では、臭化水素酸などを用いた場合とは異なり、水和した生成物は全く得られなかった。一方、この反応は、エステル 16a, 16g、アミド 16h、及びニトリル 16i などにも適応可能であることが判った。従って、著者の開発した 2,6-Lut<sup>+</sup>X<sup>-</sup> を用いる 1 と 16 との Michael 付加反応は、従来の強酸を用いた 3-オキソアルキルホスホニウム塩の合成法に替わり得る一般合成法として利用することができる。

第二節 Ti(IV)-Ph<sub>3</sub>P 試薬を用いた環状エノンの

$\alpha'$ -アルキリテネーション<sup>31)</sup>

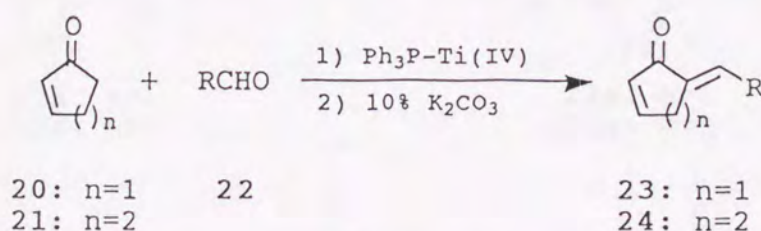
トリフェニルホスフィン( 1 )と t-ブチルジメチルシリルトリフラート(t-BuMe<sub>2</sub>SiOTf)などのシリル化剤とを組み合わせた試薬、あるいはシリルホスフェート(例えば (Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>POSiMe<sub>3</sub>)などの試薬、とエノン類との反応は、エノンのホスホニオシリレーションとして知られ、エノールホスホニウム塩( 18 )<sup>\*7</sup> などの興味深い生成物を生じるため、最近注目されている(Scheme 17)。<sup>32)</sup>



Scheme 17

\*7. 生成物であるエノールホスホニウム塩 18 は、LDA(リチウムジイソプロピルアミド)などの強塩基によりホモエノレートアニオン等価体に変換される。Kozikowski らはホスホニオシリレーションを行い、エノン類の  $\beta$ -アルキル化に利用できることを報告している。<sup>32b)</sup>

この様なエノンのホスホニオシリレーションの反応機構に関しては不明な点が多く、シリル化剤で活性化されたエノンに対してホスフィン 1 が共役付加することにより一挙に 18 を生成するのか、<sup>32b)</sup> あるいは一旦オキサホスホレン中間体( 19 )を生成して 18 を与えるのか<sup>32a)</sup> 等については現在のところ明確にされていない。しかしながら、シリル化剤の代わりにルイス酸を用いた場合にも同様の反応が起こると期待することは可能と思われる。そこで著者は、ルイス酸による活性化を利用したエノン類とホスフィン 1 との反応について種々検討した。その結果、四価チタン(Ti(IV))化合物と 1 とを組み合わせた試薬(Ti(IV)-Ph<sub>3</sub>P 試薬)<sup>33)</sup> が環状エノン( 20, 21 )の α'-アルキリデネーションに有用な反応剤となることを見いだした(Scheme 18)。

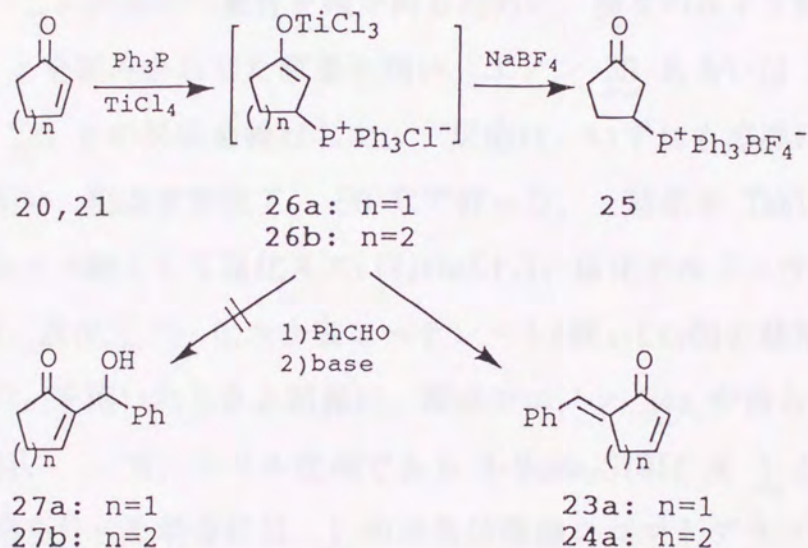


Scheme 18

著者は、はじめにルイス酸として塩化チタン(IV)(TiCl<sub>4</sub>)を用い、シクロペンテノン( 20 )とホスフィン 1 との反応について検討した(Scheme 19)。 20 と 1 との塩化メチレン溶液に窒素雰囲気下 -50 °C で TiCl<sub>4</sub> を作用させ、10 % NaBF<sub>4</sub> 水溶液で処理<sup>\*8)</sup> したところ、Michael 付加体である 3-オキソシクロペンチルホスホニウム塩( 25 )



が定量的に得られた。従って、この反応の中間体としてチタン(IV)の結合したエノールホスホニウム塩(26)を予測することができる。そこで、この Ti(IV)エノレート 26 をベンズアルデヒド(22a)で捕促することを試みた。上記と同様に TiCl<sub>4</sub> の存在下 1 と 20 との反応を行い、これにアルデヒド 22a を加え、さらにアルカリ(10 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水



Scheme 19

\*8. この反応を水で処理すると 3-オキシシクロペンチルトリフェニルホスホニウムクロリド(25')を生じるが、これは水に易溶であり、その単離は困難である。そこで、NaBF<sub>4</sub> を作用させることにより 25' のカウンターアニオンを BF<sub>4</sub><sup>-</sup> に交換し、水に不溶の 25 に変換した。

溶液)で反応液を処理したところ、予想した生成物( 27 )は全く得られなかったが、20 の  $\alpha'$  位で 22a と縮合したと考えられる環状ジエノン( 23a )が収率 72 % で生成した。また、同時にホスフィン 1 を 75 % の収率で回収した。エノンとして六員環のシクロヘキセノン( 21 )を用いた場合も同様に、対応する環状ジエノン( 24a )を得る(75 %)とともに 1 を回収した(85 %)。

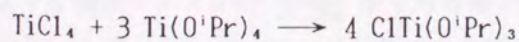
次に、この反応の一般性を確かめるために、種々のルイス酸とホスフィン 1 とを組み合わせた試薬を用い、エノン 20 あるいは 21 とアルデヒド 22a との反応を検討した。反応は、いずれも溶媒に塩化メチレンを用い、窒素雰囲気下、 $-50^{\circ}\text{C}$ で行った。結果を Table 16 に示す。ルイス酸として塩化スズ(IV)( $\text{SnCl}_4$ )、塩化アルミニウム(III)( $\text{AlCl}_3$ )、及び三フッ化ホウ素エーテレート( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ )を使用した場合も、 $\text{TiCl}_4$  を用いたときと同様に、環状ジエノン 24a が得られた(run 8 ~ 10)。一方、シリル化剤である  $t\text{-BuMe}_2\text{SiOTf}$  を 1 と組み合わせて反応を行った場合には、1 の消失は薄層クロマトグラフ(TLC)上で確認できたが、アルデヒド 22a は全く消費されず、反応液をアルカリで処理すると原料が回収されるにすぎなかった(run 11)。また、テトライソプロポキシチタン(IV)( $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ )を単独で用いた場合には、ホスフィン 1 及びアルデヒド 22a は消費されず、反応は全く進行しなかったが(run 7)、 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  に  $\text{TiCl}_4$  を混合して用いると環状ジエノン 23a あるいは 24a の収率を改善できることが判った(run 2, 3, 5, 6)。これは、 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  に  $\text{TiCl}_4$  を作用させるとトリイソプロポキシ塩化チタン(IV)( $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ )が生成し、\*<sup>9</sup> 強力なルイス酸である  $\text{TiCl}_4$  の活性をコントロールし副反応を抑えることが出来るためと考えている。

Table 16.  $\alpha'$ -Alkylidenation of Cyclic Enones, 20 and 21, with  $\text{Ph}_3\text{P}$ -Lewis Acid Reagents.

Run	Cyclic Enone	Lewis Acid [ratio]	Product	Yield (%)	Recov. of 1(%)
1	20 (n = 1)	$\text{TiCl}_4$	23a (n = 1)	72	75
2	20	$\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ [1/1]	23a	83	82
3	20	$\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ [1/3]	23a	82	83
4	21 (n = 2)	$\text{TiCl}_4$	24a (n = 2)	75	82
5	21	$\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ [1/1]	24a	86	80
6	21	$\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ [1/3]	24a	85	81
7	21	$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$		no reaction	
8	21	$\text{SnCl}_4$	24a	39	79
9	21	$\text{AlCl}_3$	24a	25	83
10	21	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	24a	10	77
11	21	$^t\text{BuMe}_2\text{SiOTf}$		no reaction	

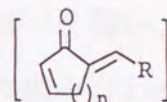
以上の予備実験の結果に従い、 $\text{Ph}_3\text{P-TiCl}_4\text{-Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  (2 : 1 : 1)の組み合わせを用い、塩化メチレン中  $-50^\circ\text{C}$ で環状エノン 20 または 21と種々のアルデヒド 22との反応を行った(Table 17)。その結果、いずれのアルデヒド 22との反応においても、エノン 20 または 21は $\alpha'$ 位で 22と縮合し、それぞれ対応する環状ジエノン 23, 24を良好な収率で生成することが判った。これらの生成物 23, 24の構造は、

\*9.  $\text{TiCl}_4$  に対し三等量の  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  を加えると  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  を生じることが知られている。<sup>34)</sup>



全て各種スペクトルデータ及び元素分析の結果により決定した。また 23, 24 の立体配置は、<sup>1</sup>H-NMR においてそれぞれの α' 位のアルキリデン基のビニルプロトンが δ 6.6 ppm 付近にシグナルが観測されることに基づき、いずれも trans 体であると決定した。<sup>\*10</sup>

Table 17. Preparation of 23 and 24.a)

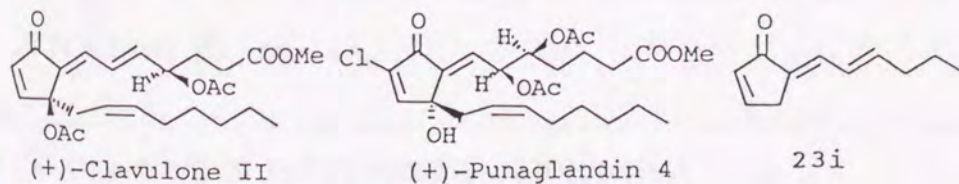


	R	n	Yield (%)	Recov. of Ph <sub>3</sub> P (%)
23a	Ph-	1	83	82
23b	Me-	1	70	77
23c	Et-	1	54	87
23d	iPr-	1	57	88
23e	tBu-	1	55	76
23f	Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	1	71	84
23g	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	1	81	90
23h	H <sub>2</sub> C=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -	1	72	83
24a	Ph-	2	86	80
24b	Me-	2	87	91
24c	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	2	82	81

a) Ph<sub>3</sub>P-Ti(IV): Ph<sub>3</sub>P/TiCl<sub>4</sub>/Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> = 2/1/1.

