

ビニルスルフィド類を用いる  
環状化合物合成法の開発

柴田 高 範

①

# 学 位 論 文

ビニルスルフィド類を用いる  
環状化合物合成法の開発

平成五年十二月

東京大学大学院理学系研究科  
化学専攻 博士課程

指導教官 奈良坂紘一教授

柴 田 高 範

# 目次

序章	1
本章	
第1章 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を用いるビニルスルフィド類とN-フェニルシッフ塩基との[4+2]付加環化反応	
第1節 緒言	1 0
第2節 芳香族N-フェニルシッフ塩基とビニルスルフィド類との[4+2]付加環化反応	1 3
第3節 脂肪族N-フェニルシッフ塩基とビニルスルフィド類との[4+2]付加環化反応	1 7
第4節 N-フェニルシッフ塩基とアルキニルスルフィド類との[4+2]付加環化反応ならびにキノロンアルカロイド合成への応用	2 3
第2章 鉄カルボニル錯体を用いるカルボニル化を伴う分子内および分子間アレン-インカップリング反応	
第1節 緒言	2 7
第2節 $1-(\omega\text{-アルケニル})-1,2\text{-プロパジエニルスルフィド}$ と鉄カルボニル錯体との反応	3 2
第3節 $1-(\omega\text{-アルキニル})-1,2\text{-プロパジエニルスルフィド}$ と鉄カルボニル錯体との反応	3 6
第4節 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)$ を用いるカルボニル化を伴う分子間アレン-インカップリング反応	4 6
実験の部	4 9
第1章	5 0
第2章	6 0
総括	7 2
引用文献	7 6
報文目録	7 8
参考報文	1 0 4
謝辞	1 1 4

なお、本論文では、化合物番号、式番号は各章ごとに独立した番号を用いた。

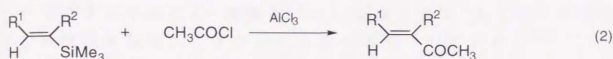
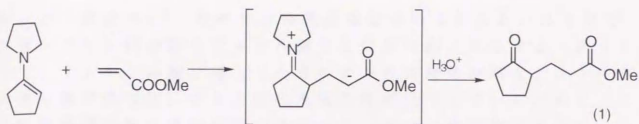


炭素骨格形成を担う炭素-炭素結合生成反応は、有機合成反応の中でも、最も基幹となる反応である。特に多くの不斉点を持っていたり、高度に官能基化されている天然物や生理活性物質が合成目標となる今日、より短行程で望みの骨格を構築できる効率的な炭素骨格形成法や、高い位置選択性や立体選択性を有するより高選択的な炭素-炭素結合生成反応を開発することは、有機化学における重要な課題となっている。

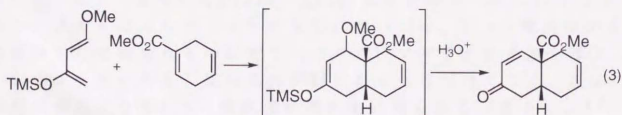
炭素-炭素結合生成反応を開発する方法論として大きく分けて二つある。一つは目的の炭素-炭素結合生成を促進する反応試剤を開発することであり、もう一方は目的にかなった反応性を有する炭素ユニットとしての反応基質を創製することである。前者に当たる代表的な反応試剤としては、不斉合成を目的に開発されたキラルな金属反応剤<sup>1)</sup>が挙げられる。例えば、不斉シクロプロパン化反応に用いられる、光学活性なアミノアルコールを配位子とする銅錯体、不斉クロスカップリング反応に用いられる光学活性ホスフィン配位子を有するニッケルあるいはパラジウム触媒、不斉アルドール反応のために開発された、光学活性なジアミンと二価スズより調製されるキラルなルイス酸など枚挙にいとまがない。

後者の代表的な反応基質としては、種々のヘテロ元素を導入した化合物、活性なカルボアニオンを与える、Grignard試薬や有機銅試剤などのアルキルメタル、開裂に伴うエネルギーを利用できる歪み化合物などが挙げられる。これらの中で、ヘテロ元素を含む反応基質の開発は、ヘテロ元素を選ぶことで多様な反応性を創出することから、有機合成化学における応用性が広く、そのヘテロ元素の性質を知るといふ点からも意義深い。<sup>2)</sup>

実際にヘテロ元素は、有機合成の中に多く取り入れられている。例えば、エナミンを用いた $\alpha, \beta$ -不飽和ケトンへのマイケル付加反応(式1)<sup>3)</sup>、ビニルシランを用いる置換オレフィン合成反応(式2)<sup>4)</sup>などはオレフィンに窒素あるいはケイ素というヘテロ元素を導入することにより、オレフィンの反応性を上げた例と言える。

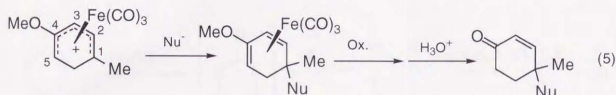
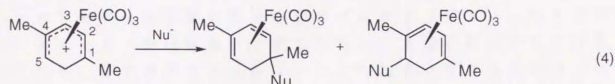


ヘテロ元素の導入により、単に目的の炭素-炭素結合生成反応が促進されるのみならず、生成物にそのヘテロ元素が残ることによって、さらにそれを利用して引続き様々な変換反応が可能になれば、その試剤の応用範囲は著しく広がる。その典型例として、1-メトキシ-3-シロキシ-1,3-ジエン、いわゆる Danishefsky ジエン、を用いる Diels-Alder 反応が挙げられる (式 3)。<sup>5)</sup> Diels-Alder 反応は二つの炭素-炭素結合を協奏的に生成し六員環を与える、合成化学上有用な反応の一つであるが、単純なジエンとジエノフィルの反応は高温が必要であり、またジエンとジエノフィルの配向により二つの位置異性体を与える可能性がある。一方、二つのアルコキシ基を導入したジエンを用いると、アルコキシ基の電子供与効果で反応が比較的穏やかな条件で進行するのみならず、配向選択的に Diels-Alder 反応が進む。さらに得られた環化体は、シリルビニルエーテルを有するので、酸条件下エノンへ変換される。アルコキシ基の導入により、Diels-Alder 反応が効率的、かつ配向選択的に進行するだけでなく、容易に生成物を他の有用な化合物へ誘導することができるので、その合成的価値は大きいと言える。

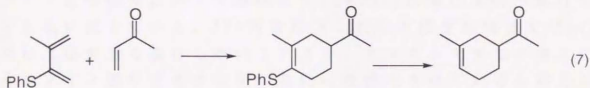
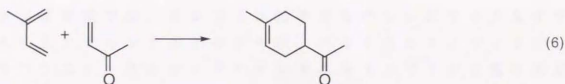


上記のように、ヘテロ置換基の導入によって、炭素ユニットの反応性を向上させることが可能であるのに対し、ヘテロ元素の導入によって、ある特定の反応点の反応性を低下させることも可能である。

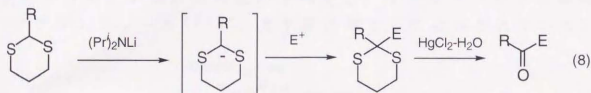
例えば、環状の $\eta^5$ -カチオン性鉄錯体はその1位あるいは5位で、活性メチレン化合物やアルキル銅などの求核剤と反応する(式4)。一方、メトキシ基を導入したカチオン性鉄錯体の場合、メトキシ基の電子供与能により5位の求電子性が低下しているために、1位に位置選択的に求核付加が進行する。さらに生成物である2-メトキシ-1,3-ジエン鉄錯体は酸化処理により鉄が除去され、酸条件下ですみやかに4-置換エノンへ変換できる(式5)。<sup>6)</sup>実際にこの反応を利用してトリコテセンが合成されている。<sup>7)</sup>



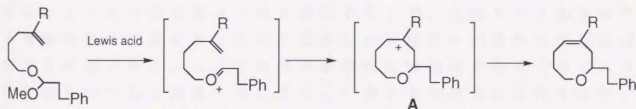
以上のように、反応基質へのヘテロ元素の導入は、望みの骨格を与える選択的かつ効率的な炭素-炭素結合生成反応の開発のための有効な手段の一つであると言える。実際に有機合成化学において用いられている第3周期以降の典型元素の持つ共通の性質としては、1) 非共有電子対を持つことによる電子供与効果、2)  $\sigma^*c-x$  軌道の低下による隣接アニオンの安定化、3)  $\sigma c-x$  軌道の上昇による隣接カチオンの安定化、などがある。<sup>2)</sup> これらの性質を利用した具体的な反応を、ヘテロ元素が硫黄である場合を例に挙げると、まず1)の性質を利用した反応としては、2位にフェニルチオ基を有する1,3-ジエンを用いるDiels-Alder反応が挙げられる。イソプレレンとメチルビニルケトンとの反応においては、1,4-置換体が主生成物として得られるのに対し(式6)、アルキルチオ基を導入したジエンを用いると、反応条件が穏やかになるだけでなく、反応の配向性が逆になり1,5-置換体が選択的に得られる(式7)。<sup>8)</sup>



2) の  $\alpha$  位のアニオンを安定化する性質を活かした反応としては、ジチオアセタールを用いた反応が挙げられる (式 8)。<sup>9)</sup> すなわち、ジチオアセタールは容易にリチオ化され、求電子剤によりアルキル化される。ジチオアセタールはケトンへ加水分解されるので、ジチオアセタールはアシルカチオン等価体として用いられたことになる。



3) の  $\alpha$  位のカチオンの安定化を利用する反応例としては、カチオン型環化反応による 8 員環エーテル合成反応が挙げられる (式 9)。<sup>10)</sup> 下記のように、トリメチルシリル基に代えフェニルチオ基を導入すると、環化反応がより低温でかつ高収率で進行する。これはオキシニウムイオンからエンド環化反応によって生じるカチオン中間体 **A** がより安定化されるためである。

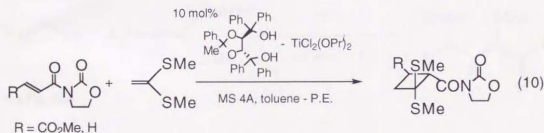


R	Lewis acid	Temp. / °C	Yield / %
SiMe <sub>3</sub>	SnCl <sub>4</sub>	-20	20
SPh	BF <sub>3</sub> •OEt <sub>2</sub>	-78	78

(9)

一方当研究室では、オレフィン類やアセチレンにアルキルチオ基を導入したケテンジチオアセタール、アルケニルスルフィド、1,2-プロパジエニルスルフィドやアルキニルスルフィドと電子不足オレフィンとの間で、ルイス酸存在下[2+2]付加環化反応が進行することを見だしている。<sup>11)</sup>同条件下これらの酸素類縁体を用いると付加反応が全く進行しないことより、アルキルチオ基の導入によりオレフィン類やアセチレンが有効に活性化されていると考えられる。

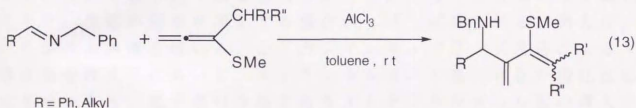
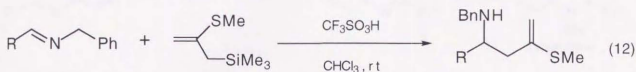
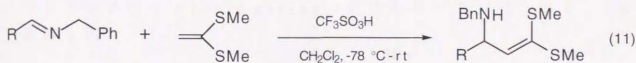
例えば、ケテンジチオアセタールとフマル酸あるいはアクリル酸誘導体との反応においては、触媒量のキラルなチタン触媒を用いることによって、高収率、かつ高エナンチオ選択的に[2+2]付加環化反応が進行する(式10)。<sup>11a,d)</sup>生成物の四員環にはジチオアセタール部分が存在することから、光学活性なシクロブタノンへ容易に変換できる。実際にこの反応を利用し、オキセタノシンの類縁体<sup>12)</sup>やグランジゾール<sup>13)</sup>が、光学活性体として合成されている。



筆者は、上記のようなビニルスルフィド類の高い反応性に着目し、まず、シッフ塩基との反応を試みることにした。生理活性物質にはアミノ酸、アルカロイドなど、窒素原子を含む化合物が数多く存在する。これらの含窒素化合物を合成する上で、直接アミノ基を有する炭素骨格を形成することが出来るシッフ塩基への求核付加反応は、有力な手段となる。シッフ塩基はその酸素類縁体であるカルボニル化合物と比べると求電子性に乏しく、第1章の緒言に詳述するが、シッフ塩基への一般的な付加反応の例は少ない。そこで筆者はシッフ塩基への炭素求核試剤としてアルキルチオ基を持つオレフィン類を選択すれば、一般性の高い炭素-炭素結合生成反応を開発できると考えた。そこで筆者は修士課程において、ベンジルアミン由来のN-ベンジルシッフ塩基とビニルスルフィド類との反応を検討し、酸触媒存在下種々の付加反応が進行することを見出した。<sup>14)</sup>例えばシッフ塩基と酢酸等価体であるケテンジチオアセタールとの反

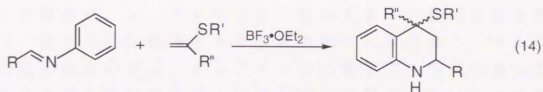


応では、トリフルオロメタンスルホン酸存在下、1,2-付加反応が進行し（式11）、アルキルチオ基を有するアリルシランの場合は同様にトリフルオロメタンスルホン酸存在下アリル化反応が進行する（式12）。また1-アルキル-1,2-プロパジエニルスルフィドを用いた場合には、塩化アルミニウム存在下エン反応生成物が得られることが明らかになった（式13）。

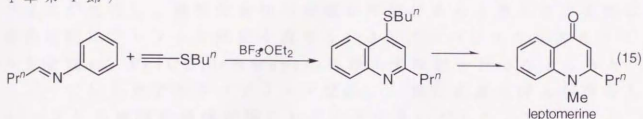


しかし、N-ベンジルシッフ塩基は、上述した反応に用いられたビニルスルフィド類と比較し、反応性の低いアルケニルスルフィドやアルキニルスルフィドとは反応しなかった。そこでアニリン由来のN-フェニルシッフ塩基を用いれば、フェニル基の電子求引効果により、シッフ塩基の求電子性が高まり、N-ベンジルシッフ塩基を用いた場合には反応しなかったビニルスルフィド類との付加反応を行うことが出来るのではないかと考え、検討することにした。その結果、N-フェニルシッフ塩基を用いた場合には、シッフ塩基をジェン、ビニルスルフィド類をジェノフィルとする[4+2]付加環化反応が進行し、キノリン誘導体が高収率で得られることを見いだした（式14）。（第1章第2、3節）

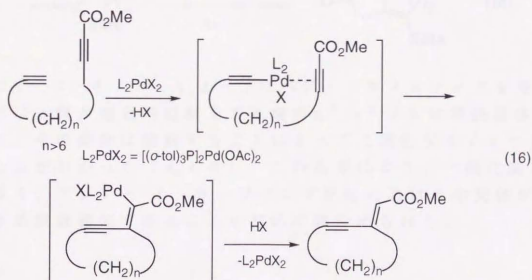




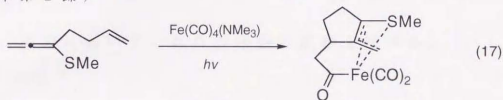
また付加環化反応反応が、アルキニルスルフィドをジエノフィルとして用いても進行する。この反応を利用して、2-置換-4-キノロンアルカロイドleptomerineの合成を行った(式15)。(第1章第4節)



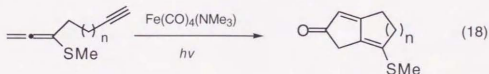
遷移金属を反応試剤として用いる反応においても、反応基質に電子求引性基や電子供与基を導入することによって反応選択性が変化したり、反応の効率が向上する場合がしばしば見られる。例えば、パラジウム触媒を用いる、分子内ジエンカップリング反応による大環状物合成反応において、メトキシカルボニル基の存在が環化反応に必須である。電子求引性基であるメトキシカルボニル基の導入により、アセチレンとホスフィン配位子を持つ電子豊富なパラジウム錯体との $\pi$ 錯体形成反応が加速され、続いてアセチレンの挿入が起こり環化体が生成すると考えられる(式16)。(15)



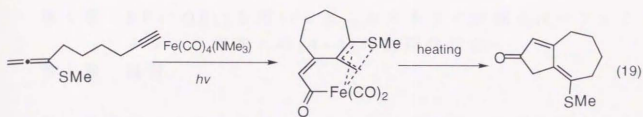
そこで筆者は、 $\pi$ -アクセプター性の大きい一酸化炭素を配位子に持つ、電子不足な錯体である金属カルボニル錯体と、オレフィン類との反応においては、オレフィンへの電子供与性基の導入が有効であろうと考えた。例えば、鉄カルボニル錯体とアレンとの間で、 $\pi$ -錯体が生成することが知られているが、<sup>16)</sup>ここでアレンにアルキルチオ基を導入した1,2-プロパジエニルスルフィドを用いれば、錯体形成が促進され、さらに側鎖にオレフィン部位を導入したアレン化合物を用いれば、アレンとオレフィンとの間でカップリング反応が進行し、環状化合物の合成が可能であると考えた。実際に側鎖末端にオレフィン部位を有する1,2-プロパジエニルスルフィドを合成し、 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)$ の共存下光照射を行ったところ、 $\eta^3$ -アレン分子内カップリング反応、一酸化炭素の挿入が進行し、 $\eta^3$ -アリル単核鉄錯体が得られることを見いだした(式17)。(第2章第2節)



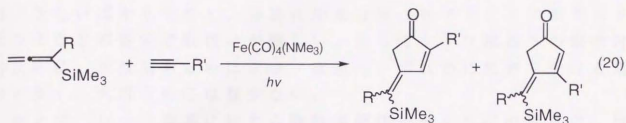
また同条件下、側鎖末端にアセチレン部位を有する1,2-プロパジエニルスルフィドは、アルキルチオ基を有する二環性ジエノンへ変換された(式18)。(第2章第3節)



特に5-ペンチニル-1,2-プロパジエニルスルフィドを用いた場合には、鉄が還元的脱離をする前の $\eta^3$ -アリル単核鉄錯体が単離され、その錯体は加熱することによって二環性ジエノンへ変換されることがわかった(式19)。この結果により、一酸化炭素の挿入を伴う、アレン-インカップリング反応における中間体が $\eta^3$ -アリル単核鉄錯体であることが初めて確かめられた。



また、上記の反応で用いた  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)$  は、インーアレンの分子内反応のみならず、分子間カップリング反応においても有効な試剤であることがわかった (式 20)。(第 2 章第 4 節)



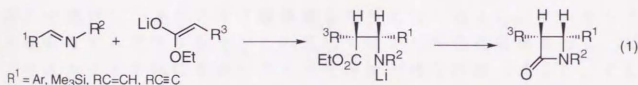
以下、本論においてこれらの内容の詳細を述べる。

# 第1章 BF<sub>3</sub>・OEt<sub>2</sub>を用いるビニルスルフィド類とN-フェニルシッフ塩基との[4+2]付加環化反応

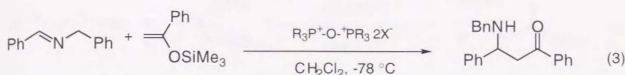
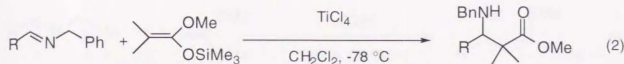
## 第1節 緒言

生理活性物質にはアミノ酸、アルカロイドなど、窒素原子を含む化合物が数多く存在する。実際にそのような含窒素化合物を合成する上で、シッフ塩基への求核付加反応は、アミノ基を有する炭素骨格を直接合成出来ることから、有力な手段の一つである。しかしながらシッフ塩基はその酸素類縁体であるアルデヒド類と比べ求電子性に乏しいばかりでなく、容易に加水分解されアミンとアルデヒドになるなど不安定で取扱いが難しい。従ってシッフ塩基への求核付加反応は、求核剤あるいはシッフ塩基のいずれかに制限を受ける場合が多く、汎用な反応は数少ない。

例えば、シッフ塩基に対する酢酸等価体の導入反応の開発は、付加体として、β-アミノ酸誘導体を与えることから、合成化学的に重要である。実際にエステル金属エノラートとシッフ塩基との付加反応を用いたβ-アミノ酸誘導体、さらにはβ-ラクタム生成反応が報告されている。<sup>17)</sup>しかしながら、α-位に水素を有するシッフ塩基は、金属エノラートによって容易にメタロエナミンとなり、付加反応が進行しない。従って、金属エノラートとの反応で用いることが可能なシッフ塩基は、活性なα-位水素持たないシッフ塩基に限られている(式1)。

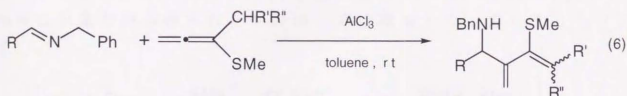
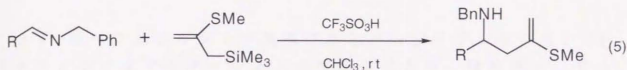
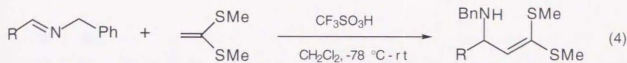


一方、酸条件下での反応例としては、四塩化チタンによって活性化されたシッフ塩基に対するケテンシリルアセタールの求核付加反応(式2)、<sup>18)</sup>あるいは、ホスホニウム塩を活性化剤として用いたシリルエノールエーテルの付加反応(式3)<sup>19)</sup>の2例が知られている。しかし、前者の反応の場合、末端二置換のケテンシリルアセタールを用いる例のみであり、後者は、ベンズアルデヒド類由来の芳香族シッフ塩基への付加反応が報告されているだけで、いずれも一般的な合成手法とはいえない。



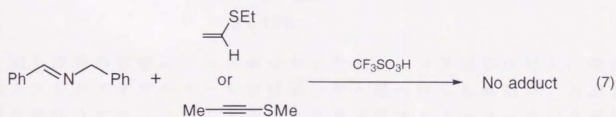
そこで筆者は、オレフィンにアルキルチオ基を導入した反応性の高いビニルスルフィド類を求核剤として用いれば、求電子性に乏しいシッフ塩基との間でも、容易に付加反応が進行するのではないかと考えた。さらに、ビニルスルフィド類を用いる付加反応は、反応生成物としてアルキルチオ基を有する生成物を与える。アルキルチオ基は、引続き他の官能基への変換が可能であるので、シッフ塩基とビニルスルフィド類との間での付加反応を開発できれば、合成化学上有用な中間体を合成できると考えられる。

上述した考えのもとに筆者は修士課程において、ベンジルアミンと種々のアルデヒドから合成されるシッフ塩基とビニルスルフィドとの反応を検討した。その結果、求核性の高いビニルスルフィド類を用いることによって、酸触媒存在下、シッフ塩基との間で種々の付加反応が進行することを見いだした。<sup>14)</sup>すなわちシッフ塩基と酢酸等価体であるケテンジチオアセタールとの反応では1,2-付加反応が進行し、 $\beta$ -アミノ酸誘導体を与えた(式4)。アルキルチオ基を有するアリルシランとの反応ではアリル化反応が進行し、ビニルスルフィド部位を持つアミノ化合物が得られた(式5)。そして1-アルキル-1,2-プロパジエニルスルフィドとの反応では、塩化アルミニウム存在下シッフ塩基をエノフィル、1,2-プロパジエニルスルフィドをエンとするエン反応が進行し、2-アルキルチオ-1,3-ジエン誘導体を得られた(式6)。これらの反応はいずれも芳香族アルデヒド由来のシッフ塩基のみならず、脂肪族アルデヒド由来のシッフ塩基を用いても進行し、広い一般性を示す。