\*10. このような環状ジエノンが trans 体である場合には、α'-アルキリデン基のビニルプロトンは δ ~6.6 ppm に、cis 体である場合には δ ~5.7 ppm にそのシグナルが観測されることが報告されている。<sup>35)</sup>

生成物として得られる環状ジエノンの中で、五員環の構造を持つ 23 は、抗炎症作用や抗腫瘍活性を有する海洋天然産のエイコサノイドである punaglandin や clavulone などの基本骨格であり、興味深いと思われる。<sup>36)</sup> そこで著者は、この Ti(IV)-Ph<sub>3</sub>P 試薬を用いた環状エノンの  $\alpha'$ -アルキリデネーションをエナールとの反応に拡張することを試みた。エナールとして trans-2-ヘキセナール( 22i )を用い、エノン 20 との反応を、Ph<sub>3</sub>P-TiCl<sub>4</sub>-Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>(2 : 1 : 1)の組み合わせ試薬の存在下、塩化メチレン中 -50 °C で行った結果、対応する環状ジエノン 23i が収率 67 % で得られた。この生成物 23i の立体配置は、 $\delta$  6.96 ~ 6.98 ppm に  $\alpha'$ -アルキリデン基のビニルプロトン(>C=CH-CH=CH-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)による multiplet のシグナルが観測されることに基づき、trans 体であると決定した。また、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおいて cis 体は認められなかった。これまで、このような環状ジエノンの骨格の構築法として、リチウムジイソプロピルアミド(LDA)などの強塩基を用いる方法が報告されているが、この方法では、通常、trans 体と cis 体との混合物が生成する。<sup>36d)</sup> 従って、著者が開発した Ti(IV)-Ph<sub>3</sub>P 試薬を用いる環状ジエノンの合成法は、立体選択性の点で従来の LDA を用いる方法に替わり得ると考えている。

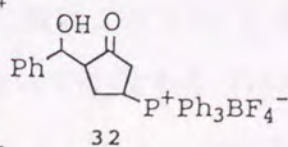


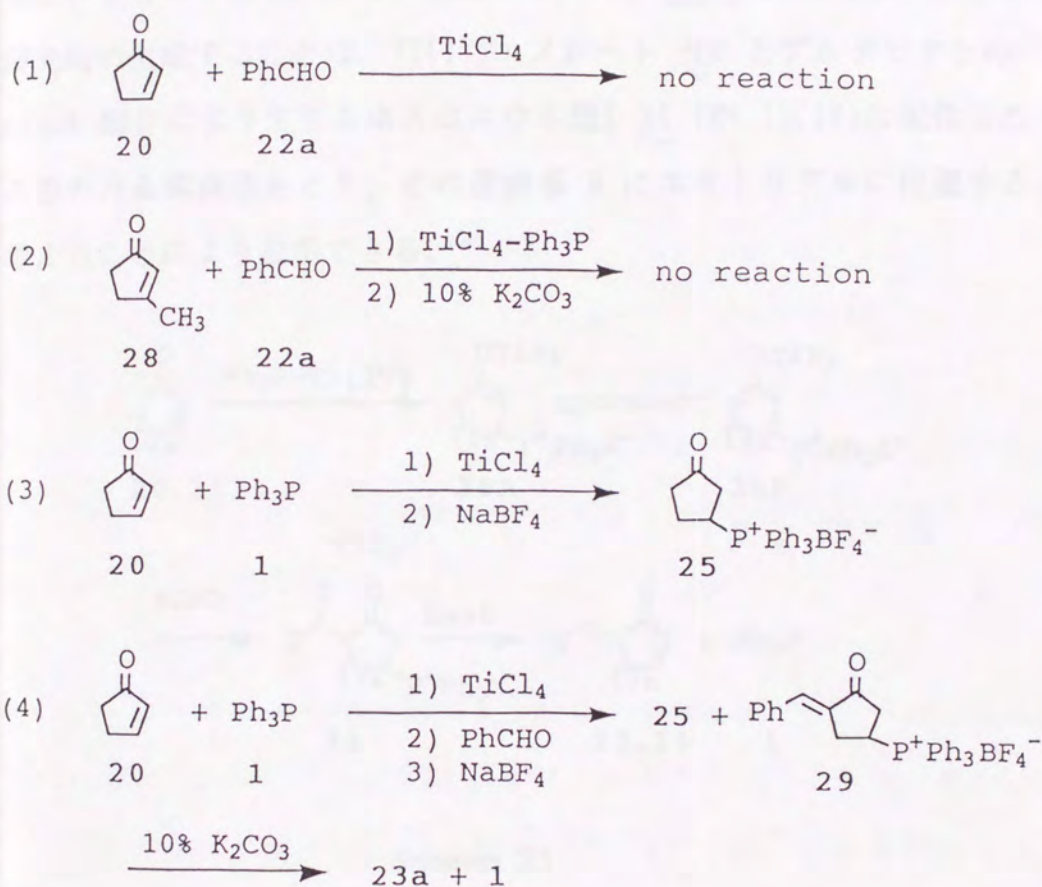
最後に著者は、この Ti(IV)-Ph<sub>3</sub>P 試薬を用いた環状エノンの α'-アルキリデネーションの反応機構を明らかにする目的で、以下のような実験を行った(Scheme 20)。 エノン 20 とアルデヒド 22a との塩化メチレン溶液に TiCl<sub>4</sub> のみを作用させた場合には、反応は全く進行しなかった(Scheme 20, eq. 1)。 従って、この反応にはホスフィン 1 の存在が不可欠である。 また、1 との Michael 付加反応が起こり難いと考えられる 3-メチル-2-シクロペンテン-1-オン( 28 )に TiCl<sub>4</sub>-Ph<sub>3</sub>P 試薬を作用させた場合も 1 は消費されず、アルデヒド 22a との反応も全く進行しなかった(Scheme 20, eq. 2)。 さらに、本節の冒頭で述べたように、TiCl<sub>4</sub> の存在下ホスフィン 1 はエノン 20 に Michael 付加し、対応する 3-オキソアルキルホスホニウム塩 25 を定量的に生じる(Scheme 20, eq. 3)。 これらの結果は、ホスフィン 1 の環状エノンに対する共役付加により反応が開始されることを示している。 一方、TiCl<sub>4</sub> の存在下、エノン 20 とホスフィン 1 とを反応させ、さらにアルデヒド 22a を加えた後、10 % NaBF<sub>4</sub> 水溶液で処理したところ、ホスホニウム塩 25 (10 %)と 25 の α' 位で 22a が縮合した 4-ベンジリデン-3-オキソシクロペンチルホスホニウム塩( 29 )(84 %)との混合物が得られた。<sup>\*11</sup> このホスホニウム塩 25 と 29 との混合物を 10 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液で処理すると、環状ジエノン 23a 及びホスフィン 1 が、エノン 20 からそれぞれ収率 74 %(29 からの収率は 88 %)、91 % で生成した(Scheme 20, eq. 4)。

\*11. ホスホニウム塩 25 及び 29 の収率は、それぞれの Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>

のつけ根のプロトン(-CH-P<sup>+</sup>Ph<sub>3</sub>)による δ 4.7 ppm と δ 4.6 ppm の multiplet の積分値から求めた。また、

<sup>1</sup>H-NMR においてアルコール体( 32 )は認められなかった。

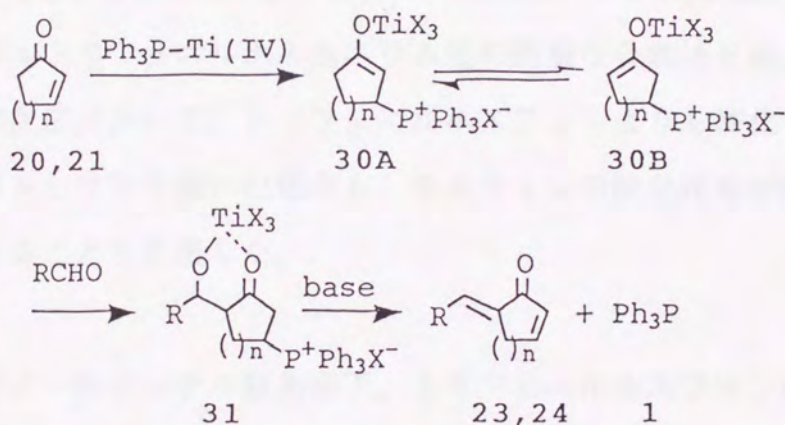




Scheme 20

以上の実験結果から、このTi(IV)-Ph<sub>3</sub>P 試薬を用いる環状エノンの α'-アルキリデネーションは、Scheme 21 に示す反応機構で進行すると考えた。すなわち、Ti(IV)により活性化された環状エノンに 1 が共役付加することによって反応が開始され、これによって生成する Ti(IV) の結合した α-エノールホスホニウム塩( 30A )が α'-エノールホスホ

ニウム塩( 30B )に異性化し、\*<sup>12</sup> 続く Ti(IV)エノレート 30B とアルデヒドとの Aldol 縮合により生成物である環状ジエノン 23, 24 を与えるというものである。この反応において、trans 体の環状ジエノンが優先的に生成することは、Ti(IV)エノレート 30B とアルデヒドとの Aldol 縮合により生じるホスホニウム塩( 31 )が Ti(IV)の配位したイソ型の六員環構造をとり、その置換基 R はエカトリアルに位置すると考えることにより説明できる。<sup>38)</sup>



Scheme 21

\*12. トリアルキルハロゲン化シリル(R<sub>3</sub>SiX)を用いた環状エノンと有機銅試薬との Michael 付加反応においても同様の異性化が起こり、α-エノールシリルエーテルの他に α'-エノールシリルエーテルを生じることが知られている。<sup>37)</sup>



## 結 論

1. アルケン共存下、トリフェニルホスフィンの陽極酸化を行い、ビニルトリフェニルホスホニウム塩(Schweizer 試薬)を含む 1-アルケニルトリフェニルホスホニウム塩の緩和で容易な一段階合成法を確立した。
2. アリルシラン共存下、トリフェニルホスフィンの陽極酸化を行い、アリルトリフェニルホスホニウム塩の新規な合成法を確立した。この反応において、トリフェニルホスフィンよりも酸化電位の低いアリルシランを用いた場合も、ホスフィンの酸化反応が優先して進行することを見出した。
3. エノールエーテル類共存下、トリフェニルホスフィンの陽極酸化を行い、2-オキソアルキルトリフェニルホスホニウム塩の緩和で容易な合成法を確立した。本法を用いると、通常の化学的な方法では合成困難な環状構造を有する 2-オキソシクロアルキルトリフェニルホスホニウム塩も容易に合成できる。
4. 2, 6-ルチジニウム塩など、ブレンステッド酸としてのアミン塩の存在下、トリフェニルホスフィンは  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボニル化合物に Michael 付加することを見出した。この反応は、3-オキソアルキルトリフェニルホスホニウム塩の緩和で簡便な合成法となる。

5.  $TiCl_4$  などルイス酸の共存下、トリフェニルホスフィンはエノン類に Michael 付加することを見出した。 これらルイス酸とトリフェニルホスフィンとを組み合わせさせた試薬の中で、 $Ti(IV)-Ph_3P$  試薬は環状エノンの  $\alpha'$ -アルキリデネーションに有用な新規な反応剤として利用できる。

## 謝 辞

本論文作成に際し、御懇篤なるご指導とご鞭撻を賜りました大阪大学薬学部・富田研一教授に深謝いたします。

又、本研究に際し、終始有益な御助言とご指導を頂きました大阪大学薬学部・大森秀信助教授、明治薬科大学・須田晃治教授に感謝いたします。又、実験に際し、御協力頂きました大阪大学薬学部・島田裕恵学士、明治薬科大学・阿部明恵修士、種々御便宜を頂きました大阪大学薬学部・尾崎茂子博士、植田千裕博士、明治薬科大学・日野文男博士、辻本利雄博士の他、大阪大学薬学部物理分析学教室並びに明治薬科大学薬品物理化学教室の方々に感謝いたします。

又、各種の分析及びスペクトルの測定を担当下さいました大阪大学薬学部・鈴木美代子博士(核磁気共鳴スペクトル)、千原容子技官(元素分析)、藤原久美子技官(元素分析)、野田透氏(質量分析スペクトル)、及び明治薬科大学機器センター・江口直光主任(元素分析、核磁気共鳴スペクトル、質量分析スペクトル)、小池朝子助手(元素分析、核磁気共鳴スペクトル)、後藤照代助手(質量分析スペクトル)、成田美加実験助手(元素分析)に感謝いたします。

末筆ながら、本研究に際し御懇篤なるご指導並びに御激励を賜りました恩師枅井雅一郎前大阪大学薬学部教授に心より感謝いたします。

## 実験の部

融点(mp)及び沸点(bp)は全て未補正である。赤外吸収(IR)スペクトルは、日本分光 A-20 型及び日本分光 IRA-1 型分光光度計を用いて測定した。核磁気共鳴( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ )スペクトルは、日立 R-20 型(60 MHz)、日本電子 JNM-PMX60SI 型(60 MHz)、日立 R-22 型(90 MHz)、及び日本電子 JNM-GX400 型(400 MHz)の各分光光度計を用い、テトラメチルシラン(TMS)を内部標準として測定した。 $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトルは、DEPT(distortionless enhancement by polarization transfer)法<sup>39)</sup>を用いて測定した。質量スペクトル(MS)は、日本電子 JMS-D300 型高分解能質量分析装置を用い、20 eV または 70 eV の直接法で測定した。

サイクリックボルタムメトリー(CV)はポテンシオスタットに北斗電工 HR-101B dual potentiostat/galvanostat を、自動設定電位加減装置に北斗電工 HB-104 functiongenerator を使用し、電流-電位曲線を横河電機 TYPE 3086 X-Y recorder で記録した。CV の測定はグラッシーカーボン(GC)指示電極(直径 1 mm)、Ag/AgCl 参照電極、白金(Pt)対極(0.7 cm × 1.5 cm)により構成される三電極系を用い、25 °Cで行った。GC 指示電極は枘井らの方法にしたがって作製した。<sup>40)</sup> また、Ag/AgCl 参照電極は文献記載の方法に従い、<sup>41)</sup> 銀線(直径 1 mm)に塩化銀のコーティングを施して作製した。この参照電極の電位は、SCE (飽和甘こう電極)に対して + 0.40 V であった。

電解は北斗電工 HA-301 及び HA-104 potentiostat/galvanostat を用いて行い、消費電気量を北斗電工 HF-201 coulombmeter でモニターした。支持電解質のルチジニウム塩(2,6-Lut<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 2,6-Lut<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, 3,5-Lut<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)は、2, 6-あるいは 3, 5-ルチジンに氷冷下 70 % HClO<sub>4</sub>

または 42 % HBF<sub>4</sub> を作用させて合成し、EtOH-AcOEt から再結晶したものを減圧下(1 mmHg)、35 °C で乾燥、保存して使用した。

溶媒の塩化メチレンは五酸化リンから蒸留し、モレキュラーシーブス 4A で乾燥して用いた。また、アセトニトリルは、高速液体クロマトグラフ用のものを五酸化リンから蒸留し、窒素雰囲気中、保存して用いた。他の試薬及び溶媒は、特に記載しないかぎり、市販品を通常の方法を用い蒸留あるいは再結晶により精製して使用した。

## 第一章の実験

### 1-アルケニルトリフェニルホスホニウム塩(4)の合成

ホスフィン 1 (3 mmol) 及びアルケン 3 (15 mmol) (ただし 3g, 3h では 3 mmol、3i では 5 mmol) を 2, 6-Lut<sup>+</sup>C10<sub>4</sub><sup>-</sup> (0.2 M) を含む塩化メチレン(40 ml) に溶解し、これに無水 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3 g) を懸濁させ、陽極にグラファイト(2 cm × 4 cm × 0.1 cm)、陰極にステンレススチール(0.4 cm × 4 cm) を用い窒素気流中において室温で一槽定電流電解した(20 mA; 電流密度, 約 1 mA/cm<sup>2</sup>)。 1 に対して 2 F/mol (約 8 時間) 通電後、電解液をろ過。ろ液を減圧濃縮し、残さに水(100 ml) を加えクロロホルム(50 ml × 4) で抽出し、無水 MgSO<sub>4</sub> で乾燥。減圧下、約 1 ml になるまで濃縮し、これをエーテル(50 ml) に滴下すると 4 が得られた。ホスホニウム塩 4j も同様に、1 (3 mmol) と 2, 6-Lut<sup>+</sup>C10<sub>4</sub><sup>-</sup> (0.2 M) との塩化メチレン溶液(40 ml) にエチレンガスを導入しながら 0 °C で電解を行うことにより得られた。 4 の収率を Table 2 に示した。

(1-Cyclopenten-1-yl)triphenylphosphonium Perchlorate (4a): mp 277~279°C (from CHCl<sub>3</sub>-AcOEt). [lit.<sup>8d</sup>] 278~280°C]. IR (KBr): 1590, 1100 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.2~7.5 (15H, m), 6.95 (1H, br d, *J* = 11 Hz), 3.1~2.5 (4H, m), 2.25 (2H, br q, *J* = 7 Hz).

(1-Cyclohexen-1-yl)triphenylphosphonium Perchlorates (4b): mp 290~291°C (from CHCl<sub>3</sub>-AcOEt). [lit.<sup>8d</sup>] 289~290°C]. IR (KBr): 1610, 1100 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.2~7.4 (15H, m), 6.80 (1H, br d, *J* = 24 Hz), 2.8~1.6(8H, m).

(1-Cyclohepten-1-yl)triphenylphosphonium Perchlorates (4c): mp 214~216°C (from CHCl<sub>3</sub>-AcOEt). [lit.<sup>8d</sup>] 216~218°C]. IR (KBr): 1620, 1100 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.1~7.3 (15H, m), 6.85 (1H, br d, *J* = 25 Hz), 2.9~1.3 (10H, m).

(1-Cycloocten-1-yl)triphenylphosphonium Perchlorates (4d): mp 197~199°C (from CHCl<sub>3</sub>-AcOEt). IR (KBr): 1620, 1100 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.20~7.20 (15H, m), 5.90(1H, br d, *J* = 12 Hz), 2.40~1.05 (8H, m). *Anal.* Calcd for C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>PCl: C, 66.31; H, 5.99; Cl, 7.53. Found: C, 66.14; H, 6.12; Cl, 8.03.

(2-Norbornen-2-yl)triphenylphosphonium Perchlorates (4e): mp 192~194°C (from CHCl<sub>3</sub>-AcOEt). IR (KBr): 1590, 1100 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.1~7.1 (16H, m), 3.85 (1H, bd, *J* = 6 Hz) 2.20 (1H, br s), 1.9~0.8 (6H, m). *Anal.* Calcd for C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>PCl: C, 66.01; H, 5.32; Cl, 7.79. Found: C, 65.71; H, 5.27 Cl, 8.42.

(2-Methyl-1-cyclohexen-1-yl)triphenylphosphonium Perchlorates (4f): mp 178~180°C (from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-ether). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1590, 1100 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.2~7.5 (15H, m), 2.5~1.2 (11H, m). *Anal.* Calcd for C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>PCl: C, 65.72; H, 5.74; Cl, 7.76. Found: C, 65.71; H, 5.73 Cl, 7.84.

(β-Styryl)triphenylphosphonium Perchlorates (4g): mp 189~190°C (from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-AcOEt). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1600, 1100 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.95~7.65 (17H, m, Ph<sub>3</sub>P and H<sup>o</sup>), 7.51 (1H, dd, *J*<sub>PH</sub> = 21 Hz, *J*<sub>HH</sub> = 18 Hz), 7.45~7.40 (3H, m, H<sup>m</sup> and H<sup>p</sup>), 7.17 (1H, dd, *J*<sub>PH</sub> = 23 Hz, *J*<sub>HH</sub> = 18 Hz). *Anal.* Calcd for C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>PCl: C, 67.18; H, 4.77; Cl, 7.63. Found: C, 67.10; H, 4.71 Cl, 7.45.

[[ $\beta$ -(4-Methylstyryl)]triphenylphosphonium Perchlorates (4h): mp 221~223°C (from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-AcOEt). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1600, 1100 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.0~7.6 (17H, m, Ph<sub>3</sub>P and H<sup>o</sup>), 7.41 (1H, dd,  $J_{PH} = 21$  Hz,  $J_{HH} = 18$  Hz), 7.35 (1H, br d,  $J = 9$  Hz, H<sup>m</sup>), 7.14 (1H, dd,  $J_{PH} = 23$  Hz,  $J_{HH} = 18$  Hz), 2.46 (3H, s, CH<sub>3</sub>). *Anal* Calcd for C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>PCl: C, 67.72; H, 5.05; Cl, 7.40. Found: C, 67.94; H, 5.11 Cl, 7.17.

(1,3-Cyclohexadien-1-yl)triphenylphosphonium Perchlorates (4i): IR (KBr): 1620 and 1585 (conjugated diene), 1100 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$ : 7.93~7.68 (15H, m, Ph<sub>3</sub>P), 6.71 (1H, dd,  $J_{PH} = 20$  Hz,  $J_{HH} = 5.5$  Hz, H on C2), 6.48~6.42 (1H, m, H on C4), 6.27~6.23 (1H, m, H on C3), 2.45~2.37 (4H, m). <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  [ $J_{PC}$ (Hz), assignment]: 113.4 [84.7, C1], 146.5 [9.2, C2], 123.8 [16.0, C3], 136.8 [9.2, C4], 21.7 [8.4, C5 or C6], 22.9 [6.9, C6 or C5], 117.0 [89.3, P<sup>+</sup>-C of Ph], 134.1 [10.7, *o*-C], 130.4 [13.0, *m*-C], 135.1 [3.1, *p*-C].

Triphenylvinylphosphonium Perchlorates (4j): mp 134~136°C (from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-ether). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1590, 1100 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.0~7.3 (15H, m), 7.0~5.8 (3H, m). *Anal* Calcd for C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>PCl: C, 61.79; H, 4.67; Cl, 9.12. Found: C, 62.11; H, 4.63 Cl, 9.22.

### 1-アルケニルジフェニルホスフィンオキシド(5)の合成

ホスホニウム塩 4 (2 mmol)のエタノール溶液(5 ml)に 30 % NaOH 水溶液を加え、室温で 4 時間攪拌した。反応液を氷水(50 ml)に投入し、ベンゼン(30 ml  $\times$  3)で抽出。有機層を 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100 ml)、10 % NaHCO<sub>3</sub> (100 ml)、次いで水(100 ml)で洗浄し、MgSO<sub>4</sub> で乾燥。溶媒を減圧留去し、残さをシリカゲルカラムクロマト(AcOEt/*n*-hexane = 5/1)で精製することにより 5 を得た。収率を Table 3 に示した。

(1-Cyclopenten-1-yl)diphenylphosphine Oxide (5a): mp 95–96 °C (from hexane). [lit.<sup>8d</sup> 93–94 °C]. IR(CHCl<sub>3</sub>): 1600 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>Cl) δ: 8.0–7.3 (10H, m), 6.35 (1H, br d, *J* = 11 Hz), 2.9–2.3 (4H, m), 2.05 (2H, br q, *J* = 7 Hz). MS *m/z*: 268 (M<sup>+</sup>).

(1-Cyclohexen-1-yl)diphenylphosphine Oxide (5b): mp 117–118 °C (from hexane). [lit.<sup>8d</sup> 118–120 °C]. IR(CHCl<sub>3</sub>): 1630 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>Cl) δ: 8.0–7.3 (10H, m), 6.40 (1H, br d, *J* = 20 Hz), 2.5–1.5 (8H, m). MS *m/z*: 282 (M<sup>+</sup>).

(1-Cyclohepten-1-yl)diphenylphosphine Oxide (5c): oil. [lit.<sup>8d</sup> oil]. IR(CHCl<sub>3</sub>): 1630 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>Cl) δ: 8.2–7.2 (10H, m), 6.55 (1H, br d, *J* = 22 Hz), 2.7–1.0 (10H, m). MS *m/z*: 296 (M<sup>+</sup>).