R = Ph, Alkyl

しかしながら、同様に *N*-ベンジルシッフ塩基を用い、酸触媒存在下アルケニルスルフィドやアルキニルスルフィドとの反応を試みたが、付加体は得られず、シッフ塩基が回収された（式 7）。



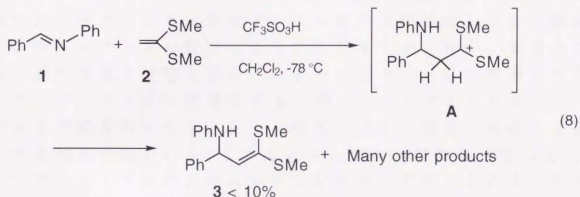
そこでベンジルアミン由来のシッフ塩基に代え、アニリン由来のシッフ塩基を用い、酸触媒存在下におけるビニルスルフィド類との反応を試みることにした。*N*-ベンジルシッフ塩基と比べ、*N*-フェニルシッフ塩基はフェニル基の求電子効果により、求核剤に対する反応性が向上していると考えられる。従って *N*-ベンジルシッフ塩基の場合には反応しなかったアルケニルスルフィドやアルキニルスルフィドとの間でも、付加反応が進行するものと予想した。



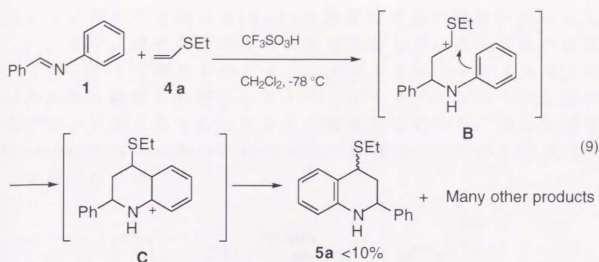
# 第1章

## 第2節 芳香族 *N*-フェニルシッフ塩基とビニルスルフィド類との[4+2]付加環化反応

まず、*N*-フェニルシッフ塩基であるベンジリデンアニリン (**1**) とケテンジチオアセタール **2** との反応を試みた。酸触媒としては、*N*-ベンジルシッフ塩基への付加反応において有効な触媒であったトリフルオロメタンスルホン酸を用いた。しかし、望みの1,2-付加体は少量ながら得られたものの、系は複雑となってしまった (式8)。

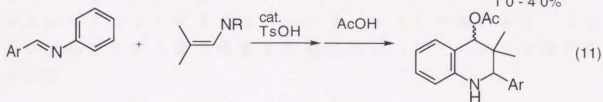
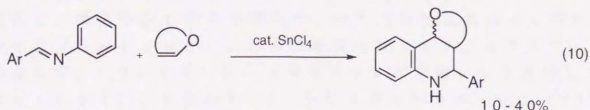


副生成物の単離同定は出来なかったが、シッフ塩基に対し、複数のケテンジチオアセタールが付加したと思われる生成物が、NMRより確認された。このことより、ケテンジチオアセタールの求核性が非常に高いために、シッフ塩基に対するケテンジチオアセタールの付加によって生じるカチオン中間体 **A** に、さらにケテンジチオアセタールが付加し、系が複雑となっていると考えた。そこでケテンジチオアセタール **2** に代え、アルキルチオ基を一つしか持たないエチルビニルスルフィド (**4 a**) を用い反応を試みた。その結果予想に反して1,2-付加体は全く得られず、シッフ塩基をジエン、ビニルスルフィド **4 a** をジエノフィルとする[4+2]付加環化反応が進行し、2-フェニル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン誘導体 **5 a** が低収率ながら得られた (式9)。<sup>20)</sup>



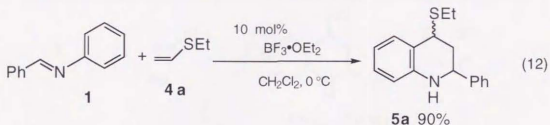
このトリフルオロメタンスルホン酸を反応促進剤とする付加環化反応では、ケテンジチオアセタールの場合と同様に、シッフ塩基へのビニルスルフィドの付加により生じたカチオン **B** が、窒素上のフェニル基へ求電子付加することによって環化し (**C**) 芳香化することによって、キノリン誘導体 **5a** が得られたと考えられる。

これまで式9のような、シッフ塩基の炭素-窒素二重結合と窒素上の芳香環の一部を1,3-ジエンとする[4+2]付加環化反応としては、ビニルエーテルあるいはエナミンをそれぞれジエノフィルとする反応が知られている(式10、11)。<sup>21,22)</sup>しかしビニルエーテルを用いる反応では一般に収率が悪く、一方エナミンの場合、末端二置換のエナミンのみしかジエノフィルとして用いることが出来ない。さらに両反応ともにベンズアルデヒド由来の芳香族N-フェニルシッフ塩基をジエンとする反応のみしか報告されておらず、いずれの反応もキノリン骨格の汎用な形成反応とは言えない。



そこでビニルエーテルやエナミンに代え、ビニルスルフィド類を

ジエノフィルとして用いる[4+2]付加環化反応の開発を試みることにした。まず、収率向上のために酸触媒ならびに反応条件の検討したところ、シッフ塩基 **1** をジエン、ビニルスルフィド **4 a** をジエノフィルとする場合、触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸のようなプロトン酸よりもむしろルイス酸が有効であり、特に触媒量の  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  を用いた場合に環化反応が好収率 (90%) で進行することを見いだした (式 12)。



そこでこの反応の一般性を検討するために、10 mol% の  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  存在下、シッフ塩基 **1** と種々のビニルスルフィドとの反応を試みた (表 1)。

ビニルスルフィド **4 a** の 1 位にトリメチルシリル基を導入したビニルスルフィド **4 b** をジエノフィルとして用いると、反応はほぼ定量的に進行した (Entry 2)。さらにビニルスルフィド **4 a** の場合には、環化体 **5 a** がジアステレオマー混合物として得られたのに対し、**4 b** の場合には 2 位のフェニル基と 4 位のトリメチルシリル基の相対立体配置がトランスであるジアステレオマー **5 b** のみが選択的に得られた。また、1 位にアルキル基を有するビニルスルフィド **4 c** の場合には、エン反応と [4+2] 付加環化反応が競争すると考えられるが、上記の条件下においては環化反応が高収率 (78%) で進行し、環化体 **5 c** のみが得られ、エン反応生成物は全く得られなかった (Entry 3)。さらに本反応はアルケニルスルフィドのみならず、1,2-プロパジエニルスルフィドを用いても進行した (Entry 4)。すなわち、1-トリメチルシリル-1,2-プロパジエニルスルフィド **4 d** をジエノフィルとして用いると、3 位にメチレン基を有する環化体 **5 d** が高収率かつジアステレオ選択的に得られた。

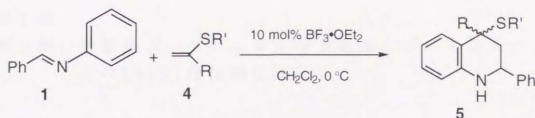


Table 1. The Reaction between Schiff's Base **1** and Vinyl Sulfides

Entry	Vinyl Sulfide	Product
1	 <b>4 a</b>	 <b>5a</b> 90% (1:1) <sup>a)</sup>
2	 <b>4 b</b>	 <b>5b</b> 96% <sup>b, c)</sup>
3	 <b>4 c</b>	 <b>5c</b> 78% (10:1) <sup>a, c)</sup>
4	 <b>4 d</b>	 <b>5d</b> 90% <sup>b, c)</sup>

a) Figures in the parenthesis are diastereomer ratios.

b) The other isomer was not detected.

c) Relative stereochemistry was determined by NOE spectrum, which is shown in Experimental section in details.

以上のように、ビニルスルフィド類をジエノフィル、芳香族 *N*-フェニル Schiff 塩基をジエンとする [4+2] 付加環化反応は、広範なビニルスルフィド類をジエノフィルとして利用できることが明らかになった。

## 第 1 章

### 第 3 節 脂肪族 *N*-フェニルシッフ塩基とビニルスルフィド類との [4+2] 付加環化反応

前節では、芳香族アルデヒド、すなわちベンズアルデヒド由来のシッフ塩基をジエンとする [4+2] 付加環化反応について述べた。次に脂肪族アルデヒド由来の *N*-フェニルシッフ塩基をジエンとする反応を検討することにした。すなわち、前述したようにビニルエーテルやエナミンと脂肪族アルデヒド由来の *N*-フェニルシッフ塩基との [4+2] 付加環化反応の報告例はないが、前説での検討の結果、ジエノフィルとして高い反応性を有することがわかったビニルスルフィド類を用いれば、脂肪族アルデヒド由来の *N*-フェニルシッフ塩基との間でも [4+2] 付加環化反応を行えるものと期待した。

まず芳香族 *N*-フェニルシッフ塩基の場合と同条件下、10 mol % の  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  を用い、イソブチリデンアニリン (6) とエチルビニルスルフィド (4a) との反応を試みた。しかし、環化体 7a は痕跡量でしか得られず、原料が回収された (表 2, Entry 1)。そこで、ルイス酸の量を 50 mol % に増やしたところ、収率は 20 % に増加したものの、等量まで増やすと、系は複雑となってしまった (Entry 2, 3)。そこで溶媒をアクセプター性の大きな塩化メチレンからドナー性の大きな溶媒であるジエチルエーテルへ代えたところ、収率は 60 % に向上した (Entry 4)。ここで副生成物としてアニリンの他に、イソブチルアルデヒドのトリマーが得られたことより、計量の際あるいは系中でシッフ塩基が加水分解されて生成したアルデヒドが、ルイス酸によって三量化したと考えられる。そこでシッフ塩基の加水分解を防ぐために、イソブチルアルデヒドとアニリンより硫酸マグネシウム存在下、系中でシッフ塩基 6 を調製し、これを単離せず引続きビニルスルフィド、ルイス酸を作用させたところ、収率は 72 % にまで向上した (Entry 5)。同条件下、非極性溶媒であるトルエンを溶媒として用いた結果、83 % という高収率で、[4+2] 付加環化生成物 7a が得られることを見出した (Entry 6)。

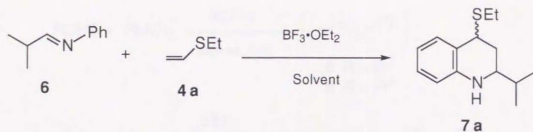


Table 2. Screening of Reaction Conditions

Entry	mol% of $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	Solvent	Yield/%
1	10	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	trace
2	50	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	20
3	100	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	complex mixture
4	100	$\text{Et}_2\text{O}$	60
5	100	$\text{Et}_2\text{O}$	72 <sup>a)</sup>
6	100	toluene	83 <sup>a)</sup>

a) The Schiff's base was prepared *in situ* from isobutyraldehyde and aniline in the presence of  $\text{MgSO}_4$ .

そこで同様な反応条件下、脂肪族 *N*- Schiff 塩基をジエンとする [4+2] 付加環化反応の一般性を検討した (表 3)。4a の 1 位にトリメチルシリル基を有する 1-シリルビニルスルフィド 4b を用いた場合には、高収率、かつ 2 位のアルキル基と 4 位のトリメチルシリル基の相対立体配置がトランスである環化体 7b がジアステレオ選択的に得られた (Entry 2)。さらに 2 級アルデヒド由来の Schiff 塩基 6 のみならず、1 級アルデヒド由来の Schiff 塩基 8 を用いても、良好な収率で環化反応は進行し、対応する 2-アルキル置換-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン誘導体 9a、b を与えることがわかった。



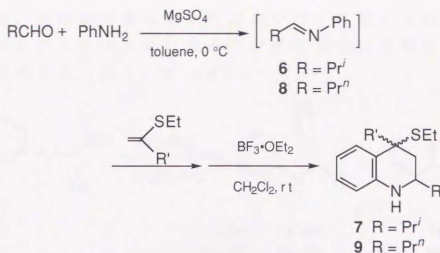
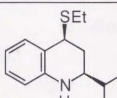
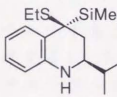
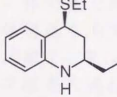
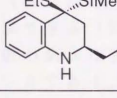


Table 3. The Reaction between Aliphatic Schiff's Bases and Vinyl Sulfides

Entry	R	R'	Product
1	Pr <sup>i</sup> ( <b>6</b> )	H ( <b>4a</b> )	 <b>7a</b> 83% (5:1) <sup>a, c</sup>
2	Pr <sup>i</sup> ( <b>6</b> )	SiMe <sub>3</sub> ( <b>4b</b> )	 <b>7b</b> 76% <sup>b, c</sup>
3	Pr <sup>n</sup> ( <b>8</b> )	H ( <b>4a</b> )	 <b>9a</b> 70% (5:1) <sup>a, d</sup>
4	Pr <sup>n</sup> ( <b>8</b> )	SiMe <sub>3</sub> ( <b>4b</b> )	 <b>9b</b> 79% <sup>b, d</sup>

a) Figures in the parenthesis are diastereomer ratios.

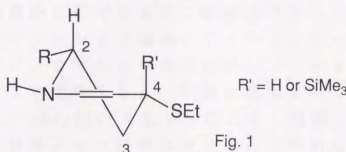
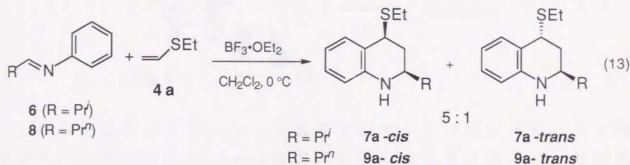
b) The other isomer was not detected.

c) Relative stereochemistry was determined by NOE spectrum, which is shown in Experimental section in details.

d) Relative stereochemistry was determined by the comparison of NMR spectra of **7** and **9**.

上表の脂肪族 Schiff 塩基 **6**、**8** とエチルビニルスルフィド (**4a**) との反応において、環化体として 2 位のアルキル基と 4 位のエチルチオ基がシスであるジアステレオマーが優先的に得られる (式 13)。

この結果は、生成物である環化体において、2位と4位の置換基が互いに擬エクアトリアル位になる方が熱力学的に有利であるということと説明できる（図1、 $R' = H$ ）。



この仮定に基づくと、4位にエチルチオ基より立体的に大きいと考えられるトリメチルシリル基を有する1-シリルビニルスルフィド **4 b** を用いた場合には、トリメチルシリル基と2位のアルキル基が擬エクアトリアル位になるシス体が優先的に得られると考えられる。しかし、実際には、逆の立体構造を有する環化体のみが選択的に得られる（Entry 2、4、図1、 $R' = \text{SiMe}_3$ ）。これらの選択性は、この環化反応が、シッフ塩基を最低非占軌道（LUMO）、ビニルスルフィドを最高占有軌道（HOMO）とする協奏的[4+2]付加環化反応であると考えたと理解できる（図2）。すなわち、硫黄とフェニル基のフロンティア軌道の副次相互作用から、2位のアルキル基と4位のエチルチオ基がシスであるジアステレオマーが優先的に得られ、ビニルスルフィドの1位にトリメチルシリル基を導入することで、この副次相互作用に立体的要因が加わり、ジアステレオマー比がさらに向上する、と説明できる。

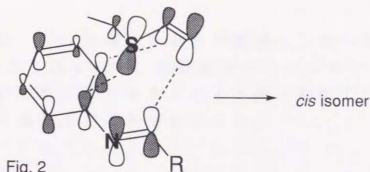
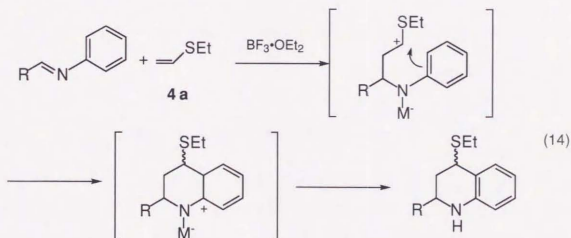


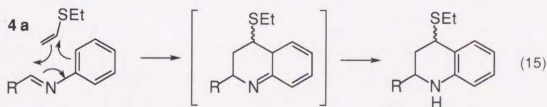
Fig. 2

しかし現在のところ、シッフ塩基をジエン、ビニルスルフィド類をジェノフィルとする[4+2]付加環化反応のメカニズムが、段階的反應であるか協奏的反應であるか、結論付けることはできない。すなわち、*N*-ベンジルシッフ塩基とビニルスルフィド類との付加反應の場合と同様に、まずシッフ塩基に対しビニルスルフィドが求核付加し、カチオン中間体を与え、引続き窒素上のフェニル基に対して、Friedel-Crafts型の求電子反應により閉環した後に、芳香化してテトラヒドロキノリン誘導体を与える段階的な機構(式14)であるのか、Diels-Alder 反應と同様に、シッフ塩基とビニルスルフィド類との間で、協奏的に[4+2]付加環化反應が進行した後、芳香化する機構(式15)であるのかを決定する直接的証拠がない。

• Stepwise mechanism



• Concerted mechanism



以上のように、シッフ塩基を系中で調製し、かつ等量の  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  を用いることによって、脂肪族 *N*-フェニルシッフ塩基をジエンとして用いても、ビニルスルフィド類との間で [4+2] 付加環化反応が収率良く進行することがわかった。



Table 1

Run	Yield (%)	1a	1b
1	10	55	65
2	13	65	75
3	24	75	85

# 第 1 章

## 第 4 節 *N*-フェニルシッフ塩基とアルキニルスルフィド類との [4+2] 付加環化反応ならびにキノロンアルカロイド合成への応用

前節までは、*N*-フェニルシッフ塩基とビニルスルフィド類との [4+2] 付加環化反応について述べてきたが、次に、ビニルスルフィド類に代え、アルキニルスルフィドをジエノフィルとする反応を試みた。

すなわち、30 mol % の  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  存在下、ベンジリデンアニリン (1) と 1-メチルチオ-1-プロピン (10a) との反応を行った (表 4、Entry 1)。

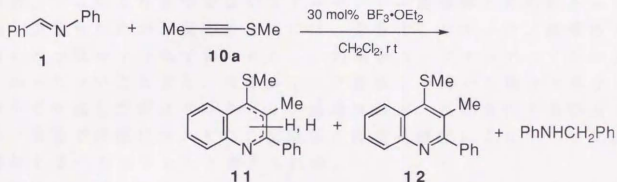


Table 4.

Entry	Equivalent of 1 against 10a	11	12 / %
1	1.0	35	25
2 <sup>a)</sup>	1.3	45	32
3 <sup>a)</sup>	2.0	33	40

a) Yields are based on alkynyl sulfide 10a.

その結果、予想される付加環化体であるジヒドロキノリン誘導体 11 が主生成物として得られたが、それとともに、12 が芳香化したキノリン誘導体 12 が得られた。TLC により、反応停止する前に系中で 12 が生成していることが確認されたこと、さらにシッフ塩基 1 の還元体である *N*-ベンジリアニリンが生成していること、11 を空气中に放置しても容易には 12 へ酸化されないことより、付加環化反応によって生成したジヒドロキノリン誘導体 11 が、反応条件下シッフ塩基により酸化され芳香化し、キノリン誘導体 12 が得られたと考えられる。そこでシッフ塩基が酸化剤として消費さ

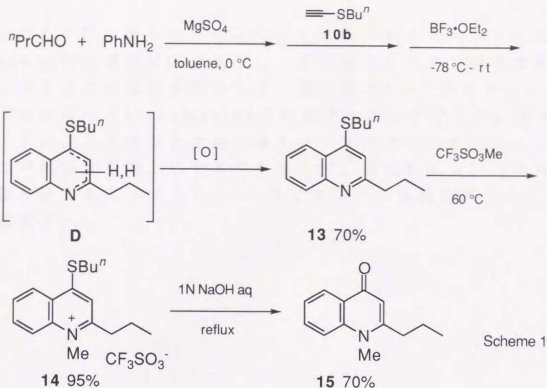
れることを考慮し、アルキニルスルフィド **10 a** をシッフ塩基に対し、1.3倍モル量用い反応を試みたところ、環化反応の収率は、**11** と **12** を合わせて、77%に向上した (Entry 2)。しかしながらシッフ塩基を2倍モル量に増やしたが、それ以上の収率の向上は見られなかった (Entry 3)。

以上のように、アルキニルスルフィドをジエノフィルとして用いても、良好な収率で[4+2]付加環化反応が進行することがわかったので、この反応を利用して、4-キノロンアルカロイドである leptomerine **15**<sup>23)</sup> の合成を試みることにした (スキーム1)。

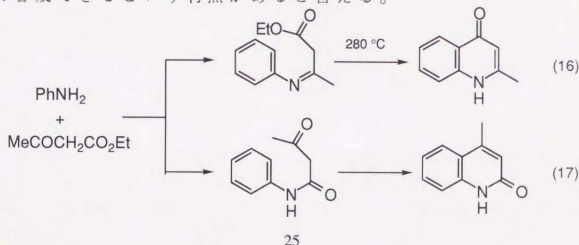
まず第3節で述べたように、硫酸マグネシウム存在下、ブチルアルデヒドとアニリンからシッフ塩基を調製し、引続きブチルエチニルスルフィド (**10 b**)、等モル量の  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  を添加した。その結果、TLCより系中ではジヒドロキノリン誘導体と思われるスポットが見られたが、反応停止後には、芳香化したキノリン誘導体 **13** のみが収率70%で得られた。この場合 *N*-ブチルアニリンが全く得られないことより、芳香族シッフ塩基 **1** を用いた場合と異なり、系中で生成したジヒドロキノリン誘導体 **D** が、反応条件下脂肪族シッフ塩基では酸化されずに、反応停止後空気酸化によりキノリン誘導体 **13** へ変換されたと考えられる。

次に、メチルトリフルオロメタンスルホナートによりメチル化を行ったところ、<sup>24)</sup>窒素がメチル化されたアンモニウム塩 **14** がほぼ定量的に得られた。引続き、塩基性条件下で加水分解を行うことによって、<sup>25)</sup>3段階で2-アルキル置換-4-キノロンアルカロイドである leptomerine **15** を合成することができた。

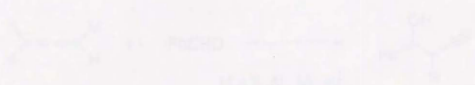




アルデヒドを選ぶことによって、種々のキノロン誘導体<sup>26)</sup>の合成が可能である上記の合成法は、汎用かつ簡便な2-アルキル置換-4-キノロンの合成法であると考えられる。これまで知られている最も一般的な4-キノロン合成法は、 $\beta$ -ケトエステルとアニリンよりイミンを合成し、引続き加熱することにより芳香環への求電子付加を行い、閉環する方法である(式16)。<sup>27)</sup>この手法の場合、まずケトン部分ではなくエステルとアニリンが反応しアミドが生成した後、環化反応が起こり2-キノロンを与える副反応がある(式17)、また閉環反応に200°C以上の高温が必要であるなどの欠点がある。それに対し、アルキニルスルフィドを用いる本反応は、4-キノロンを位置選択的に、かつ比較的穏やかな反応条件下で合成できるという利点があると言える。



以上のように、アルキニルスルフィドをジエノフィルとして用いても[4+2]付加環化反応が進行し、高収率でキノリン誘導体が得られた。さらにこの反応を利用して、短行程で2-アルキル-4-キノロンアルカロイドleptomerineを合成することができた。序章で述べたように、アルキルチオ基の導入は、アセチレンのジエノフィルとしての反応性を向上させるのみならず、環化体にビニルスルフィド部位を与えることにより、4-キノロンへの変換を容易にしていると言える。



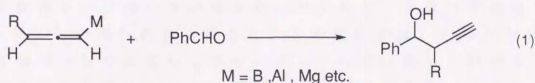
## 第2章 鉄カルボニル錯体を用いるカルボニル化を伴う

### 分子内および分子間アレン-インカップリング反応

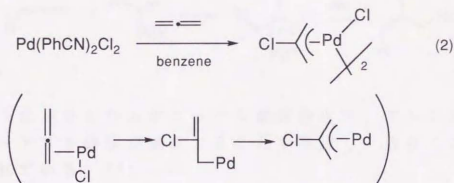
#### 第1節 緒言

2つの二重結合が連続した構造を持つアレン化合物は、両端炭素原子が $sp^2$ 混成軌道を有するのに対し、中央炭素原子は $sp$ 混成軌道を有することから、オレフィンやアセチレンにはないアレン化合物に特有な反応性が期待でき、合成化学上有用な3炭素合成素子になり得ると考えられる。

実際にアレン化合物に典型金属を導入した1,2-プロパジエニルメタルは、カルボニル化合物に対するプロパルギル化剤として古くから用いられている(式1)。<sup>28)</sup>

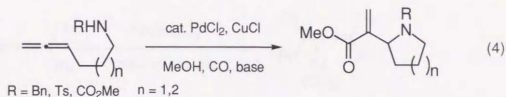
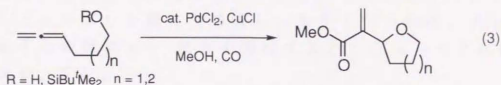


一方、遷移金属との反応においては、1972年にアレンとパラジウム、ニッケルや白金との $\pi$ -錯体が単離されて以来、勢力的に研究が行われている。<sup>29)</sup>アレン化合物の特徴としては、 $\pi$ -アリル錯体を形成し易いことが挙げられる。例えば、2価のパラジウム錯体のベンゼン溶液に、アレンガスを吹き込むだけで、アレンに対レクロロパラジウム化が進行し、 $\pi$ -アリル錯体の2量体が得られる(式2)。<sup>30)</sup>

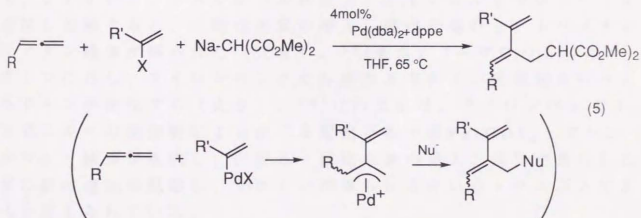


この反応を合成的に利用した例としては、側鎖にヒドロキシル基やアミノ基を有するアレン化合物に触媒量の塩化パラジウムを作用させると、分子内でオキソパラジウム化やアミノパラジウム化が進

行し、環状エーテルや環状アミンが得られる反応が報告されている（式 3、4）。<sup>31,32)</sup>



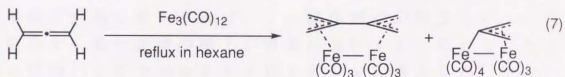
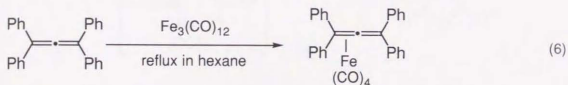
また、アレン、ハロゲン化ビニル、マロン酸ジエステルのナトリウム塩存在下、0 価パラジウムを作用すると、3 成分が連結した 1,3-ジエンが得られる（式 5）。この反応では、ハロゲン化ビニルと 0 価パラジウムよりビニルパラジウムが生成し、引続きアレンが挿入することによって  $\pi$ -アリル錯体が生成する。さらにその錯体に対し活性メチレン化合物が求核付加することによって、1,3-ジエンが生成していると考えられる。<sup>33)</sup>



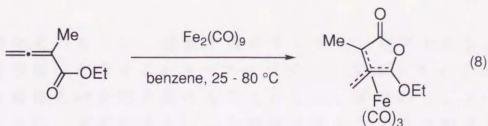
このようにパラジウムやニッケル錯体存在下、アレン化合物から容易に  $\pi$ -アリル錯体が生成することを利用し、数多くの合成反応が報告されている。<sup>34)</sup>

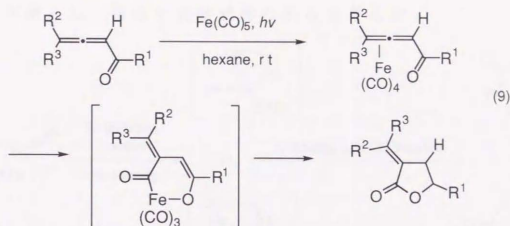
一方、パラジウムやニッケルと同様に、 $\pi$ -アリル錯体を形成する鉄もアレン化合物と反応することが期待される。実際に、1966 年に、中村によって鉄カルボニル錯体とアレン化合物との反応が報告されている。<sup>16)</sup>すなわち、4 置換アレンとの反応では  $\pi$ -錯

体が生成するのに対し、無置換アレンとの反応では、2分子のアレンがそれぞれの中央炭素原子で結合し、 $\pi$ -アリル錯体を形成した2核錯体と、架橋型2核錯体が得られる。後者の錯体は、1つの鉄がアレンと $\pi$ -アリル錯体を形成し、もう1つの鉄は、アレンの中央炭素原子との間で $\sigma$ -結合を形成するというユニークな構造を持つ(式6、7)。

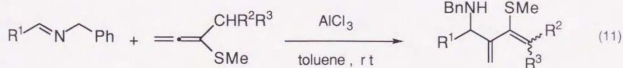
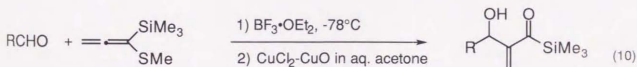


その後、アレンと鉄カルボニルとの反応を用いる合成反応への展開は見られなかったが、最近、電子求引性基を導入したアレン化合物が、単純アレンにはない反応性を示すことが報告された。すなわち、ジアイロンノナカルボニル存在下、アレンカルボキシラートを添加し加熱すると、一酸化炭素の挿入、環化が進行し、トリメチレンメタン錯体が得られた(式8)。<sup>35)</sup> また1,2-プロパジエニルケトンに対し、アイロンペンタカルボニル存在下、光照射を行うとラクトンが生成する(式9)。<sup>36)</sup> この反応は、アイロンペンタカルボニルへの光照射により生じる配位不飽和種 $\text{Fe}(\text{CO})_4$ とアレンから $\pi$ -錯体が生成し、引続き一酸化炭素の挿入、環化が進行した後に鉄が還元脱離し、ラクトンが得られるというメカニズムであると考えられている。





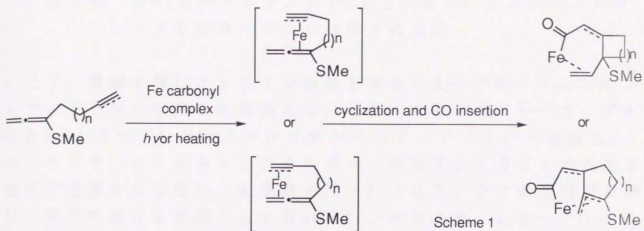
筆者は、 $\pi$ -アクセプター性の大きな一酸化炭素を配位子に持つ鉄カルボニル錯体とアレンとの $\pi$ -錯体形成反応において、アレンへ電子供与性基を導入すれば、 $\pi$ -錯体形成が加速され、引続き不飽和結合や一酸化炭素の挿入が容易に進行すると考えた。そこで電子供与性基としてアルキルチオ基をアレンに導入した1,2-プロパジエニルスルフィドを用い、鉄カルボニル錯体との反応を試みることにした。アレンにアルキルチオ基を導入すると、硫黄からの電子の流れ込みにより、隣接多重結合の電子密度が上昇する。この特性は、ルイス酸存在下、カルボニル化合物やシッフ塩基との反応において、1,2-プロパジエニルスルフィドが高い求核性を示すことから明らかとなっている（式10、11）。<sup>37)</sup>



以上の考えのもとに、側鎖末端にオレフィンやアセチレンなどの不飽和結合部位を有する1,2-プロパジエニルスルフィドと、鉄カルボニル錯体との反応を試みることにした。すなわち、スキーム1に示すように、まず鉄カルボニル錯体とアレンの2つの2重結合のうち的一方と、側鎖末端の不飽和結合部位とそれぞれ $\pi$ -錯体を形成し、引続きカップリング反応が進行することにより閉環し、一酸



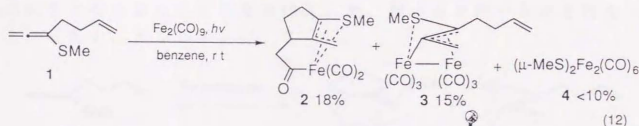
化炭素が挿入し、環化生成物が得られると考えた。



## 第2章

### 第2節 1-( $\omega$ -アルケニル)-1,2-プロパジエニルスルフィドと鉄カルボニル錯体との反応

まず、側鎖末端にオレフィン部位を持つ1,2-プロパジエニルスルフィドを用い反応を試みることにした。すなわち、1-(3-ブテニル)-1,2-プロパジエニルメチルスルフィド(1)を合成し、ベンゼン中、ジアイロンノナカルボニル存在下、100wの高圧水銀灯を光源として用い、光照射を行った(以下、全ての光照射実験は、高圧水銀灯を光源として用いた)。その結果、1,2-プロパジエニルスルフィド1は消失し、環化反応が進行した後、一酸化炭素が挿入した $\pi$ -アリル鉄単核錯体2が収率18%で得られ、その構造はX線結晶解析によって確かめた(図1)。アレン部分はアリルリガンドとして鉄に配位し、また硫黄も鉄に配位していることがわかった。しかし、上述(式7)したような架橋型2核錯体3<sup>38)</sup>と、1,2-プロパジエニルスルフィドの炭素-硫黄結合が開裂し、その結果生じたメチルチオ基が鉄カルボニル錯体によって捕捉された錯体4<sup>39)</sup>が副生した(式12)。



ORTEP Drawing of 2

M.F. =  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{FeO}_3\text{S}$

M.W. = 280.12

monoclinic

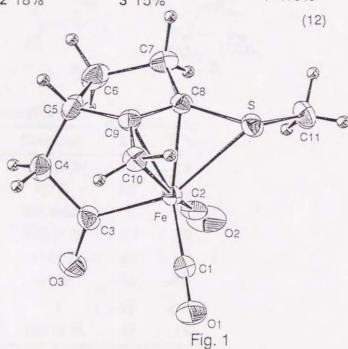
$a = 7.93(1)$ ,  $b = 11.039(4)$ ,  $c = 13.622(3)$  (Å),

$V = 1179(1)$  (Å<sup>3</sup>),  $\beta = 98.40(4)^\circ$

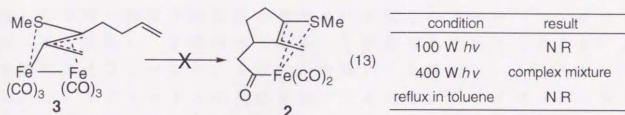
space group  $P2_1/n$

$D_c = 1.577$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 14.34$  cm<sup>-1</sup>

$R = 0.036$ ,  $R_w = 0.040$



錯体 **2** は、錯体 **3** が環化することによって生成しているのではないかと考え、錯体 **3** の錯体 **2** への変換を試みた (式 13)。しかしながら、単離した錯体 **3** に対し、反応条件と同じ 100 W 光照射を行ったが反応は全く進行せず、より強い 400 W の光源を用い、光照射を行った場合には、錯体 **3** は消失するが系が複雑となり錯体 **2** の生成は認められなかった。またトルエン中加熱還流を行ったが、錯体 **2** は得られず、錯体 **3** が回収された。



この結果により、錯体 **2**、**3** にはそれぞれ別の生成経路があることがわかった。アリル型二核錯体 **3** が環化がしなかったことから、錯体 **2** は、ジアイロンノナカルボニルへの光照射によって生じる、単核の配位不飽和種と、1,2-プロバジエニルスルフィド **1** との反応によって生成していると考えられる。そこで、錯体 **2** の収率の向上を目指し、ジアイロンノナカルボニルから単核の配位不飽和種を生成させる方法として、光に代え、熱、超音波を用い反応を行なった。(表 1、Entry 2、3)。

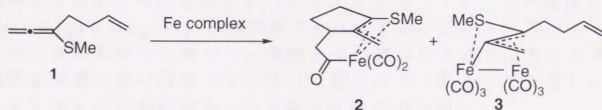
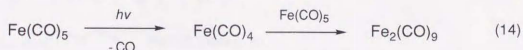


Table 1. Screening of Iron Carbonyl Complex

Entry	Fe complex	Condition	<b>2</b>	<b>3</b> / %
1	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	100 W $h\nu$	18	15
2		80°C	23	15
3		ultra sound	0	42
4		400 W $h\nu$	21	10
5	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	150°C	10	0
6		80 °C	<10	<10
7	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{THF})^{(41)}$	rt	<10	<10
8	$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)^{(42)}$	100 W $h\nu$	40	15

その結果、ジアイロンノナカルボニル存在下、1,2-プロパジエニルスルフィド **1** をベンゼン中還流した場合には、光照射の場合とほとんど変わらない結果を与え (Entry 2)、超音波を用いた場合には、目的の環化体 **2** は得られず、複核錯体 **3** のみが選択的に得られた (Entry 3)。そこで次に鉄カルボニル錯体として、アイロンペンタカルボニルを用い反応を試みた。光照射の場合、生成した単核の配位不飽和種が速やかに未反応のアイロンペンタカルボニルと反応し、2核錯体となることが知られており (式 14)、実際にアイロンペンタカルボニルを用い、光照射下 1,2-プロパジエニルスルフィド **1** との反応を試みたところ、ジアイロンノナカルボニルを用いた場合とほぼ同じ結果を与えた (Entry 4)。

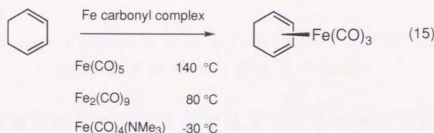


加熱により配位不飽和種を生成させた場合には、錯体 **2** のみが選択的に得られたが、転化率が低く、1,2-プロパジエニルスルフィド **1** が回収された (Entry 5)。

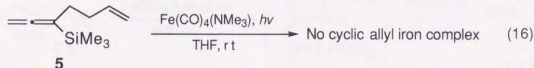
そこで次に、比較的穏やかな条件で 1,3-ジエンとの間で収率良く  $\eta^4$ -ジエン錯体を形成することが知られている鉄カルボニル錯体類を用い、反応を試みた (Entry 6-8)。その結果、 $\text{Fe(CO)}_4(\text{NMe}_3)$  用い、光照射下 1,2-プロパジエニルスルフィド **1** との反応を行った場合に、錯体 **3** の生成は抑えられなかったが、錯体 **2** が最も良い収率 (40%) で得られた (Entry 8)。

アレン-エン分子内カップリング反応において、

$\text{Fe(CO)}_4(\text{NMe}_3)$  が良好な結果を与えた理由としては以下の点が考えられる。下記した式 15 の  $\eta^4$ -ジエン鉄錯体形成の反応条件を比較するとわかるように、脱離し易いトリメチルアミン配位子を有する  $\text{Fe(CO)}_4(\text{NMe}_3)$  は、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 、 $\text{Fe(CO)}_5$  と比べ、低温で配位不飽和種を生成させることができる。<sup>42)</sup> 従って、低温で速やかに電子豊富なアレンと  $\pi$ -錯体を生成し、アレンのポリマー化などの副反応が進行することなく、引き続き光照射によりオレフィン部分とのカップリング反応が進行し、環化錯体を得られたと考えられる。



次にこの反応において、アルキルチオ基の存在が必須であるかを確かめるために、アレン **1** のケイ素類縁体である1,2-プロパジエニルシラン **5** を用い同条件下反応を行った。しかし、環状錯体を含め、環化した化合物は得られなかった(式16)。この結果は、上記の $\pi$ -錯体から、アレンがアリル錯体になることにより、環化反応が進行する段階において、アルキルチオ基の持つ大きな電子供与能が寄与していると考えられる。



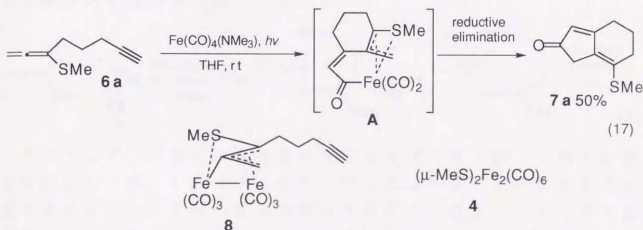
以上のように、側鎖にオレフィン部位を有する1,2-プロパジエニルスルフィド **1** に対し、 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)$  存在下光照射を行うと、アルキルチオ基の電子供与効果により、 $\pi$ -錯体形成が促進され、引続き分子内におけるアレンとオレフィン部位のカップリング反応、ならびに一酸化炭素の挿入反応が進行し、硫黄原子が鉄に配位した環状アリル鉄単核錯体 **2** が得られることを見いだした。



## 第2章

### 第3節 1-( $\omega$ -アルキニル)-1,2-プロパジエニルスルフィドと鉄カルボニル錯体との反応

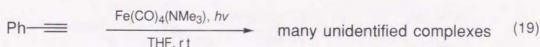
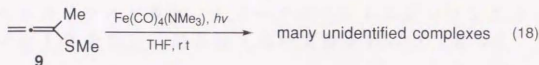
次に、側鎖末端にオレフィンではなく、アセチレン部位を有する1,2-プロパジエニルスルフィドを用い検討を行なった。まず4-ベンチニル基を導入した、メチル1,2-プロパジエニルスルフィド **6a** を合成し、 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)$  共存下光照射を行なった。その結果、オレフィン部位を有する1,2-プロパジエニルスルフィド **1** を用いた場合に得られたような環状 $\pi$ -アリル鉄錯体 **A** は得られず、**A** から鉄が還元的脱離したと考えられる2環性のジエノン **7a** が収率50%で得られた(式17)。



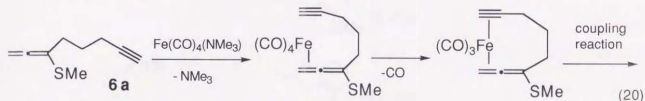
これまで上記のような、一酸化炭素の挿入を伴う分子内アレーン-インカップリング反応の報告例がないこと、さらに1,2-プロパジエニルスルフィドが一挙にアルキルチオ基を有する2環性のジエノンへ変換できるという合成化学的興味から、以下本反応の収率の向上ならびに一般性の検討を試みた。

上記の反応における副生成物として、1,2-プロパジエニルスルフィド **1** を用いた場合と同様に、架橋型2核錯体 **8** と  $(\mu\text{-MeS})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  **4** がそれぞれ若干量得られたが、それら以外は多量の錯体の混合物であり、単離同定することは出来なかった。そこでその多量の錯体が生成する理由を確かめるために、1,2-プロパジエニルスルフィド **9**、フェニルアセチレンそれぞれに対し  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)$  共存下光照射を行なったところ、いずれも多量の錯体を含む多くの生成物を与えた(式18、19)。





この結果より、アレンとアセチレンが分子内でカップリングせず、アレンあるいはアセチレン部分のみが  $\text{Fe(CO)}_4\text{(NMe}_3\text{)}$  と反応し、多種の副生成物を与えていると考えられる。従って、本反応の収率を上げるには、生成した配位不飽和種と1,2-プロパジエニルスフィドとの間で速やかに  $\pi$ -錯体を生成させ、さらに側鎖のアセチレン部位との分子内  $\pi$ -結合を生じ、続いてカップリング反応を進行させねばならない(式20)。



そこでまず、硫黄上の置換基の反応に及ぼす電子的、立体的影響を検討した(表2)。メチルチオ、フェニルチオ、*t*-ブチルチオ基を有するアレンを用い反応を試みたところ(表2)、フェニル基と比べ、電子供与能の大きいメチルチオ基を有するアレン **6 a** が、より短時間の光照射で、かつより高い収率で2環性ジエノン **7 a** を与えた。硫黄上に嵩高い置換基があれば、その立体効果でアセチレン部位を有する側鎖がアレン側に向くことによって、 $\pi$ -錯体が速やかに生成し、カップリング反応の収率が向上すると考え、*t*-ブチルチオ基を導入したが、反応が遅くなり、収率は低下した。

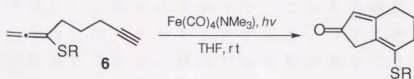


Table 2.

SR	Time/h	Yield/%
SMe ( <b>7 a</b> )	0.5	50
SPh	1.0	36
SBu <sup>t</sup>	2.0	27

次にアルキルチオ基の存在が反応に必須であるかどうかを確かめるために、アレン化合物として、同じ側鎖を有する、1,2-プロパ

ジエニルスルフィド **6 b**、1,2-プロパジエニルシラン **1 1**、プロパジエン **1 3** を用い、同条件下比較実験を試みた (表 3)。

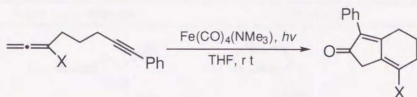


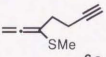
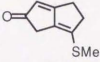
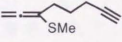

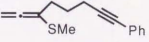

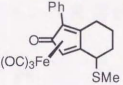
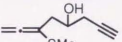
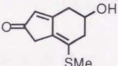
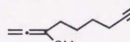


Table 3.