(1-Cycloocten-1-yl)diphenylphosphine Oxide (5d): oil. IR(CHCl<sub>3</sub>): 1630 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>Cl) δ: 8.0–7.1 (10H, m), 5.25 (1H, br d, *J* = 8 Hz), 2.2–0.75 (12H, m). MS *m/z*: 310 (M<sup>+</sup>). *Anal.* Calcd for C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>OP: C, 77.40; H, 7.47. Found: C, 77.54; H, 7.56.

(2-Norbornen-2-yl)diphenylphosphine Oxide (5e): mp 145–147 °C (from hexane). IR(CHCl<sub>3</sub>): 1630 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>Cl) δ: 8.0–6.9 (11H, m), 2.35–2.0 (2H, m), 1.5–0.8 (6H, m). MS *m/z*: 294 (M<sup>+</sup>). *Anal.* Calcd for C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>OP: C, 77.53; H, 6.51. Found: C, 77.84; H, 6.63.

(1, 3-Cyclohexadien-1-yl)diphenylphosphine Oxide (5i): mp 139–140 °C (from hexane). IR(CHCl<sub>3</sub>): 1630 and 1600 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>Cl) δ: 7.95–7.35 (10H, m), 6.38 (1H, br dd, *J*<sub>PH</sub> = 11 Hz, *J*<sub>HH</sub> = 3.5 Hz), 6.00–6.12 (2H, m), 2.4–2.2 (4H, m). *Anal.* Calcd for C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>OP: C, 77.13; H, 6.11. Found: C, 76.86; H, 6.02.



## 第二章の実験

### 試薬

アリルシラン( 6 )のうち、6a 及び 6b は市販品をそのまま用いた。また、6d,<sup>42)</sup> 6e,<sup>43)</sup> 6f,<sup>44)</sup> 6g,<sup>45)</sup> 6h,<sup>46)</sup> 6i<sup>46)</sup> 及びアリルスタナン 6c<sup>42)</sup> は、それぞれ文献記載の方法に従って合成した。また、6j 及び 6k は、以下に記載する方法で合成した。

### アリルシラン 6j 及び 6k の合成

無水ニッケルアセチルアセトネート(1.4 g, 5 mmol)に氷冷下、1.1 M の  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$  のエーテル溶液(164 ml)を加え、続いて(シクロペンテン-1-イル)ジエチルホスフェート(22.4 g, 90 mmol)、または(シクロヘキセン-1-イル)ジエチルホスフェート(23.6 g, 90 mmol)を加えた。これを窒素雰囲気中、室温で 50 時間攪拌した後、5 % HCl (250 ml)で氷冷下、加水分解した。この反応液をエーテル(100 ml × 3)で抽出。有機層を 10 %  $\text{NaHCO}_3$  (200 ml)、次いで水(200 ml)で洗浄し、 $\text{MgSO}_4$  で乾燥。溶媒を留去し、残さを減圧蒸留することによりアリルシラン 6j (12.0 g, 73 %)、あるいは 6k (13.1 g, 74 %)を得た。なお、原料のエノールホスフェートは、Kumada らの方法<sup>42)</sup> にしたがって合成した。

(Cyclohepten-1-yl-methyl)trimethylsilane (6j): bp 73~75 °C / 11 mmHg.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ )  
 $\delta$ : 5.27 (1H, m), 2.3~1.9 (4H, m), 1.8~1.1 (8H, m), 0.02 (9H, s). Exact mass Calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{Si}$ : 182.1491. Found: 182.1506.

(Cycloocten-1-yl-methyl)trimethylsilane (6k): bp 78~81 °C / 11 mmHg.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ )  
 $\delta$ : 5.13 (1H, m), 2.3~1.9 (4H, m), 1.8~1.1 (10H, m), 0.03 (9H, s). Exact mass Calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Si}$ : 196.1647. Found: 196.1695.

## アリルトリフェニルホスホニウム塩(7)の合成

ホスフィン 1 (3 mmol) 及びアリルシラン 6 (1.5 mmol) を 3, 5-Lut<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (0.2 M) を含む塩化メチレン (40 ml) に溶解し、グラッシーカーボン (GC) 陽極 (2 cm × 4 cm)、鉛 (Pb) 陰極 (0.4 cm × 4 cm) を用い、窒素雰囲気中、室温で一槽定電流電解 (20 mA; 電流密度, 1 mA/cm<sup>2</sup>) した。

1 に対して 2 F/mol (約 8 時間) 通電後、電解液を減圧濃縮し、残渣に水を加えクロロホルム (50 ml × 3) で抽出した。有機層を MgSO<sub>4</sub> で乾燥後、減圧下、約 5 ml になるまで濃縮し、残さをエーテル (50 ml) に滴下し、得られた沈殿をシリカゲルショートカラム (AcOEt) で精製することにより 7 を得た。なお、精製前の <sup>1</sup>H-NMR の測定において 7 以外の生成物を確認することはできなかった。7 の収率 (ろ取した沈殿の重量から算出) を Table 5 及び Table 8 に示した。また、元素分析に用いたサンプルは CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Et<sub>2</sub>O よりさらに再結晶して精製した。

6a 共存下での 1 の二槽定電流電解は、陽極室と陰極室とをガラスフィルターで分離した H 型セルを使用し、上述と同様の方法を用いて行った。

Allyltriphenylphosphonium Tetrafluoroborate (7a): mp 161~162 °C. IR (CHCl<sub>3</sub>): 1630, 1590, 1080 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.5~7.9 (15H, m, Ph<sub>3</sub>P), 5.3~5.7 (3H, m, H<sub>2</sub>C=CH-), 4.2 (2H, dd, J = 15, 6 Hz, H<sub>2</sub>C-P<sup>+</sup>). Anal. Calcd for C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>PBF<sub>4</sub>: C, 64.65; H, 5.17. Found: C, 64.68; H, 5.01.

(2-Methyl-2-propen-1-yl)triphenylphosphonium Tetrafluoroborate (7d): mp 191~193 °C. IR (CHCl<sub>3</sub>): 1643, 1595, 1080 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.9~7.5 (15H, m), 4.9 (2H, br d, J = 13 Hz), 4.05 (2H, d, J = 16 Hz), 1.55 (3H, br s). Anal. Calcd for C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>PBF<sub>4</sub>: C, 65.38; H, 5.49. Found: C, 65.60; H, 5.50.

(2-Cyclopenten-1-yl)triphenylphosphonium Tetrafluoroborate (7e): mp 185~188 °C. IR (CHCl<sub>3</sub>): 1610, 1590, 1080 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.2~7.6 (15H, m), 6.2~5.8 (2H, m), 3.8~2.9 (5H, m). Anal. Calcd for C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>PBF<sub>4</sub>: C, 66.37; H, 5.33. Found: C, 66.44; H, 5.32.

(3-Phenyl-2-propen-1-yl)triphenylphosphonium Tetrafluoroborate (7f): mp 178~180°C. IR (KBr): 1620, 1590, 1080  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ : 7.9~7.7 (15H, m,  $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 7.29 (5H, br s, Ph), 6.60 (1H, br d,  $J = 15.7$  Hz,  $\text{PhCH}=\text{CH}$ ), 6.1~6.0 (1H, m,  $\text{PhCH}=\text{CH}$ ), 4.24 (2H, dd,  $J = 15.8, 7.6$  Hz,  $\text{H}_2\text{C-P}^+$ ). *Anal.* Calcd for  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{PBF}_4$ : C, 69.55; H, 5.19. Found: C, 69.61; H, 5.12.

(2-Methyl-1-cyclopenten-1-yl)triphenylphosphonium Tetrafluoroborate (7h'): mp 134~136°C. IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 1600, 1585, 1080  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.9~7.7 (m, 15H), 2.8~1.3 (m, 9H). *Anal.* Calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{PBF}_4$ : C, 67.00; H, 5.62. Found: C, 66.98; H, 5.66.

(2-Methylene-1-cyclohexyl)triphenylphosphonium Tetrafluoroborate (7i): mp 187~189°C. IR (KBr): 1640, 1585, 1080  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ : 7.9~7.6 (15H, m,  $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 5.07 (1H, br s, *cis*- or *trans*-H of *exo*-methylene), 4.58 (1H, br s, *cis*- or *trans*-H of *exo*-methylene), 4.4~4.3 (1H, m,  $\text{HC-P}^+$ ), 2.4~1.4 (8H, m).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ : 115.9 ( $J_{\text{PC}} = 8.4$  Hz,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ ), 96.7 (C(2)), 39.7 ( $J_{\text{PC}} = 48.1$  Hz, C(1)), 135.6 (*p*-C of  $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 135.2 (*o*-C), 131.2 (*m*-C), 119.1 ( $J_{\text{PC}} = 83.9$  Hz,  $\text{C-P}^+$  of Ph), 37.4, 29.2, 28.0, 26.0. *Anal.* Calcd for  $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{PBF}_4$ : C, 67.59; H, 5.90. Found: C, 67.50; H, 5.98.

(2-Methylene-1-cycloheptyl)triphenylphosphonium Tetrafluoroborate (7j): mp 200~202°C. IR (KBr): 1625, 1585, 1080  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ : 7.9~7.7 (15H, m,  $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 5.25 (1H, br s, *cis*- or *trans*-H of *exo*-methylene), 5.02 (1H, br s, *cis*- or *trans*-H of *exo*-methylene), 4.7~4.6 (1H, m,  $\text{HC-P}^+$ ), 2.4~1.0 (10H, m).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ : 123.3 ( $J_{\text{PC}} = 9.9$  Hz,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ ), 96.6 (C(2)), 40.9 ( $J_{\text{PC}} = 43.5$  Hz, C(1)), 135.9 (*p*-C of  $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 135.2 (*o*-C), 131.2 (*m*-C), 118.8 ( $J_{\text{PC}} = 82.4$  Hz,  $\text{C-P}^+$  of Ph), 35.4, 32.1, 29.8, 28.6, 27.3. *Anal.* Calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{PBF}_4$ : C, 68.14; H, 6.16. Found: C, 67.96; H, 6.17.

(2-Methylene-1-cyclooctyl)triphenylphosphonium Tetrafluoroborate (7k): mp 179~181°C.  
IR (KBr): 1620, 1590, 1080  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ : 7.9~7.7 (15H, m,  $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 4.01 (1H, br s, *cis*- or *trans*-H of *exo*-methylene), 3.97 (1H, br s, *cis*- or *trans*-H of *exo*-methylene), 3.3~3.1 (1H, m,  $\text{HC-P}^+\text{Ph}_3$ ), 2.2~1.4 (12H, m).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ : 122.3 ( $J_{\text{PC}} = 8.3$  Hz,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ ), 95.4 (C(2)), 33.4 ( $J_{\text{PC}} = 47.6$  Hz, C(1)), 136.1 (*p*-C of  $\text{Ph}_3\text{P}$ ), 135.1 (*o*-C), 131.2 (*m*-C), 119.3 ( $J_{\text{PC}} = 85.5$  Hz,  $\text{C-P}^+$  of Ph), 30.9, 30.2, 28.4, 27.6, 27.3, 26.6. *Anal.* Calcd for  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{PBF}_4$ : C, 68.66; H, 6.40. Found: C, 68.64; H, 6.48.