X	Time / h	Products
SMe ( <b>6b</b> )	3	<b>7b</b> 30% <b>10b</b> 19%
SiMe <sub>3</sub> ( <b>11</b> )	5	<b>12</b> 35%
H ( <b>13</b> )	1	<b>14</b> <10%

まず、1,2-プロパジエニルスルフィド **6 b** の場合は、2 環性ジエノン **7 b** が主生成物で得られたが、(シクロペンタジエノン) 鉄錯体 **1 0 b** (生成機構についての考察は後述する。) も収率 19% で得られ、合わせて収率 49% で環化反応が進行した。また、アルキルチオ基と同様にアレンの電子密度を上げることが知られているシリル基を導入した 1,2-プロパジエニルシラン **1 1** を用いたところ、<sup>43)</sup> 2 環性ジエノン **1 2** が 1,2-プロパジエニルスルフィド **6 b** を用いた場合とほぼ同じ収率で得られたが、(シクロペンタジエノン) 鉄錯体は全く得られなかった。一方、ヘテロ置換基を持たないアレン **1 3** を用いた場合には、系が複雑となり、環化体 **1 4** はほとんど得られなかった。これらの結果より、環化反応が進行するためには、アルキルチオ基、トリアルキルシリル基などの電子供与性基をアレンに導入する必要があることがわかった。

これまでの結果をもとに、光照射下、 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)$  を用いる側鎖末端にアセチレン部位を有する種々のメチル 1,2-プロパジエニルスルフィドの 2 環性ジエノンへの変換反応の一般性について検討を行なった (表 4)。

Table 4. Conversion of 1-( $\omega$ -Alkynyl)-1,2-propadienyl Sulfides to Dienones

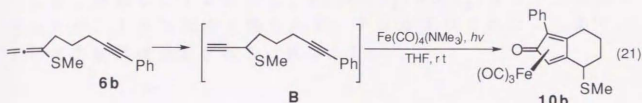
Entry	Allenes	Products
1	 <b>6 c</b>	 <b>7c</b> 60%
2	 <b>6 a</b>	 <b>7a</b> 50%
3	 <b>6 b</b>	 <b>7b</b> 30%  <b>10b</b> 19%
4	 <b>6 d</b>	 <b>7d</b> 45%
5	 <b>6 e</b>	 <b>7e</b> 15%  <b>10e</b> 32%

その結果、側鎖のメチレン鎖の長さを代えるだけで、ビシクロ [n.3.0] 骨格 (n=3-5) を有するジエノン合成できることがわかった (Entry 1, 2, 5)。

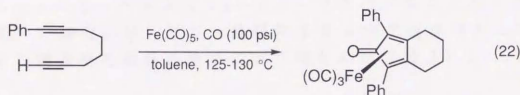
側鎖末端のアセチレン上に置換基を有する1,2-プロパジエニルスルフィド **6 b** も同条件下環化し、2環性ジエノン **7 b** ならびに (シクロペンタジエノン) 鉄錯体 **10 b** が得られた (Entry 3)。**10 b** の推定生成機構として、以下の3つが考えられる。

1) 1,2-プロパジエニルスルフィド **6 b** がプロパルギルスルフィド **B** に異性化した後に、反応条件下、分子内ジインカップリング反

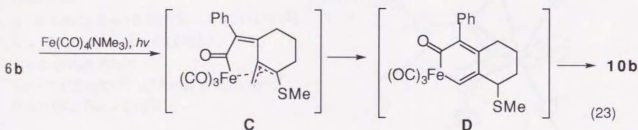
応が進行するメカニズムが考えられる (式 2 1)。



しかし、既に報告されているアイロンペンタカルボニルを用いる分子内ジインカップリング反応条件が、一酸化炭素圧下、24時間加熱 (130°C) (式 2 2) であること、<sup>44)</sup>さらに一酸化炭素圧下ではなく、窒素雰囲気下、同様な実験を行った場合には、一酸化炭素の挿入が進行せず、シクロプタジエン錯体が単離されるという報告<sup>45)</sup>もあることから、本反応条件下 (室温かつアルゴン雰囲気下5時間光照射) で、分子内ジインカップリング反応が進行するとは考えにくい。

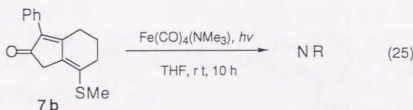


次に、2) アレンとアセチレンとの間で、カップリング反応により生成する  $\pi$ -アリル錯体 **C** において異性化が進行し、**D** となることによって、**10b** が得られる機構が考えられる (式 2 3)。



最後に、3) 2環性ジエノン **7b** が反応条件下、シクロペンタジエノン **E** へ異性化し、**E** が系中に過剰に存在する鉄カルボニル錯体により捕捉される機構も考えられる (式 2 4)。

しかし単離した **7 b** に対し、 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)$  存在下光照射を行ったが、**10 b** は全く得られず、**7 b** が回収されたことより、この反応機構は否定される (式 25)。



現在のところ、錯体 **10 b** の詳細な生成機構は不明だが、上記の実験事実より、2) で述べた機構で進行している可能性が高い。

また、側鎖上にヒドロキシル基を持つ1,2-プロパジエニルスルフィド **6 d** も、ヒドロキシル基を保護することなく環化反応が進行し、対応するジエノン **7 d** が得られた (Entry 4)。

さらに1-(5-ヘキシニル)-1,2-プロパジエニルスルフィド **6 e** を用いた場合には、アリル鉄錯体 **10 e** が主生成物として得られ、その構造をX線結晶解析により確かめた (図2)。

#### ORTEP Drawing of **10e**

M.F. =  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{FeO}_3\text{S}$

M.W. = 306.16

monoclinic

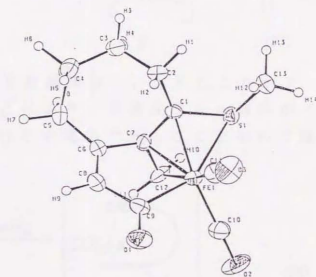
$a = 8.108(3)$ ,  $b = 19.507(3)$ ,  $c = 8.606(2)$  (Å),

$V = 1342(5)$  (Å<sup>3</sup>),  $\beta = 99.63(4)^\circ$

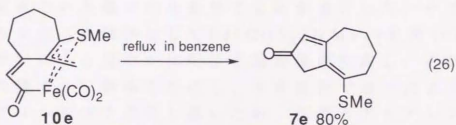
space group  $P2_1/a$

$D_c = 1.515$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 12.67$  cm<sup>-1</sup>

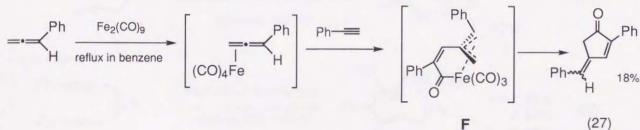
$R = 0.053$ ,  $R_w = 0.056$



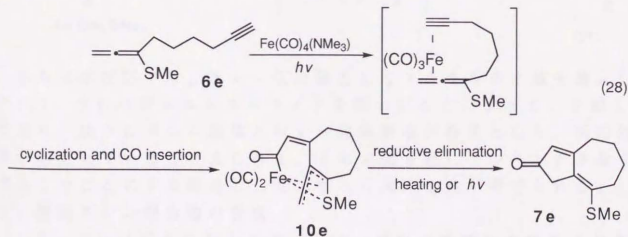
である可能性が高い。そこで **10 e** の 2 環性ジエノン **7 e** への変換を検討したところ、**10 e** をベンゼン中還流することにより、鉄が還元的脱離し、高収率で **7 e** が得られることを見いだした (式 26)。



Aumann<sup>46)</sup>によって、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ を用いる一酸化炭素の挿入を伴う分子間アレン-インカップリング反応が報告されており、その反応の中間体として、単核鉄アリル錯体 **F** が提案されている (式 27)。



今回、単核鉄アリル錯体 **10 e** を単離同定し、さらにこれが **7 e** へ変換されることを確かめることにより、単核鉄アリル錯体がイン-アレンカップリング反応における中間体であることを初めて確認した (式 28)。

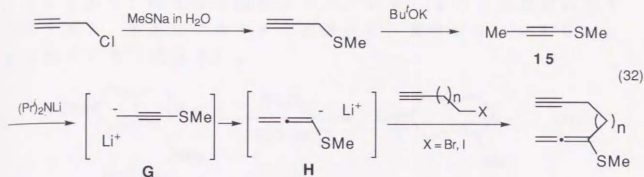


これまで、鉄カルボニル錯体を用いる、一酸化炭素の挿入を伴う



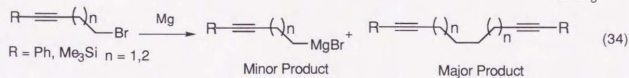
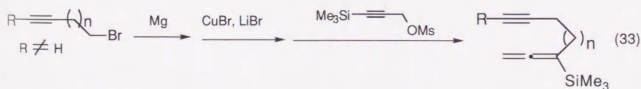
43

イドを作用させるだけで合成できる（式 3 2）。



この反応において、最初に生成するアニオン **G** が転位により、アルキルチオ基の  $\alpha$  位に移ることにより、より安定なアニオン **H** が生じ、その結果プロパルギル化生成物を伴うことなく、アレンのみが選択的に得られる。

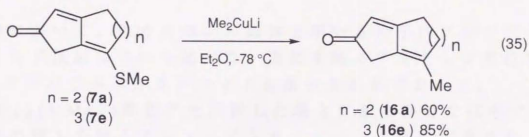
一方表 3 に示したように、1,2-プロパジエニルシランを用いても、収率は若干低いが環化反応は進行する。しかし側鎖にアセチレン部位を有する 1,2-プロパジエニルシランは、その原料合成に難がある。すなわち下記したように、<sup>4,3)</sup> 1,2-プロパジエニルシランを合成するためには、Grignard 試薬を調製する必要があるため、末端アセチレンを有するアルキルハライドを用いることが出来ない（式 3 3）。しかもアセチレン部位を有する Grignard 試薬の調製は難しく、一般に Wurtz 型カップリング体が主生成物となる（式 3 4）。



## 2) 生成物の有用性

序章でも述べたように、アルキルチオ基を用いる利点は目的の反応の進行を促進するのみならず、生成物にアルキルチオ基が導入されることになり、それを利用し様々な変換反応が可能な点で合成的価値が大きい。本反応においても、1,2-プロパジエニルスルフィ

ドを用いることによって、生成物にビニルスルフィド部位が導入されることから、例えば2環性ジエノン **7 a**、**e** に、有機銅試剤を作用すると、容易にアルキル化が進行し、置換ジエノン **16 a**、**e** が得られる（式35）。



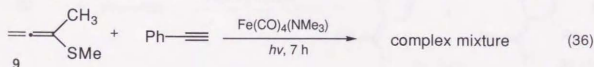
以上のように、 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)$ を用いる、一酸化炭素の挿入を伴う分子内アレンーインカップリング反応において、アレンにアルキルチオ基を導入することによって、反応が促進されるのみならず、原料の合成が容易になり、かつ生成物の合成的価値が高まったと言える。

## 第 2 章

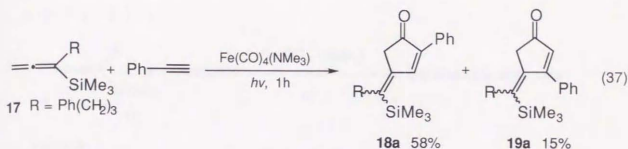
### 第 4 節 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)$ を用いるカルボニル化を伴う 分子間アレン-インカップリング反応

前節において、鉄カルボニル錯体を用いる分子内アレン-インカップリング反応について述べた。側鎖末端にアセチレン部位を持つ 1,2-プロパジエニルスルフィドを用いる反応において、 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)$  存在下光照射した場合に最も良好な収率で一酸化炭素の挿入を伴うアレン-インカップリング反応が進行し、2 環性のジエノンが得られた。そこでこの条件を用いれば、分子間アレン-インカップリング反応も収率良く進行し得ると考え、検討を行った。

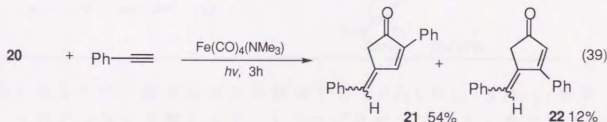
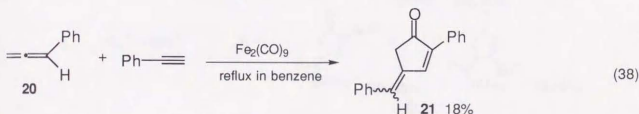
まず、 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)$  存在下、1,2-プロパジエニルスルフィド **9** とフェニルアセチレンとの混合溶液に光照射を行った (式 36)。その結果 **9** は消失したものの、系が複雑となり環化体は得られなかった。分子間反応の場合は、1,2-プロパジエニルスルフィドの反応性が高すぎるため、アセチレンとのカップリング反応に優先して、1,2-プロパジエニルスルフィド同志でのカップリング反応やポリマー化などが進行したと考えられる。



そこで 1,2-プロパジエニルスルフィドに代え、1,2-プロパジエニルシラン **17** を使い、同条件下フェニルアセチレンとの反応を試みた (式 37)。その結果、1 時間の光照射により **17** は消費され、予想通り分子間でも一酸化炭素の挿入を伴うアレン-インカップリング反応が進行し、反応におけるアセチレンの配向による位置異性体合わせて、73% の収率でメチレンシクロペンテノン **18 a**、**19 a** が得られた。



前述したように既に Aumann らは、<sup>46)</sup> Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> を用いる 1-フェニル-1,2-プロパジエン **20** とフェニルアセチレンとの一酸化炭素の挿入を伴うカップリング反応を報告している (式 38)。そこで、同じ基質の組み合わせで、Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> に代えて Fe(CO)<sub>4</sub>(NMe<sub>3</sub>) を使い、光照射を行なったところ、環化体 **21**、**22** の収率が 18% から 68% へと大きく向上した (式 39)。



このように、Fe(CO)<sub>4</sub>(NMe<sub>3</sub>) は、分子間アレン-インカップリング反応においても有効な試剤であることがわかったので、1,2-プロパジエニルシラン **17** を用いて、分子間反応の一般性について検討を行なった (表 5)。アセチレンとしてジフェニルアセチレン (トラン) を用いた場合にも、**17** は短時間で消費され、対応するメチレンシクロペンテン **18b** が収率 60% で得られた (Entry 2)。また本反応では、フェニルアセチレン、トランなどのフェニル置換の比較的活性なアセチレンのみならず、アルキル置換あるいはアルキルジ置換のアセチレンを用いても、光照射時間は長くなるものの、まずまずの収率でアレンとの間で、一酸化炭素の挿入を伴うカップリング反応が進行し、対応するメチレンシクロペンテン **18c**、**19c**、**18d** が得られることがわかった (En

try 3、4)。

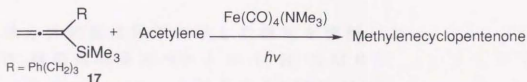








Table 5.

Entry	Acetylene	Time / h	Products
1	Ph—C≡C—	1	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p><b>18a</b> 58%</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><b>19a</b> 15%</p> </div> </div>
2	Ph—C≡C—Ph	1	<div style="text-align: center;">  <p><b>18b</b> 60%</p> </div>
3	Bu <sup>n</sup> —C≡C—	8	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p><b>18c</b> 55%</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><b>19c</b> 6%</p> </div> </div>
4	Pr <sup>n</sup> —C≡C—Pr <sup>n</sup>	10	<div style="text-align: center;">  <p><b>18d</b> 57%</p> </div>

p

以上のように、鉄カルボニル錯体として $\text{Fe(CO)}_4\text{(NMe}_3\text{)}$ を用い、またアレン化合物として、1,2-プロパジエニルシランを添加することによって、種々のアセチレンとの間で一酸化炭素の挿入を伴う分子間カップリング反応が収率良く進行することを見いだした。



## 実験の部

各種分析装置は以下に示した機種を使用した。

$^1\text{H}$  核磁気共鳴スペクトル ( $^1\text{H}$  NMR)

Bruker AM500 (500 MHz)

$^{13}\text{C}$  核磁気共鳴スペクトル ( $^{13}\text{C}$  NMR)

Bruker AM500 (125 MHz)

高分解能質量スペクトル (HRMS)

JEOL JMS-SX102A

赤外吸収スペクトル (IR)

HORIBA FT-300S

融点 (mp)、沸点 (bp) は未補正值を示す。

溶媒として用いた塩化メチレンは、五酸化二リンから蒸留し、引き続き水素化カルシウムより蒸留し、モレキュラーシーブ 4A で乾燥したものを用いた。トルエン、ベンゼンは蒸留し、モレキュラーシーブ 4A で乾燥したものを用いた。テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルはナトリウム-ベンゾフェノンより使用直前に蒸留したものをを用いた。

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  は水素化カルシウムより蒸留した後、0.5 M ( $M = \text{mol cm}^{-3}$ ) の塩化メチレン、あるいは 1.0 M のトルエン溶液として使用した。アルデヒドは塩化カルシウムより蒸留した後使用した。メチルトリフルオロメタンスルフォナートは市販のものを蒸留した後使用した。

トリメチルアミン  $N$ -オキシドは、その二水和物より、昇華精製することによって得た。アイロンペンタカルボニルは市販のものをそのまま使用した。

薄層クロマトグラフィー (TLC) には、Wakogel-B5 F (シリカゲル) を用い、カラムクロマトグラフィーには、Wakogel-C200 (シリカゲル) を使用した。

また全ての反応は、アルゴン雰囲気下で行った。

## 第 1 章

### 第 2 節

ベンジリデンアニリン (1) は文献<sup>47)</sup>に従い合成した。

エチルビニルスルフィド (4 a)、<sup>48)</sup> 2-エチルチオ-1-プロペン (4 c)、<sup>11d)</sup> 1-メチルチオ-1-トリメチルシリル-1、2-プロパジエン (4 d) <sup>11d)</sup> は文献に従い合成した。

1-エチルチオ-1-トリメチルシリルエチレン (4 b)

4 a (1.76 g, 20.0 mmol) の THF 溶液 (40 ml) に、-78 °C で、*t*-BuLi (20.4 mmol, 1.7 M ペンタン溶液) を滴下する。反応溶液を 1.5 時間攪拌した後、トリメチルシリルクロライド (2.39 g, 22.0 mmol) の THF 溶液 (20 ml) を -78 °C で加える。引き続き反応溶液を -78 °C で 2 時間、-45 °C で 1 時間攪拌後、リン酸緩衝液 (pH7) を加え、有機層をペンタンで抽出した後、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を減圧下留去した後、蒸留により精製する。収率 75 %。

生成物の物性値を以下に示す。

Bp 85-90 °C / 70 mmHg (1 mmHg = 133.32 Pa).

<sup>1</sup>H NMR δ = 0.16 (9H, s), 1.28 (3H, t, J = 7.4 Hz), 2.73 (2H, q, J = 7.4 Hz), 5.33 (1H, s), 5.41 (1H, s).

<sup>13</sup>C NMR δ = -1.6, 12.9, 24.2, 114.5, 147.0.

IR (neat) 1574, 1450, 1250 cm<sup>-1</sup>.

HRMS Found *m/z* 160.0723. Calcd for C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>SSi: M, 160.0743.

### シッフ塩基 1 とビニルスルフィド 4 a - d との反応

シッフ塩基 1 (217.4 mg, 1.20 mmol) とビニルスルフィド 4 (1.32 mmol) の塩化メチレン溶液 (12 ml) に、BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (0.12 mmol, 0.5 M 塩化メチレン溶液) を室温に加える。3-6 時間攪拌後、リン酸緩衝液 (pH7) を加え反応を停止し、有機層を塩化メチレンで抽出した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を減圧下留去し、残査を TLC により分離精製する。

生成物の物性値を以下に示す。

4-エチルチオ-2-フェニル-1、2、3、4-テトラヒドロキノリン (5 a)

5 a は、1 : 1 ジアステレオマー混合物として得られた。

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 1.20 (3H x 0.5, t,  $J$  = 7.4 Hz), 1.30 (3H x 0.5, t,  $J$  = 7.4 Hz), 2.16 (1H x 0.5, dd,  $J$  = 3.2, 7.0 Hz), 2.21 (1H x 0.5, dd,  $J$  = 11.7, 11.7 Hz), 2.39-2.65 (3H, m), 3.92 (1H x 0.5, bs), 4.05 (1H x 0.5, bs), 4.08 (1H x 0.5, dd,  $J$  = 3.2, 3.2 Hz), 4.20 (1H x 0.5, dd,  $J$  = 5.9, 11.7 Hz), 4.37 (1H x 0.5, dd,  $J$  = 2.4, 11.4 Hz), 4.79 (1H x 0.5, dd,  $J$  = 7.1, 7.1 Hz), 6.46 (1H x 0.5, d,  $J$  = 7.4 Hz), 6.47 (1H x 0.5, d,  $J$  = 7.7 Hz), 6.63 (1H x 0.5, dd,  $J$  = 7.4, 7.4 Hz), 6.71 (1H x 0.5, dd,  $J$  = 7.4, 7.4 Hz), 6.99 (1H x 0.5, dd,  $J$  = 7.7, 7.7 Hz), 7.15 (1H x 0.5, d,  $J$  = 7.4 Hz), 7.26-7.42 (5H + 1H x 0.5, m), 7.63 (1H x 0.5, d,  $J$  = 7.7 Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 14.6, 14.7, 23.2, 25.3, 36.5, 40.7, 41.3, 41.8, 51.8, 57.1, 114.4, 114.6, 116.9, 117.9, 119.9, 121.0, 126.5, 126.8, 127.6, 127.7, 127.7, 128.1, 128.6, 128.6, 129.2, 130.2, 143.3, 143.8, 144.3, 145.5.

IR (neat) 3373, 1606, 1587, 1486  $\text{cm}^{-1}$ .

Anal. Found: C, 75.61; H, 7.33; N, 5.12; S, 11.97%.

Calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NS}$ : C, 75.79; H, 7.11; N, 5.20; S, 11.90%.

#### 4-エチルチオ-2-フェニル-4-トリメチルシリル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン (5b)

Mp 99-100  $^{\circ}\text{C}$  (Hexane)

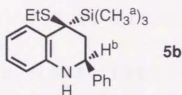
$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 0.15 (9H, s), 1.11 (3H, t,  $J$  = 7.6 Hz), 2.23 (1H, dq,  $J_d$  = 11.3 Hz,  $J_q$  = 7.6 Hz), 2.26-2.43 (3H, m), 3.95 (1H, bs), 4.62 (1H, dd,  $J$  = 3.6, 11.3 Hz), 6.48 (1H, dd,  $J$  = 0.9, 7.6 Hz), 6.69 (1H, ddd,  $J$  = 0.9, 7.6, 7.6 Hz), 6.95 (1H, ddd,  $J$  = 1.4, 7.6, 7.6 Hz), 7.28-7.41 (5H, m), 7.57 (1H, dd,  $J$  = 1.4, 7.6 Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = -2.1, 13.9, 20.7, 40.1, 41.6, 55.5, 113.8, 117.3, 122.8, 126.2, 126.3, 127.7, 128.6, 128.7, 144.2, 144.9.

IR (neat) 3363, 1581, 1477  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS Found  $m/z$  341.1625. Calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NSSi}$ : M, 341.1635.

相対立体配置は  $\text{H}^a$  と  $\text{H}^b$  との NOESY スペクトルの観測によって決めた。



4-エチルチオ-4-メチル-2-フェニル-1、2、3、4-テトラヒドロキノリン (5c)

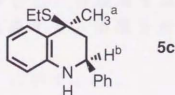
5c は 10 : 1 ジアステレオマー混合物として得られた。

$^1\text{H}$  NMR (major isomer)  $\delta$  = 1.12 (3H, t,  $J$  = 7.5 Hz), 1.68 (3H, s), 2.11 (1H, dd,  $J$  = 2.4, 13.3 Hz), 2.18 (1H, dq,  $J_d$  = 11.5 Hz,  $J_q$  = 7.5 Hz), 2.38-2.45 (2H, m), 4.03 (1H, bs), 4.44 (1H, dd,  $J$  = 2.4, 11.9 Hz), 6.54 (1H, dd,  $J$  = 0.9, 7.6 Hz), 6.76 (1H, ddd,  $J$  = 0.9, 7.6, 7.6 Hz), 7.02 (1H, ddd,  $J$  = 1.4, 7.6, 7.6 Hz), 7.30-7.45 (5H, m), 7.68 (1H, dd,  $J$  = 1.4, 7.6 Hz).  
 $^{13}\text{C}$  NMR (major isomer)  $\delta$  = 3.8, 23.1, 32.7, 46.7, 47.1, 54.2, 114.8, 118.2, 125.9, 126.6, 127.5, 127.8, 128.7, 129.1, 143.3, 145.2.

IR (neat) 3363, 1581, 1477  $\text{cm}^{-1}$ .

Anal. Found: C, 76.32; H, 7.56; N, 4.81; S, 11.64%.  
Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NS}$ : C, 76.28; H, 7.47; N, 4.94; S, 11.31%.

相対立体配置は  $\text{H}^a$  と  $\text{H}^b$  との NOESY スペクトルの観測によって決めた。



3-メチレン-4-メチルチオ-2-フェニル-4-トリメチルシリル-1、2、3、4-テトラヒドロキノリン (5d)

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 0.15 (9H, s), 1.63 (3H, s), 3.94 (1H, bs),

4.61 (1H, s), 4.98 (1H, s), 5.63 (1H, s), 6.48 (1H, dd,  $J = 1.0, 7.6$  Hz), 6.79 (1H, ddd,  $J = 1.0, 7.6, 7.6$  Hz), 6.96 (1H, ddd,  $J = 1.3, 7.6, 7.6$  Hz), 7.28–7.36 (5H, m), 7.67 (1H, dd,  $J = 1.3, 7.6$  Hz).

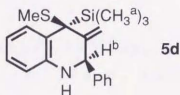
$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta = -1.9, 10.8, 49.1, 60.8, 114.2, 114.4, 118.5, 123.4, 126.1, 127.1, 128.0, 128.5, 129.5, 143.3, 144.6, 145.6$ .

IR (neat) 3367, 1620, 1595, 1483, 1414  $\text{cm}^{-1}$ .

Anal. Found: C, 70.53; H, 7.58; N, 4.03; S, 9.41%.

Calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NSSi}$ : C, 70.74; H, 7.42; N, 4.12; S, 9.44%.

相対立体配置は  $\text{H}^a$  と  $\text{H}^b$  との NOESY スペクトルの観測によって決めた。



### 第 3 節

#### 脂肪族 *N*-フェニルシッフ塩基 6、8 とビニルスルフィド 4 との反応

脂肪族アルデヒド (1.0 mmol) のトルエン溶液 (6 ml) に 0℃ でアニリン (93.1 mg, 1.00 mmol) のトルエン溶液 (4 ml) を加え、10 分間攪拌する。硫酸マグネシウム (100 mg) を加えた後、さらに 10 分間攪拌する。反応混合液に、0℃ でビニルスルフィド (1.20 mmol) のトルエン溶液 (5 ml) を加え、引き続き  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (1.05 mmol, 1.0 M トルエン溶液) を添加した後、3 時間かけて徐々に室温に昇温する。室温でさらに 2–5 時間攪拌した後、リン酸緩衝液 (pH 7) を加え反応を停止し、有機層を塩化メチレンで抽出した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を減圧下留去し、残査を TLC により分離精製する。

生成物の物性値を以下に示す。

#### 4-エチルチオ-2-イソプロピル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン (7a)

7a は 5 : 1 ジアステレオマー混合物として得られた。

$^1\text{H}$  NMR (major isomer)  $\delta = 1.00$  (3H, d,  $J = 5.3$  Hz),



1.01 (3H, d,  $J = 5.3$  Hz), 1.23 (3H, t,  $J = 7.4$  Hz), 1.73 (1H, dq,  $J_d = J_q = 5.3$  Hz), 1.88 (1H, ddd,  $J = 11.5$ , 12.3, 12.3 Hz), 2.29 (1H, ddd,  $J = 2.6$ , 5.6, 12.3 Hz), 2.48 (1H, dq,  $J_d = 7.4$  Hz,  $J_q = 12.0$  Hz), 2.57 (1H, dq,  $J_d = 7.4$  Hz,  $J_q = 12.0$  Hz), 3.13 (1H, ddd,  $J = 2.6$ , 5.3, 11.5 Hz), 3.74 (1H, bs), 4.07 (1H, dd,  $J = 5.6$ , 12.3 Hz), 6.49 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz), 6.68 (1H, dd,  $J = 7.6$ , 7.6 Hz), 6.99 (1H, ddd,  $J = 1.0$ , 7.6, 7.6 Hz), 7.59 (1H, dd,  $J = 1.0$ , 7.6 Hz).

$^1\text{H}$  NMR (distinguishable peaks of minor isomer)  $\delta =$  1.31 (3H, t,  $J = 7.4$  Hz), 2.03 (1H, dd,  $J = 2.5$ , 13.3 Hz), 3.48-3.54 (1H, m), 6.59 (1H, d,  $J = 7.4$  Hz), 7.09 (1H, d,  $J = 7.4$  Hz).

major isomer

$^{13}\text{C}$  NMR (major isomer)  $\delta =$  14.6, 18.0, 18.2, 23.2, 32.6, 34.1, 42.0, 57.5, 114.4, 117.4, 121.3, 127.6, 129.1, 145.8.

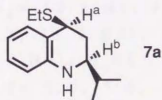
$^{13}\text{C}$  NMR (minor isomer)  $\delta =$  14.6, 18.0, 18.2, 25.2, 29.7, 32.3, 41.4, 52.0, 114.3, 116.4, 120.5, 127.9, 130.0, 144.6.

IR (neat) 3392, 1606, 1583, 1483  $\text{cm}^{-1}$ .

Anal. Found: C, 71.23; H, 8.95; N, 6.01; S, 13.96%.

Calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NS}$ : C, 71.44; H, 8.99; N, 5.95; S, 13.62%.

相対立体配置は  $\text{H}^a$  と  $\text{H}^b$  との NOESY スペクトルの観測によって決めた。



4-エチルチオ-2-イソプロピル-4-トリメチルシリル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン (7b)

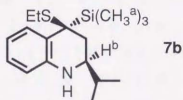
$^1\text{H}$  NMR  $\delta =$  0.05 (9H, s), 0.97 (3H, d,  $J = 6.5$  Hz), 1.00 (3H, d,  $J = 6.5$  Hz), 1.13, (3H, t,  $J = 7.5$  Hz), 1.62 (1H, dq,  $J_d = J_q = 6.5$  Hz), 2.02 (1H, dd,  $J = 12.1$ ,



12.5 Hz), 2.19 (1H, dq,  $J_d = 11.3$  Hz,  $J_q = 7.5$  Hz), 2.22 (1H, dd,  $J = 2.9, 12.5$  Hz), 2.40 (1H, dq,  $J_d = 11.3$  Hz,  $J_q = 7.5$  Hz), 3.22 (1H, ddd,  $J = 2.9, 6.5, 12.1$  Hz), 3.71 (1H, bs), 6.41 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz), 6.61 (1H, dd,  $J = 7.6, 7.6$  Hz), 6.89 (1H, ddd,  $J = 1.3, 7.6, 7.6$  Hz), 7.49 (1H, dd,  $J = 1.3, 7.6$  Hz).  
 $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta = -2.2, 14.0, 17.9, 18.4, 20.6, 33.6, 34.7, 39.7, 55.7, 113.7, 116.9, 123.0, 126.2, 128.5, 145.0$ .  
 IR (neat) 3396, 1603, 1577, 1483  $\text{cm}^{-1}$ .

Anal. Found: C, 66.83; H, 9.39; N, 4.54; S, 9.96%.  
 Calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{NSSi}$ : C, 66.39; H, 9.50; N, 4.55; S, 10.42%.

相対立体配置は  $\text{H}^a$  と  $\text{H}^b$  との NOESY スペクトルの観測によって決めた。



#### 4-エチルチオ-2-プロピル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン (9a)

9a は 5 : 1 ジアステレオマー混合物として得られた。

$^1\text{H}$  NMR (major isomer)  $\delta = 0.96$  (3H, t,  $J = 7.2$  Hz), 1.23 (3H, t,  $J = 7.4$  Hz), 1.38-1.55 (4H, m), 1.84 (1H, ddd,  $J = 11.1, 11.4, 12.8$  Hz), 2.31 (1H, ddd,  $J = 2.5, 5.9, 12.8$  Hz), 2.45 (1H, dq,  $J_d = 12.1$  Hz,  $J_q = 7.4$  Hz), 2.54 (1H, dq,  $J_d = 12.1$  Hz,  $J_q = 7.4$  Hz), 3.30 (1H, ddd,  $J = 2.5, 6.2, 11.1$  Hz), 3.74 (1H, bs), 4.07 (1H, dd,  $J = 5.9, 11.4$  Hz), 6.46 (1H, dd,  $J = 1.0, 7.8$  Hz), 6.67 (1H, ddd,  $J = 1.0, 7.8, 7.8$  Hz), 6.98 (1H, ddd,  $J = 1.2, 7.8, 7.8$  Hz), 7.57 (1H, dd,  $J = 1.2, 7.8$  Hz).

$^1\text{H}$  NMR (distinguishable peaks of minor isomer)  $\delta = 1.30$  (3H, t,  $J = 7.4$  Hz), 2.06 (1H, ddd,  $J = 2.5, 2.5, 13.4$  Hz), 6.58 (1H, ddd,  $J = 1.0, 7.5, 7.5$  Hz), 7.09 (1H, dd,  $J = 1.4, 7.5$  Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR (major isomer)  $\delta$  = 14.2, 14.7, 18.8, 25.3, 33.9, 38.6, 41.4, 46.6, 114.4, 116.6, 120.6, 128.0, 130.2, 144.4.

$^{13}\text{C}$  NMR (minor isomer)  $\delta$  = 14.1, 14.7, 18.7, 23.2, 37.8, 38.7, 41.7, 51.8, 114.4, 117.8, 121.5, 127.6, 129.3, 146.0.

IR (neat) 3379, 1604, 1583, 1487  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS Found  $m/z$  235.1419. Calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NS}$ : M, 235.1396.

相対立体配置は、**7 a** と **9 a** との NMR の比較によって決めた。

#### 4-エチルチオ-2-プロピル-4-トリメチルシリル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン (**9 b**)

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 0.04 (9H, s), 0.91-0.98 (3H, m), 1.11 (3H, t,  $J$  = 7.5 Hz), 1.41-1.49 (4H, m), 1.97 (1H, dd,  $J$  = 12.3, 12.7 Hz), 2.17 (1H, dq,  $J_d$  = 7.5 Hz,  $J_q$  = 11.4 Hz), 2.25 (1H, dd,  $J$  = 2.9, 12.7 Hz), 3.38 (1H, dq,  $J_d$  = 7.5,  $J_q$  = 11.4 Hz), 3.39-3.44 (1H, m), 3.69 (1H, bs), 6.39 (1H, d,  $J$  = 7.7 Hz), 6.61 (1H, dd,  $J$  = 7.7, 7.7 Hz), 6.88 (1H, ddd,  $J$  = 1.3, 7.7, 7.7 Hz), 7.49 (1H, dd,  $J$  = 1.3, 7.7 Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = -2.2, 14.0, 14.2, 18.7, 20.7, 38.4, 39.6, 39.9, 50.0, 113.6, 117.0, 123.1, 126.2, 128.7, 144.7.

IR (neat) 3402, 1577, 1483  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS Found  $m/z$  307.1773. Calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{NSSi}$ : M, 307.1792.

相対立体配置は、**7 b** と **9 b** との NMR の比較によって決めた。

#### 第4節

#### N-フェニルシッフ塩基 **1** とアルキニルスルフィド **10 a** との反応

アルキニルスルフィド **10 a** (**11d**) に対し、シッフ塩基を1.3倍モル量用い、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  を30 mol% 添加する以外は、シッフ塩基 **1** とビニルスルフィド **4** との反応と全く同様の手順で行った。

生成物の物性値を以下に示す。

3-メチル-4-メチルチオ-2-フェニル-1,2-ジヒドロキノリン、3-メチル-4-メチルチオ-2-フェニル-1,4-ジヒドロキノリンと3-メチル-4-メチルチオ-2-フェニル-3,4-ジヒドロキノリンの平衡混合物 (11)

$^1\text{H}$  NMR (benzene- $d_6$ , 60 °C)(distinguishable peaks)  $\delta$  = 1.62 (3H, bs), 2.31 (3H, bs), 6.88-7.11 (10H, m).

$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 14.1, 16.9, 121.0, 123.6, 127.6, 128.3, 128.5, 129.0, 129.3, 130.0, 134.1, 134.9, 136.2, 136.2, 151.3.

IR (neat) 1583, 1485  $\text{cm}^{-1}$ .

Anal. Found: C, 76.42; H, 6.44; N, 5.37; S, 12.10%.

Calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NS}$ : C, 76.36; H, 6.41; N, 5.24; S, 11.99%.

3-メチル-4-メチルチオ-2-フェニルキノリン (12)

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 2.41 (3H, s), 2.66 (3H, s), 7.41-7.69 (7H, m), 8.13 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz), 8.55 (1H, dd,  $J$  = 1.0, 8.5 Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 18.8, 19.8, 125.9, 127.0, 128.2, 128.3, 128.7, 128.8, 130.1, 133.5, 141.4, 144.4, 146.5, 160.6. (1つ重なっている。)

IR (neat) 1554, 1479  $\text{cm}^{-1}$ .

Anal. Found: C, 76.74; H, 5.74; N, 5.25; S, 12.14%.

Calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NS}$ : C, 76.94; H, 5.70; N, 5.28; S, 12.08%.

#### Leptomerine 15 の合成

ブチルエチルスルフィド 10b は、文献<sup>49)</sup>に従い合成した。

#### 4-ブチルチオ-2-プロピルキノリン (13)

ビニルスルフィド 4 に代え、ブチルエチルスルフィド (10b) を用いる以外は、脂肪族シッフ塩基 8 とビニルスルフィド 4 との反応と全く同様な手順により環化体 13 を得る。収率 70%。

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 0.95 (3H, t,  $J$  = 7.4 Hz), 1.00 (3H, t,  $J$  = 7.3 Hz), 1.51 (2H, tq,  $J_t = J_q$  = 7.4 Hz), 1.71-1.85 (4H, m), 2.88 (2H, t,  $J$  = 7.8 Hz), 3.05 (2H, t,  $J$  = 7.4 Hz),

7.03 (1H, s), 7.43 (1H, dd,  $J = 7.6, 8.4$  Hz), 7.61 (1H, dd,  $J = 7.6, 8.4$  Hz), 7.99 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz), 8.05 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz).  
 $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta = 13.6, 13.9, 22.1, 23.3, 30.2, 30.7, 41.2, 116.0, 123.3, 125.1, 125.3, 129.1, 129.5, 147.0, 147.7, 161.6$ .  
IR (neat) 1572, 1495  $\text{cm}^{-1}$ .  
HRMS Found  $m/z$  259.1362. Calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NS}$ : M, 259.1396.

#### 4-ブチルチオ-1-メチル-2-プロピルキノリニウム トリフルオロメタンスルホナート (14)

**13** (260.0 mg, 1.00 mmol) とメチルトリフルオロメタンスルホナート (328.2 mg, 2.00 mmol) の混合物を  $60^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱し、得られた粗生成物を TLC により生成することにより、**14** (402.5 mg, 収率 95%) を得る。

Mp  $122^\circ\text{C}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

$^1\text{H}$  NMR  $\delta = 0.94$  (3H, t,  $J = 7.4$  Hz), 1.08 (3H, t,  $J = 7.3$  Hz), 1.53 (2H, tq,  $J_t = J_q = 7.4$  Hz), 1.80 (4H, m), 3.25 (2H, dd,  $J = 7.9, 7.9$  Hz), 3.30 (2H, t,  $J = 7.4$  Hz), 4.32 (3H, s), 7.53 (1H, s), 7.73 (1H, ddd,  $J = 0.9, 7.2, 8.2$  Hz), 8.02 (1H, ddd,  $J = 1.5, 7.2, 9.1$  Hz), 8.24-8.26 (2H, m).

$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta = 13.5, 13.7, 21.8, 22.1, 29.3, 31.6, 37.2, 38.5, 117.2, 119.2, 125.0, 125.3, 128.2, 128.6, 135.4, 137.8, 159.7, 163.1$ .

IR (KBr disk) 1589, 1566, 1516, 1267, 1157  $\text{cm}^{-1}$ .

Anal. Found: C, 50.83; H, 5.54; N, 3.58; S, 15.21%.  
Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{NO}_3\text{S}_2$ : C, 51.05; H, 5.71; N, 3.31; S, 15.14%.

#### 1-メチル-2-プロピル-4-キノロン (leptomerine) (15)

キノリニウム塩 **14** をメタノールに溶解し、1 N 水酸化ナトリウム水溶液を加え、2 時間還流する。反応溶液を 1 N 塩酸で中和した

後、有機物を塩化メチレンで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を減圧下留去し、残査をTLCにより分離精製することにより、**15** (140.1 mg, 70%)を得、その融点とNMRスペクトルが文献値<sup>23)</sup>と一致した。

Mp 143-44 °C (AcOEt).

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 1.03 (3H, t,  $J$  = 7.3 Hz), 1.65-1.73 (2H, m), 2.65 (2H, dd,  $J$  = 7.8, 7.8 Hz), 3.69 (3H, s), 6.19 (1H, s), 7.32 (1H, dd,  $J$  = 8.0, 8.0 Hz), 7.46 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz), 7.62 (1H, ddd,  $J$  = 1.7, 8.0, 8.0 Hz), 8.40 (1H, dd,  $J$  = 1.7, 8.0 Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 13.7, 21.7, 34.0, 36.6, 111.2, 115.3, 123.2, 126.5, 126.6, 132.0, 141.9, 154.4, 177.8.

IR (KBr disk) 1630, 1597, 1572  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS Found  $m/z$  201.1154. Calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$ : M, 201.1155.



## 第 2 章

### 第 2 節

3-メチルチオ-1、2、6-ヘプタトリエン(1)は、  
文献<sup>50)</sup>に従い合成した。

#### $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)$ 存在下、光照射による 1、2-プロパジエニルスルフィド 1 の反応

アルゴン風船を備え付けたパイレックスの試験管に、ドライバッグ中で、トリメチルアミン *N*-オキシド(225 mg, 3.0 mmol)を計りとり、テトラヒドロフラン(4 ml)を加える。-30 °C でアイロンペンタカルボニル(293 mg, 1.5 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (3 ml)を加えると、 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)$  の赤色溶液が調製できる。引続き 1、2-プロパジエニルスルフィド 1 (70.4 mg, 0.5 mmol) のテトラヒドロフラン溶液(4 ml)を加え、室温で 100 W 高圧水銀ランプにより外部光照射を行う。TLC により、1、2-プロパジエニルスルフィド 1 が消失したことを確認した後、シリカゲルのショートカラム (ヘキサン: 酢酸エチル = 1 : 1) を通すことにより、無機物を取り除く。溶媒を減圧下留去し、TLC (ヘキサン/酢酸エチル) により分離精製する。

生成物の物性値を以下に示す。

#### $\pi$ -アリル鉄単核錯体 2

赤色結晶。

Mp 119-121 °C (Hexane).

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 1.28 (1H, d,  $J$  = 3.7 Hz), 1.66 (1H, ddd,  $J$  = 5.8, 8.0, 8.9 Hz), 2.12 (3H, s), 2.39 (1H, d,  $J$  = 16.3 Hz), 2.58 (1H, ddd,  $J$  = 9.0, 9.0, 13.8 Hz), 2.84 (1H, d,  $J$  = 3.7 Hz), 2.89 (1H, dd,  $J$  = 5.8, 16.3 Hz), 3.00-3.05 (2H, m), 3.20 (1H, ddd,  $J$  = 8.9, 8.9, 13.8 Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 17.4, 29.9, 31.3, 39.2, 42.0, 68.3, 94.9, 126.6, 208.7, 215.6, 264.9.

IR(KBr disk) 1996, 1934, 1917, 1631, 1454  $\text{cm}^{-1}$ .

Anal. Found: C, 47.29; H, 4.32; S, 11.77%. Calcd for

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{SFe}$ : C, 47.16; H, 4.32; S, 11.45%.



$[\mu\text{-}2\text{-}\eta^1\text{:}1\text{-}3\text{-}\eta^3\text{-}(3\text{-メチルチオ-}2,6\text{-ヘプタジエニル})\text{-ビス(トリカルボニルアイロン)}(\text{Fe-Fe})(3)]$   
 $^1\text{H NMR } \delta = 1.10\text{-}1.19\text{ (1H, m)}, 1.88\text{-}1.98\text{ (1H, m)}, 2.07\text{-}2.15\text{ (1H, m)}, 2.23\text{-}2.32\text{ (1H, m)}, 2.37\text{ (3H, s)}, 3.47\text{ (1H, s)}, 4.03\text{ (1H, s)}, 4.97\text{ (1H, d, } J = 9.8\text{ Hz)}, 5.03\text{ (1H, d, } J = 17.3\text{ Hz)}, 5.73\text{-}6.82\text{ (1H, m)}.$   
 $^{13}\text{C NMR } \delta = 29.7, 30.8, 32.3, 65.9, 90.4, 115.6, 136.4, 174.6.$  (カルボニル炭素以外)  
 $\text{IR(neat)} 2065, 2023, 2019, 1990, 1982, 1638, 1421\text{ cm}^{-1}.$   
 $\text{HRMS Found } m/z 419.9032. \text{ Calcd for } \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{SFe: M, } 419.9054.$

### 第3節

**3-メチルチオ-1、2-オクタジエン-7-イン (6a)**  
 は文献<sup>50)</sup>に従い合成した。

**3-メチルチオ-8-フェニル-1、2-オクタジエン-7-イン (6b)** は文献<sup>14)</sup>に従い、1-メチルチオ-1-プロピンと1-プロモ-5-フェニル-4-ペンテンより合成した。収率 85%。

$\text{Bp } 150\text{ }^\circ\text{C} / 10^{-5}\text{ mmHg (bulb to bulb distillation).}$   
 $^1\text{H NMR } \delta = 1.84\text{ (2H, tt, } J = 7.1, 7.1\text{ Hz)}, 2.15\text{ (3H, s)}, 2.34\text{ (2H, tt, } J = 2.8, 7.1\text{ Hz)}, 2.46\text{ (2H, t, } J = 7.1\text{ Hz)}, 5.01\text{ (2H, t, } J = 2.8\text{ Hz)}, 7.14\text{-}7.23\text{ (3H, m)}, 7.38\text{-}7.40\text{ (2H, m)}.$   
 $^{13}\text{C NMR } \delta = 15.4, 18.7, 27.1, 32.1, 81.0, 81.3, 89.5, 103.3, 123.9, 127.5, 128.1, 131.5, 202.2.$   
 $\text{IR(neat)} 2215, 1946, 1489, 756\text{ cm}^{-1}.$   
 $\text{HRMS Found } m/z 228.0977. \text{ Calcd for } \text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{S: M, } 228.0973.$

**3-メチルチオ-1、2-ヘプタジエン-6-イン (6c)**  
 は文献<sup>14)</sup>に従い、1-メチルチオ-1-プロピンと1-プロモ-3-ブテンより合成した。収率 55%。

Bp 100 °C / 0.1 mmHg (bulb to bulb distillation).

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 1.95 (1H, t,  $J$  = 2.4 Hz), 2.13 (3H, s),  
2.36-2.39 (4H, m), 5.02 (2H, t,  $J$  = 2.6 Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 15.5, 17.6, 32.1, 68.7, 82.0, 83.4,  
102.7, 202.3.

IR(neat) 2119, 1946, 1431  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS Found  $m/z$  138.0482. Calcd for  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}$ : M,  
138.0504.

6-メチルチオ-6、7-オクタジエン-1-イン-4-オール (6d) は文献<sup>14)</sup>に従い、1-メチルチオ-1-プロピンと1-ブロモ-2-*t*-ブチルジメチルシロキシー-5-トリメチルシリル-4-ペンチンより合成した1、2-プロバジエニルスルフィドから、 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$ によりシリル基を脱保護することによって合成した。収率65%。

Bp 175 °C / 0.1 mmHg (bulb to bulb distillation).

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 2.03 (1H, t,  $J$  = 2.7 Hz), 2.13 (3H, s),  
2.30 (1H, bs), 2.36-2.48 (4H, m), 3.99 (1H, dd,  $J$  =  
5.7, 5.7 Hz), 5.03 (2H, bs).

$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 15.5, 26.3, 39.9, 68.4, 70.5, 80.4, 81.6,  
100.5, 203.0.

IR(neat) 3294, 2107, 1944, 1427  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS Found  $m/z$  168.0612. Calcd for  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{OS}$ : M,  
168.0609.

### 3-メチルチオ-1、2-ノナジエン-8-イン (6e)

文献<sup>14)</sup>に従い、1-メチルチオ-1-プロピンと1-ブロモ-5-ヘキシシンより合成した。収率88%。

Bp 125 °C / 0.1 mmHg (bulb to bulb distillation).

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 1.52-1.66 (4H, m), 1.92 (1H, t,  $J$  = 2.6  
Hz), 2.12 (3H, s), 2.14-2.20 (4H, m), 4.96 (2H, t,  $J$  =  
2.8 Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 15.4, 18.1, 27.1, 27.7, 32.4, 68.3, 81.2,  
84.3, 103.7, 202.1.