#### ホスホニウム塩 7f の別途合成

文献記載の方法に従って合成した *trans*-トリフェニルシンナミルホスホニウムクロリド(1 g)<sup>47)</sup> の塩化メチレン溶液(10 ml)に  $\text{NaBF}_4$  (2 g)を加え、15 時間室温で攪拌した。反応液をろ過し、これに水(50 ml)を加え、塩化メチレン(20 ml  $\times$  3)で抽出し、 $\text{MgSO}_4$  で乾燥。溶媒を減圧留去し、残さにエーテル(50 ml)を加え、(E)-7f を得た。この (E)-7f は、電解で得た 7f と  $^1\text{H-NMR}$ 、IR の各スペクトルデータ及び融点が一一致した(融点の一致は、混融試験により確認した)。これにより電解で得た 7f は E 体であると判断した。

#### ホスホニウム塩 7a の還元電位の測定

CV の測定溶液は、7a (39 mg)を精密に量り、 $\text{NaClO}_4$  (0.1 M)を含むアセトニトリルで正確に 20 ml とし、これに窒素ガスを 30 分間導入し除酸素することにより調製した。白金(Pt)指示電極は、GC 指示電極と同様に枡井らの方法に従って作製した。<sup>40)</sup> また、ハンギングマーキュリー(Hg)指示電極は、文献記載の方法<sup>48)</sup> に従い白金線をアマルガ

ム化することによって作製した。Ag/AgCl 参照電極を用い、25 °C、掃引速度 50 mA/sec で CV を測定した結果、Pt, GC, Hg の各指示電極において 7a は、それぞれ -1.3 V, -1.5 V, -1.8 V にその還元ピークを示した。

### 第三章の実験

#### 試薬

エノールホスフェート(9)は、Kumada らの方法<sup>4,6)</sup>に従って合成した。

#### エノールシリルエーテル(8)の合成

ジイソプロピルアミン(16.2 g, 160 mmol)の THF 溶液(100 ml)を氷冷し、n-ブチルリチウム(1.6 M, ヘキサン溶液)(100 ml)を窒素気流中、10 分以上かけて加え、30 分間攪拌して LDA (リチウムジイソプロピルアミド)を調製した。この溶液をさらに -78 °C に冷却し、これにシクロペンテノン(6.7 g, 80 mmol)の THF 溶液(40 ml)を 10 分以上かけて滴下。-78 °C で 1 時間攪拌した後、反応液に Me<sub>3</sub>SiCl (17.4g, 160 mmol)と Et<sub>3</sub>N (3.6 g, 16 mmol)の混合物を滴下し、徐々に室温に戻して 10 時間攪拌。反応混合物に n-ペンタン(200 ml)を加え、10% NaHCO<sub>3</sub> (150 ml)、続いて氷水(150 ml)で洗浄し、有機層を MgSO<sub>4</sub> で乾燥。溶媒を留去し、残さを減圧蒸留すると 8a (8.7 g, 70%)が得られた。8b も、同様にシクロヘキサノン(7.8 g, 80 mmol)から合成した。

8a: bp 160-161 °C [lit.<sup>49</sup>] bp 158-159].

8b: bp 71-72 °C/10mmHg [lit.<sup>49</sup>] bp 74-75 °C/20mmHg].

### エノールアセテート( 10 )の合成

シクロペンタノン(16.8 g, 0.2 mol)及びイソプロペニルアセテート(30g, 0.3 mol)の混合物に p-トルエンスルホン酸(一水和物)(10 mg)を加え、100 °C で 6 時間攪拌した。 反応液を室温まで冷却し、塩化メチレン(150ml)を加え、10 % NaHCO<sub>3</sub> (150 ml)、続いて水(200 ml)で洗浄。 有機層を MgSO<sub>4</sub> で乾燥後、溶媒を留去し残さを減圧蒸留すると 10a (20.3 g, 81 %)が得られた。 他のエノールアセテート 10b ~ 10e も同様に合成した。 10d, 10e の異性体 I, II の混合比は <sup>1</sup>H-NMR の積分比から決定した。

10a: bp 46-48 °C/20mmHg [lit.<sup>50</sup>] bp 84-87 °C/69mmHg].

10b: bp 68-69 °C/17mmHg. <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>) δ: 5.3~5.1 (1H, m), 2.4~1.4 (11H, m).

10c: bp 83-85 °C/10mmHg. <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>) δ: 5.5~5.3 (1H, m); 2.8~1.2 (13H, m).

10d: bp 55-58 °C/17mmHg. <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>) δ: 5.4~5.3 (1H × 1/2, m), 2.7~1.9 (13H, m),  
1.53 (3H × 1/2, s), 1.01 (3H × 1/2, d, J = 8.2 Hz).

10e: bp 89-92 °C/21mmHg [lit.<sup>51</sup>] 82-84.5 °C/18 mmHg]. <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>) δ: 5.3~5.1 (1H × 1/2, m), 2.7~1.6 (13H, m), 1.50 (3H × 1/2, s), 0.93 (3H × 1/2, d, J = 7.0 Hz).

$\alpha$ -ケトアルキルトリフェニルホスホニウム塩(11)の合成

ホスフィン 1 (3 mmol) 及びエノールアセテート 10 (1 mmol) を LiBF<sub>4</sub> (0.2 M) を含むアセトニトリル(40 ml) に溶解し、GC 陽極(2 cm × 4 cm) 及び Pb 陰極(0.4 cm × 4 cm) を装着したタイプ C のセルを用い一槽定電流電解(20 mA; 電流密度, 1 mA/cm<sup>2</sup>) した。1 に対して 2 F/mol (約 8 時間) 通電後、電解液を減圧濃縮し、残さに水(100 ml) を加えクロロホルム(50 ml × 3) で抽出。有機層を MgSO<sub>4</sub> で乾燥後、減圧下、約 5 ml になるまで濃縮し、これをエーテル(50 ml) に滴下すると 11 が得られた。Table 11 に収率を示した。11 は CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Et<sub>2</sub>O から再結晶して精製した。Table 9, Table 10 の実験も同様の方法を用いて行った。また、電解に用いたタイプ A ~ C の各セルを Fig. 7 に示した。なお、10e との反応で生じる 11e では、精製前の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおいても、もう一方の(cis 体と思われる)異性体を確認することはできなかった。

(2-Oxo-1-cyclopentyl)triphenylphosphonium Tetrafluoroborate (11a): mp 228–230°C. IR (KBr): 1723 (C=O), 1080 (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$ : 7.90–7.63 (15H, m, Ph<sub>3</sub>P), 4.72–4.63 (1H, m, HC-P<sup>+</sup>Ph<sub>3</sub>), 2.65–2.58 (1H, m), 2.51–2.44 (1H, m), 2.26–2.01 (4H, m). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$ : 211.3 (C=O), 136.2 (p-C of Ph<sub>3</sub>P), 135.0 (o-C), 131.2 (m-C), 118.7 (*J*<sub>PC</sub> = 87.0 Hz, C-P<sup>+</sup> of Ph), 44.6 (*J*<sub>PC</sub> = 55.7 Hz, C-P<sup>+</sup>Ph<sub>3</sub>), 39.9, 28.1, 22.4. Anal. Calcd for C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>OPBF<sub>4</sub>: C, 63.92; H, 5.13. Found: C, 63.79, H, 5.08.

(2-Oxo-1-cyclohexyl)triphenylphosphonium Tetrafluoroborate (11b): mp 215–218°C. IR (KBr): 1700 (C=O), 1080 (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$ : 7.92–7.56 (15H, m, Ph<sub>3</sub>P), 5.44–5.02 (1H, m, HC-P<sup>+</sup>Ph<sub>3</sub>), 2.84–2.76 (1H, m), 2.61–1.55 (8H, m). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$ : 206.5 (C=O), 136.0 (p-C of Ph<sub>3</sub>P), 135.0 (o-C), 131.1 (m-C), 119.1 (*J*<sub>PC</sub> = 87.0 Hz, C-P<sup>+</sup> of Ph), 47.8 (*J*<sub>PC</sub> = 56.5 Hz, C-P<sup>+</sup>Ph<sub>3</sub>), 43.2, 29.9, 27.3, 25.0. Anal. Calcd for C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>OPBF<sub>4</sub>: C, 64.60; H, 5.42. Found: C, 64.44, H, 5.45.

(2-Oxo-1-cycloheptyl)triphenylphosphonium Tetrafluoroborate (11c): mp 197–200°C. IR (KBr): 1688 (C=O), 1080 (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN) δ: 7.84–7.66 (15H, m, Ph<sub>3</sub>P), 5.44–5.22 (1H, m, HC-P<sup>+</sup>Ph<sub>3</sub>), 2.81–2.76 (1H, m), 2.54–2.47 (1H, m), 2.38–1.28 (8H, m). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN) δ: 209.3 (C=O), 135.4 (*p*-C of Ph<sub>3</sub>P), 135.0 (*o*-C), 131.2 (*m*-C), 119.4 (*J*<sub>PC</sub> = 87.0 Hz, C-P<sup>+</sup> of Ph), 49.5 (*J*<sub>PC</sub> = 55.7 Hz, C-P<sup>+</sup>Ph<sub>3</sub>), 45.1, 30.0, 29.0, 28.3, 23.4. *Anal.* Calcd for C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>OPBF<sub>4</sub>: C, 65.24; H, 5.69. Found: C, 65.31, H, 5.72.

(3-Methyl-2-oxo-1-cyclopentyl)triphenylphosphonium Tetrafluoroborate (11d): mp 197–200°C. IR (KBr): 1720 (C=O), 1080 (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN) δ: 7.90–7.66 (15H, m, Ph<sub>3</sub>P), 4.91–4.83 (1H × 2/5, m, HC-P<sup>+</sup>Ph<sub>3</sub> of *cis*-11d), 4.69–4.60 (1H × 3/5, m, HC-P<sup>+</sup>Ph<sub>3</sub> of *trans*-11d), 2.76–1.70 (5H, m), 1.06 (3H × 3/5, d, *J* = 6.7 Hz, CH<sub>3</sub> of *trans*-11d), 0.67 (3H × 2/5, d, *J* = 7.3 Hz, CH<sub>3</sub> of *cis*-11d). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN) δ: 212.9 (C=O), 136.3 (*p*-C of Ph<sub>3</sub>P), 135.1 (*o*-C), 131.4 (*m*-C), 119.1 (*J*<sub>PC</sub> = 87.7 Hz, C-P<sup>+</sup> of Ph), 44.6 (*J*<sub>PC</sub> = 54.2 Hz, C-P<sup>+</sup>Ph<sub>3</sub> of *trans*-11d), 42.4 (*J*<sub>PC</sub> = 52.6 Hz, C-P<sup>+</sup>Ph<sub>3</sub> of *cis*-11d), 47.0 (C(3) of *trans*-11d), 44.5 (C(3) of *cis*-11d), 31.0 (C(5) of *trans*-11d), 29.9 (C(5) of *cis*-11d), 26.1 (C(4) of *trans*-11d), 24.3 (C(4) of *cis*-11d), 14.3 (CH<sub>3</sub> of *cis*-11d), 13.9 (CH<sub>3</sub> of *trans*-11d). *Anal.* Calcd for C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>OPBF<sub>4</sub>: C, 64.60; H, 5.42. Found: C, 64.66, H, 5.39.

(3-Methyl-2-oxo-1-cyclohexyl)triphenylphosphonium Tetrafluoroborate (11e): mp 190–193°C. IR (KBr): 1684 (C=O), 1080 (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN) δ: 7.83–7.64 (15H, m, Ph<sub>3</sub>P), 5.12–5.05 (1H, m, HC-P<sup>+</sup>Ph<sub>3</sub>), 2.97–2.91 (1H, m), 2.48–1.34 (6H, m), 0.94 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN) δ: 208.4 (C=O), 135.7 (*p*-C of Ph<sub>3</sub>P), 134.9 (*o*-C), 131.1 (*m*-C), 119.2 (*J*<sub>PC</sub> = 87.0 Hz, C-P<sup>+</sup> of Ph), 47.9 (*J*<sub>PC</sub> = 55.7 Hz, C-P<sup>+</sup>Ph<sub>3</sub>), 47.3, 36.7, 30.9, 25.6, 14.5 (CH<sub>3</sub>). *Anal.* Calcd for C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>OPBF<sub>4</sub>: C, 65.24; H, 5.69. Found: C, 65.32, H, 5.74.