IR(neat) 2117, 1944, 1431  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS Found  $m/z$  166.0804. Calcd for  $C_{10}H_{14}S$ : M, 166.0817.

### 第3節

$Fe(CO)_4(NMe_3)$  存在下、光照射による側鎖末端にアセチレン部位を有するアレン化合物の反応

前述した1、2-プロパジエニルスルフィド1の反応と全く同様な手順により行った。

生成物の物性値を以下に示す。

2-メチルチオビスクロ[4.3.0]ノナ-1、6-ジエン-8-オン (7a)

淡黄色結晶。

Mp 39 °C (Hexane- $CH_2Cl_2$ ).

$^1H$  NMR  $\delta$  = 1.90 (2H, dt,  $J_d = J_t = 6.2$  Hz), 2.33 (3H, s), 2.44 (2H, t,  $J = 6.2$  Hz), 2.60 (2H, t,  $J = 6.2$  Hz), 2.88 (2H, s), 5.79 (1H, s).

$^{13}C$  NMR  $\delta$  = 13.5, 22.6, 25.5, 27.8, 38.5, 125.3, 131.4, 136.4, 169.9, 204.3.

IR(neat) 1697, 1571, 1430  $cm^{-1}$ .

Anal. Found C, 66.34; H, 6.50; S, 17.97%. Calcd for  $C_{10}H_{12}OS$ : C, 66.63; H, 6.71; S, 17.79%.

2-メチルチオ-7-フェニルビスクロ[4.3.0]ノナ-1、6-ジエン-8-オン (7b)

白色結晶。

Mp 119-120 °C (Hexane- $CH_2Cl_2$ ).

$^1H$  NMR  $\delta$  = 1.91 (2H, tt,  $J = 6.2, 6.2$  Hz), 2.36 (3H, s), 2.51 (2H, t,  $J = 6.2$  Hz), 2.76 (2H, t,  $J = 6.2$  Hz), 3.06 (2H, s), 7.25-7.40 (5H, m).

$^{13}C$  NMR  $\delta$  = 13.6, 22.8, 25.2, 28.0, 38.6, 127.4, 128.2, 128.9, 130.5, 131.8, 135.2, 136.0, 163.6, 202.0.

IR(neat) 1684, 1614, 1597, 1444, 698  $cm^{-1}$ .

HRMS Found  $m/z$  256.0919. Calcd for  $C_{16}H_{16}OS$ : M, 256.0922.

トリカルボニル (2-メチルチオ-7-フェニルビシクロ  
[4.3.0]ノナ-6、9 (1)-ジエン-8-オン) アイロン  
(10b)

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 1.80-1.86 (1H, m), 1.93-1.99 (1H, m),  
2.12-2.55 (2H, m), 2.20 (3H, s), 2.65 (1H, ddd,  $J$  =  
6.3, 6.3, 17.4 Hz), 2.73 (1H, ddd,  $J$  = 6.2, 6.2, 17.4  
Hz), 3.69 (1H, dd,  $J$  = 5.5, 5.5 Hz), 4.28 (1H, s),  
7.29-7.37 (3H, m), 7.61-7.63 (2H, m).  
IR(neat) 2071, 2013, 1998, 1712, 1637, 1363  $\text{cm}^{-1}$ .  
HRMS Found  $m/z$  396.0116. Calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{SFe}$ :  
M, 396.0118.

6-メチルチオビシクロ[3.3.0]オクター-1、5-ジエン  
-3-オン (7c)

淡黄色結晶。

Mp 78-79  $^{\circ}\text{C}$  (Hexane- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 2.47 (3H, s), 2.85 (2H, bs), 2.93 (2H,  
bs), 2.96 (2H, s), 5.69 (1H, s)

$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 14.5, 26.3, 36.6, 38.8, 117.0, 137.6,  
143.8, 186.6, 207.2.

IR(neat) 1672, 1612, 1568, 1433  $\text{cm}^{-1}$

Anal. Found C, 65.09; H, 6.20; S, 19.63%. Calcd for  
 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{OS}$ : C, 65.02; H, 6.06; S, 19.29%.

3-ヒドロキシ-5-メチルチオビシクロ[4.3.0]ノナ-  
5、9 (1)-ジエン-8-オン (7d)

淡黄色結晶。

Mp 100  $^{\circ}\text{C}$  (Hexane- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 1.70 (1H, bs), 2.35 (3H, s), 2.50 (1H,  
dd,  $J$  = 6.9, 16.9 Hz), 2.66 (1H, dd,  $J$  = 8.4, 16.1 Hz),  
2.75 (1H, dd,  $J$  = 4.3, 16.9 Hz), 2.85-2.92 (3H, m),  
4.21-4.23 (1H, m), 5.87 (1H, s).

$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 13.6, 34.4, 36.6, 38.3, 66.3, 126.9,  
131.1, 133.1, 167.6, 204.4.

IR(neat) 3373, 1660, 1614, 1429  $\text{cm}^{-1}$ .

Anal. Found C, 61.00; H, 6.18; S, 16.11%. Calcd for  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ : C, 61.20; H, 6.16; S, 16.34%.

## 2-メチルチオビスクロ[5.3.0]デカー-1、7-ジエン-9-オン (7e)

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 1.79 (2H, tt,  $J$  = 6.4, 6.4 Hz), 1.89 (2H, tt,  $J$  = 6.4, 6.4 Hz), 2.32 (3H, s), 2.64 (2H, t,  $J$  = 6.4 Hz), 2.74 (2H, t,  $J$  = 6.4 Hz), 3.02 (2H, s), 5.92 (1H, s).

$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 15.0, 23.8, 26.8, 30.5, 30.6, 42.4, 130.5, 133.6, 139.6, 174.0, 204.3.

IR(neat) 1678, 1603, 1558, 1421  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS Found  $m/z$  194.0760. Calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{OS}$ : M, 194.0766.

## $\pi$ -アリル鉄単核錯体 10e

赤色結晶。

Decomposed at 120  $^{\circ}\text{C}$  (Hexane).

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 1.55 (1H, d,  $J$  = 2.4 Hz), 1.61-1.65 (1H, m), 1.88-1.95 (1H, m), 2.08 (3H, s), 2.16-2.20 (1H, m), 2.24-2.32 (1H, m), 2.53 (1H, ddd,  $J$  = 5.2, 11.7, 11.7 Hz), 2.77-2.89 (4H, m), 5.36, (1H, s).

IR(neat) 2004, 1996, 1948, 1639, 1623  $\text{cm}^{-1}$ .

Anal. Found C, 50.76; H, 4.61; S, 10.96%. Calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{SFe}$ : C, 51.00; H, 4.61; S, 10.47%.

HRMS Found  $m/z$  306.0026. Calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{SFe}$ : M, 306.0013.

## 7-フェニル-2-トリメチルビスクロ[4.3.0]ノナー-1、6-ジエン-8-オン (12)

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 0.18 (9H, s), 1.76 (2H, tt,  $J$  = 6.2, 6.2 Hz), 2.35 (2H, t,  $J$  = 6.2 Hz), 2.77 (2H, t,  $J$  = 6.2 Hz), 3.10 (2H, s), 7.28-7.40 (5H, m).

$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = -1.0, 22.6, 26.2, 28.8, 40.4, 127.7,



128.2, 129.1, 131.4, 136.8, 140.9, 141.9, 164.1, 203.6.

IR(neat) 1701, 1693, 698  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS Found  $m/z$  282.1422. Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{OSi}$ : M, 282.1440.

## 2 環性ジエノン 7 a、e の有機銅試剤によるメチル化反応

よう化銅(190.5 mg, 1.0 mmol)を加熱乾燥した後、ジエチルエーテル(5 ml)を加える。-30  $^{\circ}\text{C}$  に冷却した後、MeLi(2.0 mmol, 1.3 M ヘキサン溶液)を添加することにより、 $\text{Me}_2\text{CuLi}$  エーテル溶液を得る。さらに-78  $^{\circ}\text{C}$  に冷却した後、ジエノン 7 (0.5 mmol)のジエチルエーテル溶液(5 ml)を加える。TLCで7が消失したことを確認してから、飽和 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 水溶液を加えて反応を停止し、セライト濾過により無機物を除いた。有機層をジエチルエーテルで抽出した後、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムにより乾燥する。溶媒を減圧下留去し、残査をTLC(ヘキサン/酢酸エチル)により分離精製する。

生成物の物性値を以下に示す。

### 2-メチルビスシクロ[4.3.0]ノナ-1、6-ジエン-8-オン (16 a)

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 1.80 (2H, tt,  $J$  = 6.3, 6.3 Hz), 1.80 (3H, s), 2.18 (2H, t,  $J$  = 6.3 Hz), 2.60 (2H, t,  $J$  = 6.3 Hz), 2.85 (2H, s), 5.81 (1H, s).

$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 20.9, 22.2, 23.0, 30.8, 37.7, 126.0, 131.2, 136.6, 171.9, 205.4.

IR(neat) 1697, 1670  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS Found  $m/z$  148.0888. Calcd for  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ : M, 148.0888.

### 2-メチルビスシクロ[5.3.0]オクタ-1、7-ジエン-9-オン (16 e)

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 1.73 (2H, tt,  $J$  = 5.9, 5.9 Hz), 1.79 (2H, tt,  $J$  = 5.9, 5.9 Hz), 1.82 (3H, s), 2.36 (2H, t,  $J$  = 5.9 Hz), 2.72 (2H, t,  $J$  = 5.9 Hz), 2.91 (2H, s), 5.89 (1H, s).



$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 24.0, 24.1, 26.6, 31.3, 34.7, 41.8,  
130.5, 132.5, 140.0, 175.9, 205.2.

IR(neat) 1680  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS Found  $m/z$  162.1045. Calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ : M,  
162.1045.

#### 第 4 節

### 6-フェニル-3-トリメチルシリル-1、2-ヘキサジエン (17)

文献<sup>43)</sup>に従い、3-フェニルプロピルプロミドより合成した。

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 0.09 (9H, s), 1.80 (2H, tt,  $J$  = 7.7, 7.7 Hz), 1.99 (2H, tt,  $J$  = 3.2, 7.7 Hz), 2.64 (2H, t,  $J$  = 3.2 Hz), 4.35 (2H, t,  $J$  = 3.2 Hz), 7.15-7.29 (5H, m).

$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = -1.7, 28.2, 30.7, 35.5, 69.1, 94.1,  
125.6, 128.2, 128.3, 142.6, 208.3.

IR(neat) 1927, 1248, 839  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS Found  $m/z$  230.1484. Calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{Si}$ : M,  
230.1481.

### $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)$ 存在下、光照射による 1、2-プロパジエニルシラン 17 とアセチレンとの反応

アルゴン風船を備え付けたバイレックスの試験官に、ドライバッグ中で、トリメチルアミンN-オキシド(225 mg, 3.0 mmol)を計りとり、テトラヒドロフラン(4 ml)を加える。-30  $^{\circ}\text{C}$ でアイロペンタカルボニル(293 mg, 1.5 mmol)のテトラヒドロフラン溶液(3 ml)を加えると、 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)$ の赤色溶液が調製できる。引続き 1、2-プロパジエニルシラン 17 (115.2 mg, 0.5 mmol)とアセチレン(1.5 mmol)の混合テトラヒドロフラン溶液(4 ml)を加え、室温で100 W高圧水銀ランプにより外部光照射を行う。TLCにより、1、2-プロパジエニルシラン 17 が消失したことを確認した後、シリカゲルのショートカラム(ヘキサン:酢酸エチル = 1:1)を通すことにより、無機物を取り除く。溶媒を減圧下留去し、TLC(ヘキサン/酢酸エチル)により分離精製する。生成物の物性値を以下に示す。

### 2-フェニル-4-(4-フェニル-1-トリメチルシリル

ブチリデン) - 2 - シクロペンテン - 1 - オン (18a)

18a は 1 : 1 の E / Z 混合物として得られた。

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 0.20 (9H x 0.5, s), 0.28 (9H x 0.5, s), 1.69 (2H x 0.5, tt, J = 7.8, 8.1 Hz), 1.75 (2H x 0.5, tt, J = 7.8, 8.1 Hz), 2.31 (2H x 0.5, t, J = 8.1 Hz), 2.48 (2H x 0.5, t, J = 8.1 Hz), 2.67 (2H x 0.5, t, J = 7.8 Hz), 2.70 (2H x 0.5, t, J = 7.8 Hz), 3.12 (2H x 0.5, s), 3.19 (2H x 0.5, s), 7.17-7.41 (8H, m), 7.76-7.80 (2H, m), 7.99 (1H x 0.5, s), 8.16 (1H x 0.5, s).  
 $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = -0.2, 0.8, 31.4, 31.7, 33.2, 34.6, 35.8, 36.2, 40.3, 42.5, 125.9, 127.2, 127.4, 128.3, 128.3, 128.4, 128.4, 128.5, 128.5, 128.6, 128.6, 131.5, 131.6, 141.5, 141.7, 141.7, 142.3, 142.5, 143.2, 144.3, 145.4, 148.7, 152.2, 203.0, 204.3. (1つ重なっている。)

IR(neat) 1703, 1699, 838, 701  $\text{cm}^{-1}$ .

Anal. Found C, 79.67; H, 7.96%. Calcd for

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{OSi}$ : C, 79.95; H, 7.83%.

3 - フェニル - 4 - (4 - フェニル - 1 - トリメチルシリル  
ブチリデン) - 2 - シクロペンテン - 1 - オン (19a)

19a は 1 異性体として得られたが、E / Z は未決定。

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 0.16 (9H, s), 1.31-1.37 (2H, m), 1.96-1.99 (4H, m), 3.21 (2H, s), 6.14 (1H, s), 6.93 (2H, d, J = 7.4 Hz), 7.13 (1H, t, J = 7.4 Hz), 7.20 (2H, t, J = 7.4 Hz), 7.31-7.33 (2H, m), 7.41-7.43 (3H, m).  
 $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 0.2, 31.8, 33.1, 35.9, 44.1, 125.7, 126.5, 128.1, 128.2, 128.3, 128.4, 135.4, 138.2, 141.9, 142.3, 146.5, 171.8, 204.5.

IR(neat) 1701, 1693, 839, 700  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS Found  $m/z$  360.1903. Calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{OSi}$ : M, 360.1909.

2、3 - ジフェニル - 4 - (4 - フェニル - 1 - トリメチル  
シリルブチリデン) - 2 - シクロペンテン - 1 - オン (18b)

18b は 9 : 1 の E / Z 混合物として得られたが、E / Z は未決定。

白色結晶。

Mp 130-132 °C (Hexane-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

<sup>1</sup>H NMR δ = -0.29 (9H x 0.1, s), 0.18 (9H x 0.9, s), 1.31-1.35 (2H, m), 1.89-1.96 (4H, m), 3.35 (2H x 0.9, s), 3.36 (2H x 0.1, s), 6.94-7.35 (15H, m).

IR(neat) 1699, 845, 837, 733, 698 cm<sup>-1</sup>.

Anal Found C, 82.23; H, 7.51%. Calcd for

C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>OSi: C, 82.52; H, 7.39%.

2-ブチル-4-(4-フェニル-1-トリメチルシリルブチリデン)-2-シクロペンテン-1-オン (18c)

18c は 2 : 1 の E / Z 混合物として得られたが、E / Z は未決定。

<sup>1</sup>H NMR δ = 0.13 (9H x 0.67, s), 0.20 (9H x 0.33, s), 0.90 (3H x 0.33, t, J = 6.8 Hz), 0.92 (3H x 0.66, t, J = 6.7 Hz), 1.24-1.37 (2H, m), 1.41-1.49 (2H, m), 1.60-1.70 (2H, m), 2.19-2.27 (2H + 2H x 0.33, m), 2.34-2.37 (2H x 0.67, m), 2.61 (2H x 0.33, t, J = 7.9 Hz), 2.64 (2H x 0.67, t, J = 7.5 Hz), 2.90 (2H x 0.33, s), 2.97 (2H x 0.67, s), 7.13-7.29 (5H, m), 7.51 (1H x 0.67, s), 7.58 (1H x 0.33, s).

<sup>13</sup>C NMR δ = -0.2, 0.7, 13.8, 13.8, 22.4, 22.5, 24.5, 29.9, 29.9, 31.2, 31.8, 33.1, 34.3, 35.8, 36.2, 39.1, 41.3, 125.9, 128.3, 128.3, 128.4, 139.6, 141.6, 141.8, 141.9, 143.3, 145.0, 147.1, 147.6, 149.4, 152.7, 205.2, 206.5. (3つ重なっている)

IR(neat) 1697, 837 cm<sup>-1</sup>.

Anal Found C, 77.67; H, 9.43%. Calcd for

C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>OSi: C, 77.39 H, 9.47%.

3-ブチル-4-(4-フェニル-1-トリメチルシリルブチリデン)-2-シクロペンテン-1-オン (19c)

19c は > 20 : 1 の E / Z 混合物として得られたが、E / Z は

未決定。

$^1\text{H}$  NMR (major isomer)  $\delta$  = 0.16 (9H, s), 0.91 (3H, t,  $J$  = 7.4 Hz), 1.27-1.32 (2H, m), 1.49 (2H, tt,  $J$  = 7.6, 7.6 Hz), 1.62-1.67 (2H, m), 2.43-2.47 (2H, m), 2.50 (2H, t,  $J$  = 7.6 Hz), 2.64 (2H, t,  $J$  = 7.4 Hz), 3.02 (2H, s), 6.08 (1H, s), 7.14-7.28 (5H, m).

$^{13}\text{C}$  NMR (major isomer)  $\delta$  = 0.3, 13.9, 22.5, 30.6, 31.7, 32.5, 33.3, 36.3, 43.7, 126.0, 128.4, 128.5, 133.4, 141.5, 143.3, 144.1, 175.0, 205.4.

IR(neat) 1697, 837  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS Found  $m/z$  340.2222. Calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{OSi}$ : M, 340.2222.

## 2、3-プロピル-3-(4-フェニル-1-トリメチルシリルブチリデン)-2-シクロペンテン-1-オン (18d)

18d は 2 : 1 の E / Z 混合物を分離できたが、E / Z は未決定。

Major isomer

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 0.15 (9H, s), 0.89 (3H, t,  $J$  = 7.1 Hz), 0.91 (3H, t,  $J$  = 7.1 Hz), 1.39-1.46 (4H, tq x 2,  $J_t = J_q$  = 7.1 Hz), 1.65-1.69 (2H, m), 2.19 (2H, t,  $J$  = 7.8 Hz), 2.38-2.44 (4H, m), 2.64 (2H, t,  $J$  = 7.4 Hz), 2.97 (2H, s), 7.15-7.28 (5H, m).

$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 0.5, 14.3, 14.3, 22.1, 23.1, 25.4, 31.2, 31.4, 33.5, 36.3, 42.8, 126.0, 128.4, 128.4, 140.5, 141.6, 142.2, 145.5, 167.0, 205.5.

IR(neat) 1697, 839  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS Found  $m/z$  368.2554. Calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{OSi}$ : M, 368.2535.

Minor isomer

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 0.22 (9H, s), 0.91 (3H, t,  $J$  = 7.4 Hz), 0.96 (3H, t,  $J$  = 7.4 Hz), 1.38-1.50 (4H, tq x 2,  $J_t = J_q$  = 7.4 Hz), 1.58-1.66 (2H, m), 2.21 (2H, t,  $J$  = 7.8 Hz), 2.96 (2H, t,  $J$  = 8.0 Hz), 2.56-2.60 (4H, m), 2.96 (2H, s), 7.12-7.27 (5H, m).

$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 1.9, 14.1, 14.3, 21.7, 23.7, 26.1, 31.1, 32.3, 36.0, 36.6, 42.0, 125.9, 128.3, 128.4, 139.0, 141.9, 146.0, 146.7, 168.5, 204.5.

IR(neat) 1697, 839  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS Found  $m/z$  368.2535. Calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{OSi}$ : M, 368.2535.

4-ベンジリデン-2-フェニル-2-シクロペンテン-1-オン (21) は文献<sup>46)</sup>の物性値と一致した。

4-ベンジリデン-3-フェニル-2-シクロペンテン-1-オン (22)

22 は 2 : 1 の E / Z 混合物として得られたが、E / Z は未決定。

$^1\text{H}$  NMR  $\delta$  = 3.09 (2H x 0.33, s), 3.45 (2H x 0.67, s), 6.31 (1H x 0.67, s), 6.40 (1H x 0.33, d,  $J$  = 1.4 Hz), 6.71 (1H x 0.67, s), 6.80-7.50 (10H + 1H x 0.33, m).

$^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  = 40.8, 44.4, 127.0, 127.2, 127.6, 127.7, 128.4, 128.7, 128.7, 128.7, 128.8, 129.3, 129.3, 129.8, 131.1, 133.6, 134.7, 134.9, 135.4, 136.2, 136.5, 136.7, 170.0, 173.1, 203.6, 204.2. (2つ重なっている。)

IR(neat) 1693, 764, 698  $\text{cm}^{-1}$ .

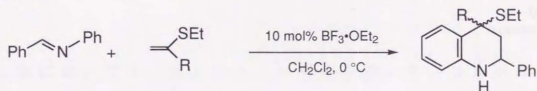
HRMS Found  $m/z$  246.1047. Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}$ : M, 246.1045.