(2-Oxo-1-propyl)triphenylphosphonium Tetrafluoroborate (11f): mp 145~147°C. IR (KBr): 1704 (C=O), 1080 (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN) δ: 7.86~7.66 (15H, m, Ph<sub>3</sub>P), 4.89 (2H, d, *J* = 11.9 Hz, HC-P+Ph<sub>3</sub>), 2.35 (3H, s). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN) δ: 201.0 (C=O), 136.1 (*p*-C of Ph<sub>3</sub>P), 134.7 (*o*-C), 131.1 (*m*-C), 119.5 (*J*<sub>PC</sub> = 89.3 Hz, C-P<sup>+</sup> of Ph), 39.4 (*J*<sub>PC</sub> = 57.2 Hz, C-P<sup>+</sup>Ph<sub>3</sub>). *Anal.* Calcd for C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>OPBF<sub>4</sub>: C, 62.10; H, 4.96. Found: C, 62.07, H, 4.99.

#### ホスホニウム塩 11 とアルデヒドとの Wittig 反応

11 (3 mmol)とアルデヒド(3.3 mmol)との塩化メチレン溶液(25 ml)に 40 % NaOH (25 ml)を加え、室温で 70 時間攪拌した。反応液を水(100 ml)に投じ、クロロホルム(50 ml × 3)で抽出。有機層を MgSO<sub>4</sub> で乾燥後溶媒を留去し、残さをシリカゲルクロマトグラフ(AcOEt/n-hexane = 1/1)で分離すると 2-アルキリデンシクロアルカン-1-オン( 15 )が得られた。 15 は減圧蒸留によって精製した。収率を Table 13 に示した。

2-Butylidencyclopentan-1-one (15a): bp 75°C/1mmHg (bath temperature). [lit.<sup>25</sup>] 102~105°C/14mmHg]. IR (neat): 1720, 1642 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.57~6.52 (1H, m), 2.61~1.45 (10H, m), 0.94 (3H, t, *J* = 7.3 Hz). Exact mass Calcd for C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O: 138.1045. Found: 138.1043.

2-(3-Phenylpropylidene)cyclopentan-1-one (15b): bp 155°C/2mmHg (bath temperature). IR (neat): 1720, 1630 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.41~7.16 (5H, m), 6.59~6.54 (1H, m), 3.00~1.25 (10H, m). Exact mass Calcd for C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O: 200.1201. Found: 200.1218.

2-(3-Phenylpropylidene)cyclohexan-1-one (15c): bp 145°C/1mmHg (bath temperature). IR (neat): 1690, 1610  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.30~7.17 (5H, m), 6.67~6.62 (1H, m), 2.79~1.62 (12H, m). Exact mass Calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$ : 214.1358. Found: 214.1348.

2-(3-Phenylpropylidene)-5-methylcyclopentan-1-one (15d): bp 145°C/1mmHg (bath temperature). IR (neat): 1720, 1640  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.33~7.17 (5H, m), 6.58~6.54 (1H, m), 2.32~1.31 (9H, m), 1.10 (3H, d,  $J = 6.7$  Hz). Exact mass Calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$ : 214.1358. Found: 214.1365.

2-(3-Phenylpropylidene)-5-methylcyclohexan-1-one (15e): bp 155°C/1mmHg (bath temperature). IR (neat): 1680, 1610  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.37~7.09 (5H, m), 6.63~6.59 (1H, m), 2.78~1.48 (11H, m), 1.12 (3H, d,  $J = 6.7$  Hz). Exact mass Calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$ : 228.1514. Found: 228.1539.

## 第四章第一節の実験

### 試薬

ピリジニウム塩( $\text{Py}^+\text{BF}_4^-$ )は、ピリジン(16 g)に氷冷下、42 %  $\text{HBF}_4$  (42 g)を加えて合成し、 $\text{EtOH-AcOEt}$  から再結晶したものを減圧下(1 mmHg)、35 °C で乾燥、保存して使用した。メチルアンモニウム塩( $\text{MeN}^+\text{H}_3\text{ClO}_4^-$ )は、40 % メチルアミン水溶液(100 g)に氷冷下、70 %  $\text{HClO}_4$  (150 g)を加えて合成し、 $\text{EtOH-Et}_2\text{O}$  から再結晶したものを減圧下(1 mmHg)、35 °C で乾燥、保存して使用した。

### 3-オキソアルキルトリフェニルホスホニウム塩(17)の合成

ホスフィン 1 (3 mmol)と  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボニル化合物 16 (3 mmol)との塩化メチレン溶液(10 ml)に、2,6-Lut<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> あるいは 2,6-Lut<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>(3 mmol)を加え、室温で 10 時間攪拌した。反応液を水(100 ml)に投じ、クロロホルム(30 ml × 3)で抽出し、MgSO<sub>4</sub> で乾燥。減圧下、約 1 ml になるまで濃縮し、これをエーテル(50 ml)に滴下すると 17 が得られた。収率を Table 15 に示した。2,6-Lut<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 2,6-Lut<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, Py<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, あるいは MeN<sup>+</sup>H<sub>3</sub>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> を用いたアセトニトリル中での反応も同様にして行った。また、酢酸を用いた場合には、酢酸(3 mmol)に NaClO<sub>4</sub> (3 mmol)を加えて、上述と同様に反応を行った。

2-Carboethoxyethyltriphenylphosphonium Perchlorate (17a): mp 146–147 °C (from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-AcOEt). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1730, 1100 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.0–7.5 (15H, m), 4.95 (2H, q,  $J = 7$  Hz), 3.7–3.4 (2H, m), 3.1–2.5 (2H, m), 1.15 (3H, t,  $J = 7$  Hz). *Anal.* Calcd for C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>ClO<sub>6</sub>P: C, 59.68; H, 5.23; Cl, 7.66. Found: C, 59.86; H, 5.16; Cl, 7.70.

2-Carboethoxyethyltriphenylphosphonium Tetrafluoroborate (17a'): mp 118–119 °C (from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-AcOEt). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1730, 1080 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8.2–7.2 (15H, m), 4.1–3.3 (4H, m), 3.1–2.5 (2H, m), 1.10 (3H, t,  $J = 7$  Hz). *Anal.* Calcd for C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>BF<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P: C, 61.36; H, 5.37. Found: C, 61.21; H, 5.36.

2-Formylethyltriphenylphosphonium Perchlorate (17b): mp 132–134 (from CHCl<sub>3</sub>-AcOEt). IR (nujol): 1730, 1100 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$ : 9.60 (1H, br d,  $J = 4$  Hz), 8.1–7.5 (15H, m), 4.0–2.5 (4H, m). *Anal.* Calcd for C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>ClO<sub>5</sub>P: C, 60.23; H, 4.81; Cl, 8.47. Found: C, 59.96; H, 4.82; Cl, 8.79.

2-Acetyethyltriphenylphosphonium Perchlorate (17c): mp 166–168 °C (from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-AcOEt). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1725, 1100 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.9–7.4 (15H, m), 3.8–2.9 (4H, m), 2.10 (3H, s). *Anal.* Calcd for C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>ClO<sub>5</sub>P: C, 61.05; H, 5.12; Cl, 8.19. Found: C, 60.88; H, 5.06; Cl, 8.06.

2-Propionylethyltriphenylphosphonium Tetrafluoroborate (17d): mp 202~203 °C (from  $\text{CHCl}_3$ -AcOEt). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 1720, 1080  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.0~7.4 (15H, m), 3.8~3.3 (2H, m), 3.2~2.7 (2H, m), 2.38 (2H, q,  $J = 7\text{Hz}$ ), 0.87 (3H, t,  $J = 7\text{Hz}$ ). *Anal.* Calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{BF}_4\text{O}$ : C, 63.62; H, 5.57. Found: C, 63.68; H, 5.48.

3-Oxocyclopentyltriphenylphosphonium Perchlorate (17e): mp 155~158 °C (from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -AcOEt). IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 1755, 1100  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.2~7.5 (15H, m), 4.90 (1H, m), 3.0~1.5 (6H, m). *Anal.* Calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{ClO}_5\text{P}$ : C, 62.16; H, 4.98; Cl, 7.98. Found: C, 62.06; H, 4.85; Cl, 8.00.

3-Oxocyclohexyltriphenylphosphonium Perchlorate (17f): mp 212~215 °C (from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -AcOEt). IR (nujol): 1720, 1100  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 8.2~7.6 (15H, m), 4.7 (1H, m), 2.7~1.7 (8H, m). *Anal.* Calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{ClO}_5\text{P}$ : C, 62.82; H, 5.27; Cl, 7.73. Found: C, 62.84; H, 5.22; Cl, 7.81.

4-(Tetrahydro-2-pyronyl)triphenylphosphonium Tetrafluoroborate (17g): mp 209~211 °C (from  $\text{CH}_3\text{CN}$ -ether). IR (nujol): 1740, 1080  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ : 8.1~7.6 (15H, m), 4.8~4.0 (3H, m), 3.4~2.2 (4H, m). *Anal.* Calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{BF}_4\text{O}_2$ : C, 61.63; H, 4.95. Found: C, 61.78; H, 4.93.

2-Carbamylethyltriphenylphosphonium Perchlorate (17h): mp 183~185 °C (from  $\text{CH}_3\text{CN}$ -ether). IR (nujol): 1675, 1630, 1100  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ : 8.0~7.5 (15H, m), 6.5~5.5 (2H, br,  $\text{NH}_2$ ), 3.8~3.3 (2H, m), 2.8~2.2 (2H, m). *Anal.* Calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ClNO}_5\text{P}$ : C, 58.14; H, 4.88; Cl, 8.17; N, 3.23. Found: C, 58.31; H, 4.81; Cl, 8.00; N, 3.14.

2-Cyanoethyltriphenylphosphonium Perchlorate (17i): mp 147~149 °C (from  $\text{CH}_3\text{CN}$ -ether). IR (nujol): 2250, 1100  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 8.1~7.5 (15H, m), 4.4~3.8 (3H, m), 3.3~2.7 (4H, m). *Anal.* Calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ClNO}_4\text{P}$ : C, 60.66; H, 4.61; Cl, 8.53; N, 3.37. Found: C, 60.58; H, 4.53; Cl, 8.74; N, 3.29.

## 第四章第二節の実験

TiCl<sub>4</sub> を用いたシクロペンテノンと 1 との Michael 付加反応

シクロペンテノン(164 mg, 2 mmol)と 1 (524 mg, 2 mmol)との塩化メチレン溶液(10 ml)に窒素気流中、-50 °C で TiCl<sub>4</sub> (0.24 ml, 2.2 mmol)を滴下し 5 分間攪拌した。続いて氷冷下、10% NaBF<sub>4</sub> 水溶液(10 ml)を滴下し、徐々に室温に戻して 5 時間攪拌。これを水(50 ml)に投じ、塩化メチレン(20 ml × 3)で抽出し、MgSO<sub>4</sub> で乾燥。減圧下、約 5 ml になるまで濃縮し、これをエーテル(50 ml)に滴下すると 3-オキソシクロペンチルホスホニウム塩( 25 )(860 mg, ~100 %)が得られた。

3-Oxocyclopentyltriphenylphosphonium Tetrafluoroborate (25): 128~131 °C (from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-ether). IR (KBr): 1750, 1080 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN) δ: 7.90~7.63 (15H, m), 4.73~4.64 (1H, m), 2.65~2.04 (6H, m). *Anal.* Calcd for C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>OPBF<sub>4</sub>: C, 63.92; H, 5.13. Found: C, 64.08; H, 5.09.

α'-アルキリデンシクロエノン( 23 及び 24 )の合成

シクロペンテノンあるいはシクロヘキセノン(5 mmol)とホスフィン 1 (5 mmol)との塩化メチレン溶液(25 ml)に窒素雰囲気中、-50 °C で Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> (2.5 mmol)を加え、続いて TiCl<sub>4</sub> (2.5 mmol)を滴下した。これを 15 分間攪拌した後、アルデヒド(5 ~ 15 mmol)を加え、徐々に室温に戻し8 時間攪拌した。反応液を氷冷し、10 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (25ml)を滴下し、2 時間攪拌した後、セライトを通してろ過。ろ液を水(50 ml)に投じ塩化メチレン(20 ml × 3)で抽出し、MgSO<sub>4</sub> で乾燥。溶媒を減圧留去し、残さをシリカゲルカラムクロマト(AcOEt/n-hexane =

15/85)で分離すると 23 または 24 が得られた。また、これと共に 1 を回収した。23, 24 の収率を Table 16 に示した。他のルイス酸を用いた場合も同様の方法を用いて反応を行った。

5(E)-Benzylidene-2-cyclopenten-1-one (23a): mp 91~92°C (from hexane). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1685, 1625, 1585 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.68~7.27 (7H, m, CO-CH=CH and C=CH-Ph), 6.45 (1H, dt, *J* = 6.1 and 2.1 Hz, CO-CH=CH), 3.56 (2H, br s). MS (*m/z*): 170 (M<sup>+</sup>). *Anal.* Calcd for C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O: C, 84.68; H, 5.92. Found: C, 84.58; H, 5.83.

5(E)-Ethylidene-2-cyclopenten-1-one (23b): bp 75 °C/1mmHg (bath temperature). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1695, 1650, 1580 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.60~7.57 (1H, m, CO-CH=CH), 6.66 (1H, bq, *J* = 7.0 Hz, C=CH-), 6.36 (1H, dt, *J* = 5.8 and 2.1 Hz, CO-CH=CH), 3.20 (2H, br s), 1.89 (3H, d, *J* = 7.0 Hz). Exact mass Calcd for C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O: 108.0575. Found: 108.0561.

5(E)-Propyliden-2-cyclopenten-1-one (23c): bp 75 °C/1 mmHg (bath temperature). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1700, 1650, 1580 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.59~7.56 (1H, m, CO-CH=CH), 6.60 (1H, bt, *J* = 7.0 Hz, C=CH-), 6.37 (1H, dt, *J* = 6.1 and 2.1 Hz, CO-CH=CH), 3.20 (2H, bs), 2.24 (2H, m), 1.10 (3H, t, *J* = 7.4 Hz). Exact mass Calcd for C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O: 122.0732. Found: 122.0715.

5(E)-(2-Methylpropylidene)-2-cyclopenten-1-one (23d): bp 80 °C/1mmHg (bath temperature). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1690, 1640, 1580 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.57~7.54 (1H, m, CO-CH=CH), 6.44 (1H, br d, *J* = 9.8 Hz, C=CH-), 6.37 (1H, dt, *J* = 6.1 and 2.1 Hz, CO-CH=CH), 3.21 (2H, br s), 2.58~2.52 (1H, m), 1.08 (6H, d, *J* = 6.7 Hz). Exact mass Calcd for C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O: 136.0888. Found: 136.0866.

5(E)-(2,2-Dimethylpropylidene)-2-cyclopenten-1-one (23e): bp 85 °C/1mmHg (bath temperature). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1690, 1640, 1590 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.61~7.58 (1H, m, CO-CH=CH), 6.61 (1H, br s, C=CH-), 6.38 (1H, dt, *J* = 6.1 and 2.1 Hz, CO-CH=CH), 3.37 (2H, br s), 1.19 (9H, s). Exact mass Calcd for C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O: 150.1045. Found: 150.1032.

5(E)-(3-Phenylpropylidene)-2-cyclopenten-1-one (23f): bp 160 °C/1mmHg (bath temperature). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1685, 1650, 1580 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.47~7.44 (1H, m, CO-CH=CH), 7.27~7.13 (5H, m, Ph), 6.60 (1H, t, *J* = 7.6 Hz, C=CH-), 6.29 (1H, dt, *J* = 5.8 and 2.1 Hz, CO-CH=CH), 2.97 (2H, br s), 2.76 (2H, t, *J* = 7.6 Hz), 2.49 (2H, q, *J* = 7.6 Hz). Exact mass Calcd for C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O: 198.1045. Found: 198.1011.

5(E)-Heptylidene-2-cyclopenten-1-one (23g): bp 185 °C/15 mmHg (bath temperature). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1685, 1655, 1580 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.60~7.57 (1H, m, CO-CH=CH), 6.61 (1H, br t, *J* = 7.6 Hz, C=CH-), 6.37 (1H, dt, *J* = 6.1 and 2.1 Hz, CO-CH=CH), 3.20 (2H, d, *J* = 1.8 Hz), 2.29~2.19 (2H, m), 1.53~1.29 (8H, m), 0.88 (3H, t, *J* = 7.0 Hz). Exact mass Calcd for C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O: 178.1358. Found: 178.1358.

5(E)-(9-Decenylidene)-2-cyclopenten-1-one (23h): bp 160 °C/2 mmHg (bath temperature). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1795, 1650, 1580 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.58~7.56 (1H, m, CO-CH=CH), 6.62 (1H, br t, *J* = 7.6 Hz, C=CH-), 6.38 (1H, dt, *J* = 5.9 and 2.2 Hz, CO-CH=CH), 5.86~5.75 (1H, m), 5.02~4.91 (2H, m), 3.19 (2H, d, *J* = 1.95 Hz), 2.95~1.02 (14H, m). Exact mass Calcd for C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O: 232.1827. Found: 232.1822.

6(E)-Benzylidene-2-cyclohexen-1-one (24a): mp 71~72 °C (from hexane). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1660, 1640, 1590 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.60~6.77 (7H, m, CO-CH=CH and C=CH-Ph), 6.17 (1H, dt, *J* = 10.0 and 1.8 Hz, CO-CH=CH), 3.23~2.83 (2H, m), 2.57~2.17 (2H, m). MS (*m/z*): 184 (M<sup>+</sup>). *Anal.* Calcd for C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O: C, 84.75; H, 6.57. Found: C, 84.61; H, 6.78.

6(E)-Ethylidene-2-cyclohexen-1-one (24b): bp 75 °C/1mmHg (bath temperature). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1660, 1620, 1600 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.99 (1H, dt, *J* = 10.1 and 4.0 Hz, CO-CH=CH), 6.75 (1H, br q, *J* = 7.3 Hz, C=CH-), 6.13 (1H, dt, *J* = 10.1 and 1.9 Hz, CO-CH=CH), 2.70~2.67 (2H, m), 2.44~2.39 (2H, m), 1.81 (3H, d, *J* = 7.3 Hz). Exact mass Calcd for C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O: 122.0732. Found: 122.0735.

6(E)-Heptylidene-2-cyclohexen-1-one (24c): bp 140 °C/2 mmHg (bath temperature). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1660, 1620, 1600 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.98 (1H, dt, *J* = 10.1 and 4.0 Hz, CO-CH=CH), 6.67 (1H, t, *J* = 7.6 Hz, C=CH-), 6.12 (1H, dt, *J* = 10.1 and 1.8 Hz, CO-CH=CH), 2.69~2.66 (2H, m), 2.46~2.38 (2H, m), 2.20~2.14 (2H, m), 1.47~1.28 (8H, m), 0.88 (3H, t, *J* = 7.0 Hz). Exact mass Calcd for C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O: 192.1515. Found: 192.1499.

#### 5(E)-[2(E)-Hexenylidene]-2-cyclopenten-1-one ( 23i )の合成

α'-アルキリデンシクロエノン 23, 24 の合成と同様の方法を用い、シクロペンテノン(410 mg, 5 mmol)及び trans-2-ヘキセナール (490 mg, 5mmol)から 23i (543 mg, 67 %)を得た( 1 の回収率は 83 % )。

23i: bp 100 °C/1 mmHg (bath temperature). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1680, 1620, 1580 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.58~7.55 (1H, m, CO-CH=CH), 6.98~6.96 (1H, m, C=CH-), 6.40 (1H, dt, *J* = 5.8 and 2.1 Hz, CO-CH=CH), 6.27~6.18 (2H, m), 3.28 (2H, br s), 2.23~2.18 (2H, m), 1.53~1.44 (2H, m), 0.94 (3H, t, *J* = 7.3 Hz). Exact mass Calcd for C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O: 162.1045. Found: 162.1039.

#### 4-Benzylidene-3-oxocyclopentyltriphenylphosphonium tetrafluoroborate( 29 )の単離及び 29 と塩基との反応

シクロペンテノン(410 mg, 5 mmol)とホスフィン 1 (1310 mg, 5 mmol)との塩化メチレン溶液(25 ml)に窒素雰囲気中、-50 °C で TiCl<sub>4</sub> (0.55 ml, 5 mmol)を滴下し、15 分間攪拌後、ベンズアルデヒド(583 mg, 5.5 mmol)を加えた。反応液を徐々に室温に戻し 8 時間攪拌した後、再び 0 °C に冷却し、10 % NaBF<sub>4</sub> 水溶液を滴下。さらに 2 時間攪拌



後、これを水(50 ml)に投じ塩化メチレン(30 ml × 3)で抽出し、MgSO<sub>4</sub>で乾燥。減圧下、約 5 ml になるまで濃縮し、エーテル(50 ml)に滴下すると淡黄色沈殿(2399 mg, 94 %)が得られた。この沈殿は、<sup>1</sup>H-NMR の測定結果から 1 とシクロペンテノンとの Michael 付加体であるホスホニウム塩 25 (10 %)と 25 の α' 位でベンズアルデヒドが縮合したホスホニウム塩 29 (84 %)との混合物であると判断した。ホスホニウム塩 25 及び 29 の収率は、それぞれの Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup> のつけ根のプロトン(-CH-P<sup>+</sup>Ph<sub>3</sub>)による δ 4.73 ~ 4.64 ppm と δ 4.59 ~ 4.51 ppm の multiplet の積分値から求めた。

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN) δ: 7.91~7.29 (84/94 × 21H + 10/94 × 15H, m, Ph<sub>3</sub>P and C=CH-Ph of 29; Ph<sub>3</sub>P of 25), 4.73~4.64 (10/94 × 1H, m, CH-P<sup>+</sup>Ph<sub>3</sub>), 4.59~4.51 (84/94 × 1H, m, CH-P<sup>+</sup>Ph<sub>3</sub>), 3.24~2.03 (84/94 × 4H + 10/94 × 6H, m).

以上の様にして得たホスホニウム塩 25 と 29 との混合物の全量(2399 mg)を塩化メチレン(20 ml)に溶解し、氷冷下、10 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (20 ml)を加え、30 分間攪拌した。反応液を水(50 ml)に投じ、塩化メチレン(30 ml × 3)で抽出し、MgSO<sub>4</sub>で乾燥。溶媒を減圧留去し、残さをシリカゲルカラムクロマト(AcOEt/n-hexane = 15/85)で分離すると環状ジエノン 23a (629 mg, 74 %, 29 からの収率は 88 %)が得られた。また、同時に 1 (1192 mg, 91 %)を回収した。

## 引用文献

- 1) a) J. I. G. Cadogan, ed., "Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis", Academic Press, London, 1979; b) T. Mukaiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 15, 94 (1976); c) O. Mitsunobu, *Synthesis*, 1981, 1.
- 2) a) I. Gosney and A. G. Rowley, ref. 1a, p. 17; B. J. Walker, ref. 1a, p. 155; D. J. H. Smith, ref. 1a, p. 207; E. Zbiral, ref. 1a, p. 223; b) B. E. Maryanoff and A. B. Reitz, *Chem. Rev.*, 89, 863 (1989); c) H. Pormmer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 16, 423 (1977); d) K. B. Becker, *Tetrahedron*, 36, 1717 (1980).
- 3) a) J. I. G. Cadogan, ref. 1a), p.1; b) J. Emsley and D. Hall, "The Chemistry of Phosphorus," Harper & Row, 1976, p.253; c) H. Hoggmann and H. J. Dieher, *Angew. Cheme. Int. Ed.*, 3, 737 (1964).
- 4) Y. L. Yang and J. R. Falk, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 5903; ref. 20; ref. 29.
- 5) H. Ohmori, H. Maeda, M. Tamaoka, and M. Masui, *Chem. Pharm. Bull.*, 36, 613 (1988); H. Ohmori, K. Sakai, Y. Mizuki, and M. Masui, *ibid.*, 33, 373 (1985); H. Ohmori, H. Maeda, T. Takanami, and M. Masui, "Recent Advances in Electroorganic Synthesis," ed. by S. Torii, Kodansha, Tokyo, Elsevier, Amsterdam, 1987, p. 29; and references cited therein.
- 6) H. Ohmori, T. Takanami, and M. Masui, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 2199; *idem*, *Chem. Pharm. Bull.*, 35, 4960 (1987).
- 7) a) E. Zbiral, *Synthesis*, 1974, 775; b) R. Bonjouklian and R. D. Bach, *J. Org. Chem.*, 42, 4095 (1977); I. Kawamoto, S. Muramatsu, and Y. Yura, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 4223; A. T. Hewson, *ibid.*, 1987, 3267; A. T. Hewson and D. T. MacPherson, *ibid.*, 1983, 5807; A. G. Cameron and A. T. Hewson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1983, 2979; M. E. Kuehne and R. J. Reider, *J. Org. Chem.*, 50, 1464 (1985); c) E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2744 (1964); E. E. Schweizer, S. D. Goff, and W. P. Murray, *J. Org. Chem.*, 42, 200 (1977); K. B. Becker, *Tetrahedron*, 36, 1717 (1980); J. V. Cooney, B. D. Beaver, and W. E. McEwen, *J. Heterocycl. Chem.*, 22, 635