オレフィンにアルキルチオ基を導入したビニルスルフィド類は、硫黄上の非共有電子対からの電子の流れ込みにより、電子密度が上昇している。本論文は、そのような高い反応性を有するビニルスルフィド類を用いる、環状化合物合成法の開発について述べたものである。

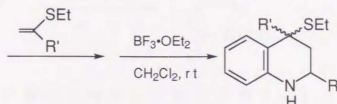
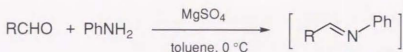
第一章では、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  存在下における、*N*-フェニルシッフ塩基をジエン、ビニルスルフィドをジエノフィルとする[4+2]付加環化反応について述べた。

すなわち、ベンズアルデヒド由来の *N*-フェニルシッフ塩基とビニルスルフィド類との反応では、塩化メチレン中10 mol%の  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  を添加することにより、[4+2]付加環化反応が高収率で進行し、2-フェニル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン誘導体が得られた。特に、1位にトリメチルシリル基を有するビニルスルフィドをジエノフィルとして用いた場合、反応はほぼ定量的、かつジアステレオ選択的に進行した。(第2節)

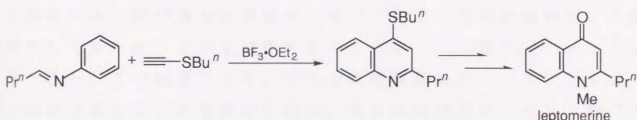


脂肪族アルデヒド由来のシッフ塩基をジエンとして用いる反応の場合には、溶媒としてトルエンを用い、アルデヒドとアニリンより、系中でシッフ塩基を調製し、それを単離せずに、引き続き、ビニルスルフィド、等量の  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  を作用させることによって、高収率で[4+2]付加環化反応が進行し、2-アルキル置換-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン誘導体を与えた。(第3節)





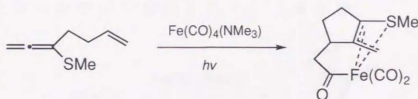
さらに、シッフ塩基をジエンとする本反応は、ビニルスルフィドのみならず、アルキニルスルフィドをジエノフィルとして用いても進行し、ジヒドロキノリン、ならびにキノリン誘導体が高収率で得られた。また、ジエノフィルとしてアルキニルスルフィドを用いることによって、キノリンの4位にアルキルチオ基を導入できることから、引続き塩基条件下における加水分解で、4-キノロンへ容易に変換できる。これを利用し、短行程で、4-キノロンアルカロイドの合成を行った。(第4節)



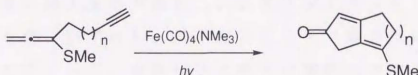
第二章においては、鉄カルボニル錯体を用いる、カルボニル化を伴う、分子内および分子間エン-アレン、イン-アレンカップリング反応について述べた。

すなわち、 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)$ 存在下、側鎖末端にオレフィン部位を有する1,2-プロパジエニルスルフィドに対し光照射を行うと、環化ならびに一酸化炭素の挿入が進行した、 $\eta^3$ -アリル単核鉄錯体を得られ、その構造をX線結晶解析により決定した。同条件下、同様に側鎖末端にオレフィン部位を有する1,2-プロパジエニルシランの反応を試みたところ、環化錯体を含め、環化した生成物は全く得られなかった。この結果により、アルキルチオ基が、環化反応、ならびに錯体の安定化に有効に働いていることがわかった。(第2

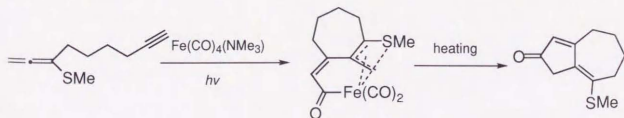
節)



次に、同条件下、側鎖末端にアセチレン部位を有する1,2-プロパジエニルスルフィドに対し光照射を行うと、アレンとアセチレンとの間でのカップリング反応ならびに一酸化炭素の挿入反応が進行した後、鉄が還元的脱離したと考えられる二環性ジエノンが得られた。

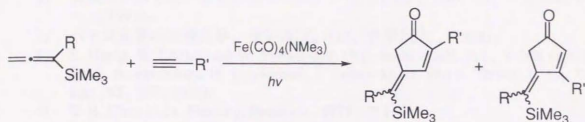


また、5-ヘキシニル-1,2-プロパジエニルスルフィドを用いた場合には、鉄が還元的脱離する前の、アリル単核鉄錯体が主生成物として得られ、それを加熱することによって二環性ジエノンへ変換できた。この結果により、アリル単核鉄錯体が、ジエノン生成の中間体であることが確かめられた。本反応は側鎖のメチレン鎖の長さを代えるだけで、ビシクロ[n.3.0] (n=3-5) 骨格を構築できる有用な反応であるだけでなく、1,2-プロパジエニルスルフィドを用いることにより、生成物にビニルスルフィド部位が導入できることから、引続き様々な変換反応が期待できる。(第3節)



また $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)$ は、分子間アレン-インカップリング反応においても有効な試剤であり、特に、1,2-プロパジエニルシランを用いた場合には、種々のアセチレンとの間で、一酸化炭素の挿

入を伴うカップリング反応が収率良く進行し、対応する4-メチレン-2-シクロペンテノンが得られた。(第4節)



以上のように、ビニルスルフィド類とシッフ塩基との反応では、[4+2]付加環化反応が進行し、キノリン骨格を与え、アセチレンと1,2-プロパジエニルスルフィドとの分子内反応では、環化ならびに一酸化炭素の挿入反応が進行し、2環性ジエノンを与えた。反応形式は異なるが、いずれも、ビニルスルフィド類の反応性を有効に利用することによって、合成化学上有用な環状化合物の合成法を開発することができた。

# 引用文献

- 1) 金属反応剤を用いる不斉化学合成、季刊化学総説、No. 19、学会出版センター (1993)。
- 2) ヘテロ元素の有機化学、化学増刊、115、化学同人 (1988)。
- 3) S. Hunig, E. Lucke, and W. Brenninger, *Org. Synth. Coll. Vol.*, V, 808 (1961); G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkoviz, and R. Terrell, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 207 (1963).
- 4) T. H. Chan and I. Fleming, *Synthesis*, **1979**, 761.
- 5) S. Danishefsky, T. Kitahara, P. F. Schuda, and S. J. Etheredge, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3028 (1976); S. Danishefsky, T. Kitahara, R. McKee, and P. F. Schuda, *ibid.*, **98**, 6715 (1976); S. Danishefsky, P. F. Schuda, T. Kitahara, and S. J. Etheredge, *ibid.*, **99**, 6066 (1977).
- 6) A. J. Birch, P. E. Cross, J. Lewis, D. A. White, and S. B. Wild, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 332; A. J. Birch, K. B. Chamberlain, M. A. Haas, and D. J. Thompson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1973**, 1882; R. E. Ireland, G. G. Brown, Jr., R. H. Stanford, Jr., and T. C. McKenzie, *J. Org. Chem.*, **39**, 51 (1974).
- 7) A. J. Pearson and M. K. O'Brien, *J. Org. Chem.*, **54**, 4663 (1989).
- 8) B. M. Trost, and P. J. Metzner, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3572 (1980).
- 9) D. Seebach, *Synthesis*, **1969**, 17.
- 10) T. A. Blumenkopf, M. Bratz, A. Castaneda, G. C. Look, L. E. Overman, D. Rodriguez, and A. S. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4386 (1990).
- 11) a) Y. Hayashi and K. Narasaka, *Chem. Lett.*, **1989**, 793; b) Y. Hayashi and K. Narasaka, *ibid.*, **1990**, 1295; c) Y. Hayashi, S. Niihata, and K. Narasaka, *ibid.*, **1992**, 2091; d) K. Narasaka, Y. Hayashi, H. Shimadzu, and S. Niihata, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8869 (1992).
- 12) Y. Ichikawa, A. Narita, A. Shiozawa, Y. Hayashi, and K. Narasaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1919.
- 13) K. Narasaka, H. Kusama, and Y. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 1471 (1991).
- 14) K. Narasaka, T. Shibata, and Y. Hayashi, *ibid.*, **65**, 1392 (1992).
- 15) B. M. Trost, S. Matsubara, and J. J. Caringi, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8745 (1989).
- 16) A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 543 (1966).
- 17) D. J. Hart and D.-C. Ha, *Chem. Rev.*, **89**, 1447 (1989) and references cited therein.
- 18) I. Ojima, S. Inaba, and K. Yoshida, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 3643.
- 19) T. Mukaiyama, K. Kashiwagi, and S. Matsui, *Chem. Lett.*, **1989**, 1397.
- 20) L. S. Povarov, V. I. Grigos, and B. M. Mikhailov, *Izd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1963**, 2039.
- 21) Review; T. Kametani and H. Kasai, *Studies in Natural Products Chemistry*, **3**, 385 (1989); T. Kametani, H. Takeda, Y. Suzuki, and T. Honda, *Heterocycles*, **22**, 275 (1984); T. Kametani, H. Takeda, Y. Suzuki, and T. Honda, *Syn. Commun.*, **15**, 499 (1985); T. Kametani, H. Furuyama, Y. Fukuoka, H. Takeda, Y. Suzuki, and T. Honda, *J. Heterocyclic Chem.*, **23**, 185 (1986); T. Kametani, H. Takeda, Y. Suzuki, H. Kasai, and T. Honda, *Heterocycles*, **24**, 3385 (1986).
- 22) Y. Nomura, M. Kimura, Y. Takeuchi, and S. Tomoda, *Chem. Lett.*, **1978**, 267.
- 23) V. I. Akhmedzhanova, I. A. Bessonova, and S. Y. Yunusov, *Khim. Prikl. Soedin.*, **1986**, 84.
- 24) M. Ishikura, I. Oda, and M. Terashima, *Heterocycles*, **23**, 2375 (1985).
- 25) A 4-amino-1-methyl-quinolinium derivative is hydrolyzed to a 1-methyl-4-quinolone

- derivative under basic conditions; A. D. Ainley, F. H. S. Curd, W. Hepworth, A. G. Murray, and C. H. Vasey, *J. Chem., Soc.*, **1953**, 59.
- 26) Reviews of quinoline alkaloids; M. F. Grundon, *Natural products Report*, **1**, 195 (1984), **2**, 393 (1985), **4**, 415 (1987), **5**, 293 (1988) **7**, 131 (1990); J. P. Michael, *Natural products Report*, **8**, 53 (1991), **9**, 25 (1992) and references cited therein.
  - 27) "Handbook of Heterocyclic Chemistry", ed by A. R. Katritzky, Pergamon Press, Oxford (1985), Chap. 4, pp. 379.
  - 28) E. J. Corey, C.-M. Yu, and D.-H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 878 (1990); M. Suzuki, Y. Morita, and R. Noyori, *J. Org. Chem.*, **55**, 441 (1990); M. Ishiguro, N. Ikeda, and H. Yamamoto, *ibid.*, **47**, 2225 (1982); M. S.-Karila, M. L. Capmau, and W. Chodkiewicz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1973**, 3371; J.-L. Moreau, *ibid.*, **1975**, 1248; D. G.-Dron, M. L. Capmau, and W. Chodkiewicz, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 37; E. Favre and M. Gaudemar, *J. Organomet. Chem.*, **92**, 17 (1975).
  - 29) F. L. Bowden and R. Giles, *Coord. Chem. Rev.*, **20**, 81 (1976).
  - 30) R. G. Schultz, *Tetrahedron*, **20**, 2809 (1964).
  - 31) R. D. Walkup and G. Park, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 1023 (1987).
  - 32) D. Lathbury, P. Vernon, and T. Gallagher, *ibid.*, **27**, 6009 (1986).
  - 33) M. Ahmar, J.-J. Barieux, B. Cazes, and J. Gore, *Tetrahedron*, **43**, 513 (1987); B. Cazes, *Pure & Appl. Chem.*, **62**, 1867 (1990).
  - 34) B. M. Trost and G. Kottirsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2816 (1990); B. M. Trost and J. M. Tour, *ibid.*, **110**, 5231 (1988).
  - 35) D. Martina, F. Brion, and A. D. Cian, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 857 (1982).
  - 36) L. S. Trifonov, A. S. Orahovats, A. Linden, and H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta*, **75**, 1872 (1992).
  - 37) 柴田 高範、修士論文。
  - 38) Similar binuclear complex was obtained in the reaction with methyl 1,2-propadienyl sulfide and  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ : D. Seyferth, L. L. Anderson, W. B. Davis, and M. Cowie, *Organometallics*, **11**, 3736 (1992).
  - 39) R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2460 (1962).
  - 40) J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, P. L. Josty, and J. Lewis, *J. Organomet. Chem.*, **39**, 329 (1972).
  - 41) A. J. Pearson and R. A. Dubbert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 202.
  - 42) Y. Shvo and E. Hazum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 829; J. Elzinga and H. Hogeveen, *ibid.*, **1977**, 705.
  - 43) R. L. Danheiser, D. J. Carini, D. M. Fink, and, A. Basak, *Tetrahedron*, **39**, 935 (1983) and references cited therein.
  - 44) A. J. Pearson, R. J. Shively, Jr., and R. A. Dubbert, *Organometallics*, **11**, 4096 (1992); H.-J. Knolker, J. Heber, and C. H. Mahler, *Synlett*, **1992**, 1002.
  - 45) L. P. M. Bushnell, E. R. Evitt, and, R. G. Bergman, *J. Organomet. Chem.*, **157**, 445 (1978).
  - 46) R. Aumann and H.-J. Weidenhaupt, *Chem. Ber.*, **120**, 23 (1987).
  - 47) L. A. Bigelow and H. Eatough, *Org. Synth. Coll. Vol.*, **1**, 80 (1932).
  - 48) C. C. Price and R. G. Gillis, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4750 (1953).
  - 49) L. Brandsma, H. E. Wijers, and M. C. Jonker, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **83**, 208 (1964).
  - 50) K. Narasaka, K. Hayashi, and Y. Hayashi, *Tetrahedron* in press.



## 報文目録

1. "Reactions of 1,2-Propadienyl Sulfides with Aldehydes and Acetals Catalyzed by  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ", K. Narasaka, T. Shibata, and Y. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2825 (1992).
2. " $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  Catalyzed [4+2] Cycloaddition Reactions of *N*-Aryl Schiff's Bases with 1-Alkenyl, 1,2-Propadienyl, and 1-Alkynyl Sulfides", K. Narasaka and T. Shibata, *Heterocycles*, **35**, 1039 (1993).
3. "Conversion of 1-( $\omega$ -Alkynyl)-1,2-propadienyl Sulfides to Bicyclic Dienones by the Use of Iron Carbonyl Complex", K. Narasaka and T. Shibata, *Chem. Lett.*, 1994, 315.



## Reactions of 1,2-Propadienyl Sulfides with Aldehydes and Acetals Catalyzed by $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

Koichi NARASAKA,\* Takanori SHIBATA,  
and Yujiro HAYASHI

Department of Chemistry, Faculty of Science,  
The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113  
(Received June 29, 1992)

Ene reaction proceeds between 1-alkyl-1,2-propadienyl sulfides and aldehydes in the presence of  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  to afford 1,3-dienes possessing an alkylthio group. On the other hand, the reactions of 1-silyl-1,2-propadienyl sulfides with aldehydes or their dimethylacetals give aldol-type addition products,  $\alpha$ -methylene acylsilanes.

In organic synthesis, allene compounds<sup>1)</sup> have been used for the introduction of three carbon units. For example, various kinds of 1,2-propadienyl metals have been devised for the introduction of propargyl or 1,2-propadienyl groups.<sup>2)</sup> 1,2-Propadienyl ethers are also used as a dienophile in intramolecular [4+2] cycloaddition<sup>3)</sup> and 1,2-propadienyl silanes react with aldehydes and  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones to give [3+2] cycloadducts.<sup>4)</sup>

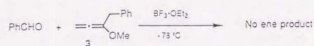
In the previous paper,<sup>5)</sup> we have reported the Lewis acid-catalyzed [2+2] cycloaddition reactions between electron-deficient olefins and 1,2-propadienyl sulfides, while oxygen analogue, 1,2-propadienyl ether, fails to react under the same reaction conditions. These results indicate the reactivity of allenes is increased by the introduction of an alkylthio group.<sup>6)</sup> 1,2-Propadienyl sulfides are expected to react with other electrophiles, and the reactions of 1,2-propadienyl sulfides with aldehydes or acetals were examined in the presence of Lewis acid, and the full details of these results are described in this paper.<sup>7)</sup>

### Results and Discussion

**Reaction between 1-Alkyl-1,2-propadienyl Sulfides and Aldehydes.** When a mixture of 3-methylthio-4-phenyl-1,2-butadiene (1a) and benzaldehyde was treated with  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  at  $-78^\circ\text{C}$  in dichloromethane, ene reaction proceeded to give 2-methylene-3-methylthio-1,4-diphenyl-3-buten-1-ol (2a) in 34% yield (Table 1, Entry

1). After screening several Lewis acids, it was found that  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  catalyzes the reaction effectively, giving the 1,3-diene 2a in 83% yield (Entry 3).

On the other hand, when the alkoxy analogue of 1a, 3-methoxy-4-phenyl-1,2-butadiene (3), was employed, no reaction proceeded with benzaldehyde. As expected, an alkylthio substituent effectively increases the reactivity of allene compounds as an ene component.<sup>8)</sup> In fact, there is no precedent in which Lewis acid-catalyzed ene reaction proceeds at such low temperature except for the reactions using highly reactive aldehydes such as glyoxylate derivatives,<sup>9)</sup> or polyhalogenated aldehydes.<sup>10)</sup>



By employing  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  in dichloromethane, 1-alkyl-1,2-propadienyl sulfides 1a–c reacted with various aldehydes and the results are shown in Table 2.

The present reaction has the wide generality both in aldehydes and 1,2-propadienyl sulfides. That is, not only an aromatic aldehyde but also aliphatic and  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes are utilized as enophiles and various 1-alkyl-1,2-propadienyl sulfides can be employed as ene components to afford the corresponding 2-methylthio-1,3-butenes. When 1,2-propadienyl sulfide 1a was employed, Z isomers of the ene products were preferentially generated (Entries 1–4). 2-Methylthio-1,3-dienes bearing no substituent on the terminal positions, which are relatively unstable in acidic conditions, were prepared in good yields from 1c, owing to the mild reaction conditions (Entries 10–13).

Allene derivatives have been used as an ene component only in the intramolecular ene reaction<sup>11)</sup> or in the reaction with the reactive enophiles such as hexafluoroacetone and acetylene dicarboxylate.<sup>12)</sup> The present study disclosed that the intermolecular ene reaction proceeds with various aldehydes by employing 1,2-propadienyl sulfides and synthetically useful 1,3-dienes possessing an alkylthio group<sup>13)</sup> are prepared in good yields.

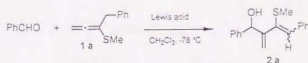


Table 1. Effect of Lewis Acid in the Ene Reaction of 1a

Entry	Lewis acid	Yield/%
1	$\text{Et}_2\text{AlCl}$	34
2	$\text{EtAlCl}_2$	50
3	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	83
4	$\text{SnCl}_4$	43
5	$\text{TiCl}_4$	0
6	$\text{ZrCl}_4$	48

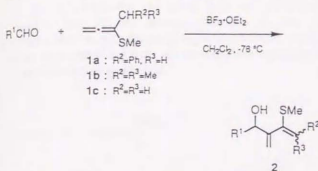
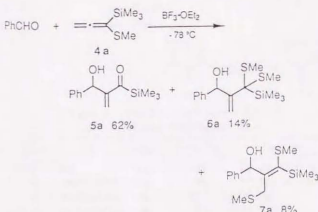


Table 2. The Ene Reaction between Aldehydes and 1,2-Propadienyl Sulfides

Entry	R <sup>1</sup>	Allene	Yield/% (Z:E)
1	Ph	1a	83 (15:1) (2a)
2	PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1a	73 (10:1) (2b)
3	Pr <sup>i</sup>	1a	62 (6:1) (2c)
4	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	1a	67 (6:1) (2d)
5	Ph	1b	75 (2e)
6	PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1b	88 (2f)
7	Pr <sup>i</sup>	1b	83 (2g)
8	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	1b	68 (2h)
9	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH	1b	64 (2i)
10	Ph	1c	80 (2j)
11	PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1c	55 (2k)
12	Pr <sup>i</sup>	1c	57 (2l)
13	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	1c	61 (2m)

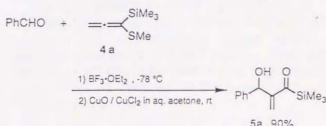
Reaction between 1-Silyl-1,2-propadienyl Sulfides and Aldehydes or Acetals. The ene reaction proceeded between 1-alkyl-1,2-propadienyl sulfides and aldehydes, then, 1-silyl-1,2-propadienyl sulfide, which cannot act as an ene component, was submitted to the reaction with aldehydes.

When a mixture of benzaldehyde and 1-methylthio-1-trimethylsilyl-1,2-propadiene (4a) was treated with BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, the aldol-type addition reaction proceeded to afford an α-methylene acylsilane<sup>14</sup> 5a in 62% yield along with the bis(methylthio) derivatives, 6a and 7a, in 14 and 8% yield, respectively.



The formation of these bis(methylthio) adducts 6a and 7a was due to the presence of methanethiol, which

was generated in quenching the reaction. To scavenge methanethiol, the reaction was quenched with copper(II) chloride and copper(II) oxide in wet acetone.<sup>15</sup> As a result, the desired α-methylene acylsilane 5a was obtained in good yield (90%) without the formation of 6a and 7a.



Both of aryl and aliphatic aldehydes provide the corresponding β-hydroxy-α-methylene acylsilanes in high yields without the formation of bis(methylthio) adducts 6 and 7 (Table 3, Entries 1–4). Only in the reaction of cinnamaldehyde, the yield was low because of the instability of the adduct 5e under acidic conditions. By quenching the reaction with saturated aq NaHCO<sub>3</sub> solution, however, 5e was obtained in moderate yield along with the formation of bis(methylthio) adducts (6e and 7e).

Another notable feature of the present aldol-type reaction is as follows. Danheiser et al. reported the [3+2] cycloaddition between 1-alkyl-1,2-propadienylsilane (8) and aldehydes catalyzed by TiCl<sub>4</sub>, where the γ-position of 1,2-propadienylsilane reacts with aldehydes

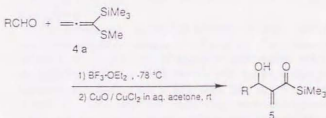
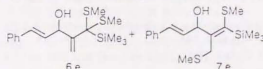


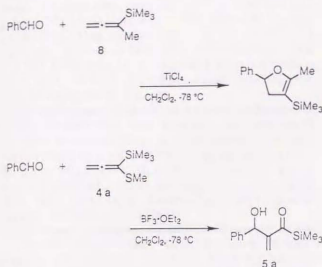
Table 3. The Reaction between Aldehydes and 1,2-Propadienyl Sulfides 4a

Entry	R	Temp/°C	Yield/%
1	Ph	-78	90 (5a)
2	PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	-45	77 (5b)
3	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-45	77 (5c)
4	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	-45	78 (5d)
5	PhCH=CH	-78	17 (5e)
6 <sup>a</sup>	PhCH=CH	-78	50 (5e) <sup>15</sup>

a) The reaction was quenched with saturated aq NaHCO<sub>3</sub> solution, and the following bis(methylthio) adducts 6e and 7e were also generated (18% in total).



to give dihydrofurans with 1,2-migration of silyl substituent.<sup>4)</sup> But in the present reaction of the 1,2-propadienyl sulfide **4a**, no [3+2] cycloaddition product was obtained and  $\beta$ -hydroxy- $\alpha$ -methylene acylsilane **5a** was afforded in good yield.



Next, acetals<sup>17)</sup> were submitted to the reaction with 1-silyl-1,2-propadienyl sulfides **4**. Various acetals reacted with 1-silyl-1,2-propadienyl sulfides in the presence of  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (Table 4). The reactions of dimethylacetals of benzaldehyde and cinnamaldehyde gave the corresponding  $\beta$ -alkoxy- $\alpha$ -methylene acylsilanes (**9a,b**) in good yields accompanied with the formation of desilylated products (**10a,b**) (Entries 1, 2). By employing dimethylacetals of aliphatic aldehydes, the reaction of **4a** gave a complex mixture and the yields of acylsilanes were low (Entries 3, 4). On the contrary, when 1-*n*-butyldimethylsilyl-1-methylthio-1,2-propadiene (**4b**)

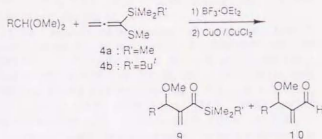


Table 4. The Reaction between Acetals with 1,2-Propadienyl Sulfide **4a, b**

Entry	R	Allene	Temp/°C	Yield/%
1	Ph	<b>4a</b>	-78	68 ( <b>9a</b> ) 16 ( <b>10a</b> )
2	PhCH=CH	<b>4a</b>	-78	70 ( <b>9b</b> ) 16 ( <b>10b</b> )
3	PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	<b>4a</b>	-45	<30 ( <b>9c</b> )
4	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	<b>4a</b>	-45	<30 ( <b>9d</b> )
5	Ph	<b>4b</b>	-78	81 ( <b>9e</b> )
6	PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	<b>4b</b>	-45	62 ( <b>9f</b> )
7	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	<b>4b</b>	-45	62 ( <b>9g</b> )

having more bulky silyl group was employed, the yields of the reaction with dimethylacetals of aliphatic aldehydes were improved, and moreover, the formation of desilylated product was suppressed (Entries 5–7).

This paper disclosed that ene and aldol-type addition reactions proceed between 1,2-propadienyl sulfides and aldehydes or acetals. In the case of 1-alkyl-1,2-propadienyl sulfides, ene reaction proceeds to provide 1,3-dienes possessing an alkylthio group (Table 2). 1-Trialkylsilyl-1,2-propadienyl sulfides react with aldehydes or their dimethylacetals to give various  $\alpha$ -methylene acylsilanes (Tables 3 and 4). Thus, allene derivatives are employed effectively for carbon-carbon bond formation reactions by the introduction of an alkylthio group.