- (1985); d) A. J. Meyers, J. P. Lawson, and D. R. Carver, *J. Org. Chem.*, **46**, 3119 (1981); e) G. Just and B. O'Connor, *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 1799; f) T. Minami, H. Sako, T. Ikehira, T. Hanamoto, and I. Hirao, *J. Org. Chem.*, **48**, 2569 (1983); T. Minami, Y. Taniguchi, and I. Hirao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 1046; T. Minami, T. Hanamoto, and I. Hirao, *J. Org. Chem.*, **50**, 1278 (1985); T. Minami, T. Chikugo, and T. Hanamoto, *ibid.*, **51**, 2210 (1986); T. Minami, Y. Okada, R. Nomura, S. Hirota, Y. Nagahara, and K. Fukuyama, *Chem. Lett.*, **1986**, 613; T. Minami, S. Shikita, S. So, M. Nakayama, and I. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **53**, 2937 (1988); and references cited therein.
- 8) a) E. E. Schweizer and R. D. Bach, *J. Org. Chem.*, **29**, 1746 (1964); b) E. E. Schweizer and A. T. Wehman, *J. Chem. Soc. (C)*, **1971**, 343; c) E. E. Schweizer, A. T. Wehman, and D. M. Nycz, *J. Org. Chem.*, **38**, 1583 (1973); d) G. Saleh, T. Minami, Y. Ohshiro, and T. Agawa, *Chem. Ber.*, **112**, 355 (1979).
- 9) L. M. Jackmann and S. Sternhell, "Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry," 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, 1969, p. 301; T. A. Albright, W. J. Freeman, and E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2946 (1975); and references cited therein.
- 10) M. H. Kowalski, R. J. Hinkle, and P. J. Stang, *J. Org. Chem.*, **54**, 2783 (1989).
- 11) T. Takanami, K. Suda, H. Ohmori, and M. Masui, *Chem. Lett.*, **1987**, 1335; T. Takanami, A. Abe, K. Suda, H. Ohmori, and M. Masui, *Chem. Pharm. Bull.*, in press.
- 12) W. P. Weber, "Silicon Reagents for Organic Synthesis," Springer-Verlag, Berlin, 1983, p. 173; E. W. Colvin, "Silicon in Organic Synthesis," Butterworths, London, 1980, p. 97; A. Hosomi and H. Sakurai, *J. Syn. Org. Chem. Jpn.*, **43**, 406 (1985); T. Hayashi, *ibid.*, **43**, 419 (1985).
- 13) 藤崎 昭, 相沢 益男, 井上 徹, "電気化学測定法(上)," 技報堂, 1984, p. 67.

- 14) L. Horner and A. Mentrup, *Liebigs Ann. Chem.*, 646, 65 (1961); J. M. Saveant and S. K. Binh, *J. Org. Chem.*, 42, 1242 (1977); R. N. Gedye, Y. N. Sadana, and R. Eng, *J. Org. Chem.*, 45, 3721 (1980); J. H. P. Utley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1980, 1154; V. L. Pardini, L. Roullier, J. H. P. Utley, and A. Webber, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1981, 1520.
- 15) H. Ohmori, H. Maeda, C. Ueda, and M. Masui, *Chem. Pharm. Bull.*, 36, 1865 (1988).
- 16) R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, 36, 707 (1964).
- 17) L. Ebersson, *Tetrahedron*, 32, 2185 (1976) and references cited therein.
- 18) Ref. 20a and 20 b.
- 19) a) E. Vedejs and J. P. Bershas, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 1359; G. Goto, T. Shima, H. Masuya, Y. Masuoka, and K. Hiraga, *Chem. Lett.*, 1975, 103; C. A. Henric, *Tetrahedron*, 33, 1845 (1977); H. J. Bestmann, *Pure. Appl. Chem.*, 51, 515 (1979); b) A. Padwa and L. Brodsky, *J. Org. Chem.*, 39, 1318 (1974); G. Büchi and H. Wüest, *Helv. Chim. Acta*, 54, 1767 (1971); F. Bohlmann and C. Zdero, *Chem. Ber.*, 106, 3779 (1973); c) W. G. Dauben and A. P. Kozikowski, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 3711; d) W. G. Dauben, D. J. Hart, J. Ipaktsky and A. P. Kozikowski, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 4425; e) P. T. Keough and H. Grayson, *J. Org. Chem.*, 29, 631 (1964); f) R. Tamura, K. Saegusa, M. Kakihana, and D. Oda, *J. Org. Chem.*, 53, 2723 (1988).
- 20) a) P. Beck, "Organo Phosphorus Compounds," Vol. 2, ed. by G. M. Kosolapoff and L. Maier, John Wiley & Sons, New York, 1972, p. 189; b) H. H. Inhoffen, K. Bruckner, G. F. Domagk, and H. M. Erdmann, *Chem. Ber.* 88, 1415 (1955); c) A. Salzer and A. Hafner, *Helv. Chim. Acta*, 66, 1774 (1983); T. H. Whitesides, R. W. Arhart, and R. W. Slaven, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 5792 (1973); d) R. Tamura, M. Kato, K. Saegusa, M. Kakihana, and D. Oda, *J. Org. Chem.*, 52, 4121 (1987).
- 21) T. Takanami, A. Abe, K. Suda, and H. Ohmori, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, in press.
- 22) I. Gosney and A. G. Rowley, ref. 1a, p. 17; E. Zbiral, ref. 1a, p. 223.

- 23) a) S. Trippet and D. M. Walker, *J. Chem. Soc.*, 1961, 1266; S. Trippet, *ibid.*, 1962, 2337; P. A. Chopard, R. F. Hadson, and G. Klopman, *ibid.*, 1965, 1379; I. J. Borowits and L. I. Grossman, *Tetrahedron Lett.*, 1962, 471; I. J. Borowits, K. C. Kirby, and R. Virkhause, *J. Org. Chem.*, 31, 4031 (1966); b) H. O. House and H. Babad, *ibid.*, 28, 90 (1963).
- 24) I. J. G. Cadogan, ref. 1a, p. 1.
- 25) N. Katsin and R. Ikan, *Synthetic Commun.*, 7, 185 (1977).
- 26) N. Inamoto, K. Akiba, and K. Yamada, *J. Syn. Org. Chem. Jpn.*, 28, 105 (1970).
- 27) H. Ohmori, T. Takanami, H. Shimada, and M. Masui, *Chem. Pharm. Bull.*, 35, 2558 (1987).
- 28) H. J. Cristau, J. P. Vors, and H. Christol, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 2377; H. J. Cristau, J. P. Vors, Y. Bezial, C. Niangoran, and H. Christol, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, 171, 59 (1981)[*Chem. Abstr.*, 96, 85655x (1982)]; J. C. Stowell and D. R. Keith, *Synthesis*, 1979, 132.
- 29) H. J. Cristau, J. P. Vors, and H. Christol, *Synthesis*, 1979, 538; H. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 94, 1331 (1961).
- 30) L. Horner and K. Klüpfel, *Liebigs Ann. Chem.*, 591, 69 (1955); H. Hoffmann, L. Horner, and G. Hassel, *Chem. Ber.*, 91, 52 (1958); G. S. Reddy and C. D. Weis, *J. Org. Chem.*, 28, 1822 (1963); J. B. Hendrickson, J. E. Spenger, and J. J. Sims, *Tetrahedron*, 19, 707 (1963); L. Horner and H. Matzura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 3, 231 (1964); D. W. Allen and J. C. Tebby, *Tetrahedron*, 23, 2795 (1967).
- 31) T. Takanami, K. Suda, and H. Ohmori, *Tetrahedron Lett.*, 1990, 677.
- 32) a) D. A. Evans, K. M. Hurst, and J. M. Takacs, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 3467 (1987); *idem*, *ibid.*, 101, 371 (1979); b) A. P. Kozikowski and S. H. Jung, *J. Org. Chem.*, 51, 3400 (1986); *idem*, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 3227; c) S. Kim and P. H. Lee, *ibid.*, 1988, 5413; d) L. Wozniak and J. Chojnowski, *Tetrahedron*, 45, 2465 (1989).
- 33) C. Palazzi, L. Colombo, and C. Gennari, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 1735.

- 34) ref. 38a, p. 1.
- 35) R. Noyori, Y. Ohnishi, and M. Katoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5105 (1972); ref. 36d.
- 36) a) T. W. Hart, *Natural Product Reports*, 1988, 1; b) E. J. Corey and M. M. Mehrotra, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3384 (1984); c) E. J. Corey, G. Schmidt, and K. Shimoji, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 3169; d) H. Sasai and M. Shibasaki, *ibid.*, 1987, 333; e) G. Iwasaki, M. Sano, M. Sodeoka, and M. Shibasaki, *J. Org. Chem.*, **53**, 4864 (1988); and references cited therein.
- 37) M. Bergdahl, E. L. Lindstedt, and M. Nilsson, *Tetrahedron*, **45**, 535 (1989).
- 38) a) M. T. Reetz, "Organotitanium Reagents in Organic Synthesis," Springer-Verlag, Berlin, 1986, p. 148; b) M. Nogradi, "Stereoselective Synthesis," VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987, p. 193.
- 39) A. E. Derome, "Modern NMR Techniques for Chemistry Research," Pergamon Press, Oxford, 1987, p. 143.
- 40) H. Ohmori, A. Matsumoto, and M. Masui, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1980, 347 and references cited therein.
- 41) F. Goodridge and C. J. H. King, "Technique of Electroorganic Synthesis," Part 1, ed. by N. L. Weinberg, John Wiley & Sons, 1974, p. 35.
- 42) A. Hosomi, *J. Syn. Org. Chem. Jpn.*, **37**, 1026 (1979).
- 43) E. W. Colvin, "Silicon Reagents in Organic Synthesis," Academic Press, 1988, p. 25.
- 44) A. Hosomi and H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 1295.
- 45) A. Hosomi and H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 2589.
- 46) T. Hayashi, T. Fujita, Y. Okamoto, Y. Katsuro, and M. Kumada, *Synthesis*, 1981, 1001.
- 47) R. N. McDonald and T. W. Campbell, *Org. Syntheses Coll. Vol.*, **5**, 499 (1973); L. F. Fieser and M. Fieser, "Reagents for Organic Synthesis," Vol. 1, John Wiley & Sons, 1967, p. 1238.
- 48) ref. 41, p. 65.
- 49) H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall, and D. Olmstead, *J. Org. Chem.*, **34**, 2324 (1969).

50) L. Goodman, A. Benitez, C. D. Anderson, and B. R. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 6582 (1958).

51) H. O. House and V. Kramar, *J. Org. Chem.*, 28, 3362 (1963).