### Experimental

**General.** <sup>1</sup>H NMR spectra (500 MHz) and <sup>13</sup>C NMR spectra (125 MHz) were measured with Bruker AM500 spectrometer, using tetramethylsilane as the internal standard. CDCl<sub>3</sub> was used as solvent. IR spectra were recorded with Horiba FT 300-S spectrophotometer. High-resolution mass spectra (HRMS) were obtained with JEOL JMS-D300 mass spectrometer at ionization energy of 70 eV.

Preparative thin-layer chromatography (TLC) was performed on a silica gel (Wakogel B-5F). Dichloromethane was distilled from P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, then from CaH<sub>2</sub>, and dried over Molecular Sieves 4A (MS 4A). BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> was distilled from CaH<sub>2</sub>. Copper(II) chloride and copper(I) oxide were reagent grade and were used without further purification. Aldehydes were used after distillation.

3-Methylthio-4-phenyl-1,2-butadiene (**1a**),<sup>18)</sup> 4-methyl-3-methylthio-1,2-pentadiene (**1b**),<sup>19)</sup> and 3-methylthio-1,2-butadiene (**1c**)<sup>18)</sup> were prepared according to the literature procedures.

All the operations were carried out under an argon atmosphere.

**Typical Procedure for the Ene Reaction between Aldehyde and 1,2-Propadienyl Sulfide 1.** (Table 2). To a dichloromethane solution (3.0 ml) of aldehyde (0.40 mmol) and 1,2-propadienyl sulfide **1** (0.60 mmol) was added a dichloromethane solution (2.0 ml) of BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (68.1 mg, 0.48 mmol) at -78°C. After being stirred for 10 h, the reaction mixture was quenched with saturated aqueous sodium hydrogencarbonate. Organic materials were extracted with dichloromethane and the combined extracts were washed with brine and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified by TLC to afford the product.

Spectral data and physical properties of the ene products are as follows.

(Z)-2-Methylene-3-methylthio-1,4-diphenyl-3-buten-1-ol (**2a-Z**). IR (neat) 3434, 1598, 1444 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR  $\delta$ =2.12 (s, 3H), 2.37 (bs, 1H), 5.38 (s, 1H), 5.46 (s, 1H), 5.60 (s, 1H), 6.51 (s, 1H), 7.20–7.34 (m, 10H); <sup>13</sup>C NMR  $\delta$ =16.3, 73.3, 115.3, 126.7, 127.2, 127.6, 127.9, 128.3, 129.4, 131.3, 136.3, 136.4, 141.7, 150.7. Anal. Calcd for C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>OS: C, 76.56; H, 6.42; S, 11.35%. Found: C, 76.26; H, 6.41; S, 11.47%.

(E)-2-Methylene-3-methylthio-1,4-diphenyl-3-buten-1-ol (**2a-E**). Mp 75°C; IR (KBr) 3419, 1592, 1446 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR  $\delta$ =2.13 (s, 3H), 2.20 (bs, 1H), 5.23 (s, 1H), 5.41 (d, 1H, J=1.2

H<sub>2</sub>, 5.54 (d, 1H,  $J=1.2$  Hz), 6.35 (s, 1H), 7.24–7.34 (m, 10H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta=15.6, 74.7, 117.9, 124.1, 126.6, 126.7, 127.7, 128.1, 128.2, 128.3, 136.9, 137.6, 141.4, 148.6$ . Anal. Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ : C, 76.56; H, 6.42; S, 11.35%. Found: C, 76.27; H, 6.42; S, 11.26%.

(Z)-4-Methylene-5-methylthio-1,6-diphenyl-5-hexen-3-ol (2b-Z). IR (neat) 3600, 1600, 1452  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=1.85$ –2.10 (m, 2H), 2.0 (bs, 1H), 2.15 (s, 3H), 2.70–2.88 (m, 2H), 4.52 (bs, 1H), 5.31 (d, 1H,  $J=1.1$  Hz), 5.40 (dd, 1H,  $J=1.1, 1.1$  Hz), 6.69 (s, 1H), 7.17–7.58 (m, 10H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta=16.5, 32.0, 37.6, 72.3, 114.4, 125.6, 127.3, 128.3, 128.4, 128.4, 129.5, 130.4, 136.2, 137.1, 141.6, 151.6$ . HRMS Found:  $m/z$  310.1379. Calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$ : M, 310.1393.

(E)-4-Methylene-5-methylthio-1,6-diphenyl-5-hexen-3-ol (2b-E). IR (neat) 3598, 1596, 1448  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=1.72$  (bs, 1H), 1.75–2.00 (m, 2H), 2.31 (s, 3H), 2.56–2.81 (m, 2H), 4.13 (bs, 1H), 5.43 (d, 1H,  $J=1.1$  Hz), 5.60 (dd, 1H,  $J=1.1, 1.1$  Hz), 6.21 (s, 1H), 7.12–7.34 (m, 10H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta=15.9, 31.9, 37.7, 72.2, 117.0, 122.3, 125.7, 126.7, 128.1, 128.3, 128.3, 128.4, 137.0, 138.1, 141.9, 149.9$ . HRMS Found:  $m/z$  310.1379. Calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$ : M, 310.1393.

(Z)-2-Methyl-4-methylene-5-methylthio-6-phenyl-5-hexen-3-ol (2c-Z). IR (neat) 3608, 1600, 1448  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=0.88$  (d, 3H,  $J=6.8$  Hz), 1.02 (d, 3H,  $J=6.9$  Hz), 1.83 (bs, 1H), 1.92–1.98 (m, 1H), 2.18 (s, 3H), 4.34 (bs, 1H), 5.33 (s, 1H), 5.34 (s, 1H), 6.70 (s, 1H), 7.22–7.57 (m, 5H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta=15.4, 16.5, 20.0, 31.4, 77.4, 114.9, 127.3, 128.0, 129.5, 130.3, 136.4, 137.6, 151.0$ . HRMS Found:  $m/z$  248.1232. Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$ : M, 248.1236.

(E)-2-Methyl-4-methylene-5-methylthio-6-phenyl-5-hexen-3-ol (2c-E). IR (neat) 3604, 1599, 1454  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=0.82$  (d, 3H,  $J=6.8$  Hz), 0.89 (d, 3H,  $J=6.8$  Hz), 1.45 (bs, 1H), 1.81–1.90 (m, 1H), 2.34 (s, 3H), 3.93 (bs, 1H), 5.51 (s, 1H), 5.56 (s, 1H), 6.11 (s, 1H), 7.14–7.49 (m, 5H). HRMS Found:  $m/z$  248.1212. Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$ : M, 248.1236.

(Z)-1-Cyclohexyl-2-methylene-3-methylthio-4-phenyl-3-buten-1-ol (2d-Z). IR (neat) 3452, 1599, 1442  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=0.99$ –1.76 (m, 11H), 1.93 (bs, 1H), 2.16 (s, 3H), 4.30 (d, 1H,  $J=4.4$  Hz), 5.30 (d, 1H,  $J=1.4$  Hz), 5.32 (d, 1H,  $J=1.4$  Hz), 6.68 (s, 1H), 7.16–7.57 (m, 5H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta=16.4, 26.1, 26.1, 26.3, 26.4, 30.4, 41.4, 77.1, 115.0, 127.2, 127.9, 129.5, 130.2, 136.4, 137.6, 150.6$ . HRMS Found:  $m/z$  288.1559. Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$ : M, 288.1549.

(E)-1-Cyclohexyl-2-methylene-3-methylthio-4-phenyl-3-buten-1-ol (2d-E). IR (neat) 3489, 1593, 1446  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=0.86$ –1.77 (m, 12H), 2.33 (s, 3H), 3.90 (d, 1H,  $J=2.5$  Hz), 5.48 (s, 1H), 5.51 (s, 1H), 6.11 (s, 1H), 7.14–7.56 (m, 5H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta=15.9, 25.8, 26.0, 26.4, 26.5, 30.7, 41.4, 76.9, 117.8, 121.1, 126.6, 128.0, 128.3, 136.8, 137.2, 146.8$ . HRMS Found:  $m/z$  288.1552. Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$ : M, 288.1549.

4-Methyl-2-methylene-3-methylthio-1-phenyl-3-penten-1-ol (2e). IR (neat) 3432, 1635, 1444  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=1.36$  (s, 3H), 1.86 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 2.80 (bs, 1H), 4.82 (d, 1H,  $J=1.7$  Hz), 5.40 (d, 1H,  $J=1.7$  Hz), 5.44 (s, 1H), 7.22–7.35 (m, 5H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta=16.4, 21.7, 22.1, 75.7, 115.2, 126.5, 126.8, 127.4, 128.0, 137.6, 141.7, 147.5$ . HRMS Found:  $m/z$  234.1086. Calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ : M, 234.1079.

6-Methyl-4-methylene-5-methylthio-1-phenyl-5-hepten-3-ol (2f). IR (neat) 3411, 1633, 1444  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=1.74$ –2.01 (m, 2H), 1.79 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 2.19 (d, 1H,  $J=4.8$  Hz), 2.65–2.89 (m, 2H), 4.32–4.34 (m, 1H), 4.81 (d, 1H,  $J=1.8$  Hz), 5.41 (dd, 1H,  $J=1.8, 1.8$  Hz), 7.15–7.28 (m, 5H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta=16.5, 22.0, 23.0, 32.4, 37.5, 73.5, 115.0,$

125.8, 127.7, 128.4, 128.5, 137.3, 142.2, 148.0. HRMS Found:  $m/z$  262.1370. Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$ : M, 262.1393.

2,6-Dimethyl-4-methylene-5-methylthio-5-hepten-3-ol (2g). IR (neat) 3475, 1623, 1459  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=0.88$  (d, 3H,  $J=6.8$  Hz), 0.98 (d, 3H,  $J=6.8$  Hz), 1.76–1.85 (m, 1H), 1.80 (s, 3H), 1.89 (bs, 1H), 1.96 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 4.15–4.17 (m, 1H), 4.87 (d, 1H,  $J=1.8$  Hz), 5.38 (dd, 1H,  $J=1.8, 1.8$  Hz). Anal. Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$ : C, 69.94; H, 10.06; S, 13.34%. Found: C, 69.83; H, 9.98; S, 13.16%.

1-Cyclohexyl-2-methylene-3-methylthio-3-penten-1-ol (2h). IR (neat) 3464, 1628, 1446  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=1.02$ –1.77 (m, 11H), 1.79 (s, 3H), 1.92 (d, 1H,  $J=4.3$  Hz), 1.96 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 4.14 (bs, 1H), 4.86 (d, 1H,  $J=1.9$  Hz), 5.33 (s, 1H). HRMS Found:  $m/z$  240.1534. Calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$ : M, 240.1548.

2-Methyl-4-methylene-3-methylthio-2,6-decadien-5-ol (2i). IR (neat) 3428, 1668, 1635, 1438  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=0.84$  (t, 3H,  $J=7.4$  Hz), 1.35 (t, 2H,  $J=7.2$  Hz), 1.72 (s, 3H), 1.72 (s, 3H), 1.92 (s, 3H), 1.94–1.99 (m, 2H), 2.01 (s, 3H), 2.32 (bs, 1H), 4.72 (d, 1H,  $J=7.0$  Hz), 4.77 (s, 1H), 5.38 (s, 1H), 5.43 (dd, 1H,  $J=7.0, 15.3$  Hz), 5.65 (dt, 1H,  $J=15.3$  Hz,  $J=7.2$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta=13.6, 16.3, 21.7, 22.2, 22.6, 34.2, 74.7, 115.0, 127.5, 130.5, 132.5, 136.5, 147.2$ . HRMS Found:  $m/z$  226.1396. Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$ : M, 226.1393.

2-Methylene-3-methylthio-1-phenyl-3-buten-1-ol (2j). IR (neat) 3402, 1697, 1576, 1444  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=1.75$  (bs, 1H), 2.16 (s, 3H), 4.82 (s, 1H), 5.19 (s, 1H), 5.43 (s, 1H), 5.52 (s, 1H), 5.58 (s, 1H), 7.20–7.40 (m, 5H). HRMS Found:  $m/z$  206.0773. Calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ : M, 206.0766.

4-Methylene-5-methylthio-1-phenyl-5-hexen-3-ol (2k). IR (neat) 3411, 1726, 1676, 1444  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=1.85$  (dddd, 1H,  $J=3.9, 5.1, 7.6, 10.0$  Hz), 2.10 (dddd, 1H,  $J=3.9, 6.6, 7.6, 10.0$  Hz), 1.98 (bs, 1H), 2.24 (s, 3H), 2.69 (dd, 1H,  $J=7.6, 10.0, 13.8$  Hz), 2.80 (ddd, 1H,  $J=5.1, 10.0, 13.8$  Hz), 4.45 (dd, 1H,  $J=3.9, 7.6$  Hz), 4.85 (s, 1H), 5.22 (s, 1H), 5.34 (s, 1H), 5.42 (s, 1H), 7.16–7.29 (m, 5H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta=15.1, 31.9, 37.5, 72.1, 107.5, 113.8, 125.7, 128.3, 128.4, 141.9, 144.6, 150.2$ . HRMS Found:  $m/z$  234.1064. Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$ : M, 234.1079.

2-Methyl-4-methylene-5-methylthio-5-hexen-3-ol (2l). IR (neat) 3457, 1703, 1628, 1442  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=0.83$  (d, 3H,  $J=6.8$  Hz), 0.92 (d, 3H,  $J=6.8$  Hz), 1.82–1.91 (m, 1H), 1.84 (bs, 1H), 2.20 (s, 3H), 4.17 (bs, 1H), 4.80 (s, 1H), 5.22 (s, 1H), 5.25 (s, 1H), 5.38 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta=15.1, 16.0, 19.8, 31.4, 77.9, 107.3, 114.5, 145.0, 149.5$ . HRMS Found:  $m/z$  172.0951. Calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ : M, 172.0923.

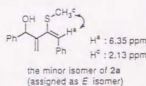
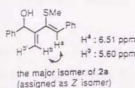
1-Cyclohexyl-2-methylene-3-methylthio-3-buten-1-ol (2m). IR (neat) 3431, 1674, 1620, 1444  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=0.92$ –1.77 (m, 12H), 2.22 (s, 3H), 4.15 (bs, 1H), 4.82 (s, 1H), 5.20 (s, 1H), 5.27 (s, 1H), 5.39 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta=15.2, 26.0, 26.3, 26.4, 26.8, 30.2, 41.3, 77.6, 107.6, 114.7, 144.9, 149.1$ . HRMS Found:  $m/z$  212.1240. Calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ : M, 212.1236.

Assignment of the Stereochemistry of the Ene Products 2a–d. The relative stereochemistry of the ene product 2a was determined by the NOESY spectra. In the major isomer, the NOE was observed between H<sup>a</sup> and H<sup>b</sup>, as shown in the following figure and it was assigned as Z isomer. On the other hand, in the minor isomer, the NOE was observed between H<sup>a</sup> and H<sup>c</sup>, and it was assigned as E isomer. The singlet signal of H<sup>a</sup> proton appeared at 6.73 ppm in Z isomer and it appeared at 6.12 ppm in E isomer.

The relative stereochemistry of the other ene products 2b–d was assigned from the chemical shift of the proton correspond-



ing to  $H^A$ . The major isomer, where the singlet signal of  $H^A$  appeared at lower field, was determined to be *Z* isomer and the minor isomer, where it appeared at higher field, was assigned as *E* isomer.



**Preparation of 1,2-Propadienyl Sulfides 4a and 4b.** **4a** was prepared according to the literature procedures.<sup>18</sup> **4b** was prepared by the same method for the preparation of **4a** except that *n*-butyldimethylsilyl chloride was employed in place of trimethylsilyl chloride.

**1-*n*-Butyldimethylsilyl-1-methylthio-1,2-propadiene (4b).** To a THF solution (20 ml) of diisopropylamine (2.22 g, 21.9 mmol) was added BuLi (22.2 mmol, 1.62 M hexane solution, 1 M=1 mol dm<sup>-3</sup>) dropwise at 0°C and the mixture was stirred for 10 min. To this reaction mixture was added a THF solution (10 ml) of 1-methylthio-1-propyne (1.83 g, 21.2 mmol) at -78°C, and after being stirred for 30 min, a THF solution (10 ml) of *n*-butyldimethylsilyl chloride (3.24 g, 21.5 mmol) was added. After being stirred at -78°C for 1 h, then at 0°C for 2 h, the reaction was quenched with pH 7 phosphate buffer, and the organic materials were extracted with Et<sub>2</sub>O and the extracts were washed with brine and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After evaporation of the solvent, the crude materials were purified by distillation. Yield 80%. Bp 62°C/0.8 mmHg (1 mmHg=133.322 Pa). IR (neat) 1921, 1466, 833 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR δ=0.12 (s, 6H), 0.96 (s, 9H), 2.16 (s, 3H), 4.89 (s, 2H); <sup>13</sup>C NMR δ=-6.1, 15.2, 18.0, 26.6, 75.6, 93.0, 204.8. HRMS Found: *m/z* 200.1068. Calcd for C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>Si: M, 200.1056.

**Typical Procedure for the Aldol-Type Reaction between Aldehyde and 1,2-Propadienyl Sulfide 4a.** (Table 3). To a dichloromethane solution (3.0 ml) of aldehyde (0.40 mmol) and 1,2-propadienyl sulfide **4a** (190.0–316.8 mg, 1.2–2.0 mmol) was added a dichloromethane solution (2.0 ml) of BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (141.9 mg, 1.0 mmol) at the temperature indicated in Table 3. After being stirred for 8 h, the reaction mixture was poured into acetone-water (300/1) solution (10 ml) of copper(II) chloride (268.7 mg, 2.0 mmol) and copper(II) oxide (318.2 mg, 4.0 mmol) and stirred for 5 min, then water (10 ml) was added into the mixture. Inorganic materials were filtered off and organic materials were extracted with dichloromethane and the combined extracts were washed with brine and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by TLC to provide the product.

Spectral data and physical properties of the products are as follows.

**3-Hydroxy-2-methylene-3-phenyl-1-trimethylsilyl-1-propanone (5a).** Mp 34°C; IR (neat) 3464, 1691, 1591 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR δ=0.23 (s, 9H), 3.12 (bs, 1H), 5.52 (s, 1H), 6.10 (s, 1H), 6.63 (s, 1H), 7.22–7.40 (m, 5H); <sup>13</sup>C NMR δ=-1.5, 72.5, 126.5, 127.6, 128.3, 129.1, 141.4, 154.1, 239.5. Anal. Calcd for C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Si: C, 66.62; H, 7.74%. Found: C, 66.53; H, 7.74%.

**3-Hydroxy-2-methylene-5-phenyl-1-trimethylsilyl-1-pentanone (5b).** IR (neat) 3462, 1687, 1595 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR δ=0.26 (s, 9H), 1.85–2.02 (m, 2H), 2.62–2.87 (m, 2H), 2.69 (bs, 1H), 4.38 (bs, 1H), 6.07 (s, 1H), 6.19 (d, 1H, *J*=0.8 Hz), 7.15–7.27 (m, 5H). HRMS Found: *m/z* 262.1339. Calcd for C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Si: M, 262.1390.

**3-Cyclohexyl-3-hydroxy-2-methylene-1-trimethylsilyl-1-propanone (5c).** IR (neat) 3448, 1689, 1595 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR δ=0.25 (s, 9H), 0.89–1.74 (m, 11H), 1.88 (bs, 1H), 4.02 (d, 1H, *J*=6.9 Hz), 6.06 (s, 1H), 6.08 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR δ=-1.4, 25.9, 26.1, 26.4, 28.3, 30.0, 42.4, 129.4, 153.0, 240.2. HRMS Found: *m/z* 240.1559. Calcd for C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>Si: M, 240.1559.

**3-Hydroxy-2-methylene-1-trimethylsilyl-1-dodecanone (5d).** IR (neat) 3442, 1689, 1594 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR δ=0.26 (s, 9H), 0.85 (t, 3H, *J*=7.0 Hz), 1.23–1.54 (m, 17H), 4.34 (t, 1H, *J*=6.5 Hz), 6.03 (s, 1H), 6.16 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR δ=-1.4, 14.1, 22.7, 25.9, 29.2, 29.4, 29.5, 29.6, 31.9, 36.2, 71.2, 128.2, 154.6, 240.0. HRMS Found: *m/z* 284.2174. Calcd for C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>Si: M, 284.2173.

**(E)-3-Hydroxy-2-methylene-5-phenyl-1-trimethylsilyl-4-penten-1-one (5e).** IR (neat) 3433, 1707, 1595 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR δ=0.28 (s, 9H), 3.05 (bs, 1H), 5.11–5.14 (m, 1H), 6.14 (s, 1H), 6.24 (dd, 1H, *J*=6.2, 15.7 Hz), 6.28 (d, 1H, *J*=0.8 Hz), 6.61 (d, 1H, *J*=15.7 Hz), 7.20–7.36 (m, 5H); <sup>13</sup>C NMR δ=-1.4, 71.3, 126.5, 127.7, 128.6, 129.0, 129.4, 130.9, 136.6, 153.0, 239.3. HRMS Found: *m/z* 260.1218. Calcd for C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Si: M, 260.1233.

**Typical Procedure for the Aldol-Type Reaction between Acetal and 1,2-Propadienyl Sulfide 4a.** (Table 4). The procedure was the same as that of the reaction between aldehyde and 1,2-propadienyl sulfide **4a**, except that acetal was employed in place of aldehyde.

**3-Methoxy-2-methylene-3-phenyl-1-trimethylsilyl-1-propanone (9a).** IR (neat) 1697, 1603, 1099 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR δ=0.19 (s, 9H), 3.26 (s, 3H), 5.13 (s, 1H), 6.11 (s, 1H), 6.29 (s, 1H), 7.20–7.33 (m, 5H). HRMS Found: *m/z* 248.1259. Calcd for C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Si: M, 248.1233.

**(E)-3-Methoxy-2-methylene-5-phenyl-1-trimethylsilyl-4-penten-1-one (9b).** IR (neat) 1680, 1600, 1093 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR δ=0.23 (s, 9H), 3.34 (s, 3H), 4.77 (d, 1H, *J*=6.9 Hz), 6.03 (dd, 1H, *J*=6.9, 15.9 Hz), 6.16 (s, 1H), 6.34 (d, 1H, *J*=0.6 Hz), 6.60 (d, 1H, *J*=15.9 Hz), 7.21–7.37 (m, 5H); <sup>13</sup>C NMR δ=-1.4, 56.6, 77.3, 126.4, 127.5, 127.6, 128.2, 128.4, 131.7, 136.6, 152.5, 236.4. HRMS Found: *m/z* 274.1375. Calcd for C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>Si: M, 274.1390.

**1-*n*-Butyldimethylsilyl-3-methoxy-2-methylene-3-phenyl-1-propanone (9c).** IR (neat) 1693, 1597, 1101 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR δ=0.18 (s, 6H), 0.78 (s, 9H), 3.24 (s, 3H), 5.15 (s, 1H), 6.06 (s, 1H), 6.27 (d, 1H, *J*=0.9 Hz), 7.18–7.29 (m, 5H); <sup>13</sup>C NMR δ=-5.1, -4.7, 16.6, 26.4, 56.8, 78.0, 126.6, 127.3, 127.5, 128.1, 140.0, 153.5, 236.7. HRMS Found: *m/z* 290.1708. Calcd for C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>Si: M, 290.1703.

**1-*n*-Butyldimethylsilyl-3-methoxy-2-methylene-5-phenyl-1-pentanone (9d).** IR (neat) 1741, 1593, 1109 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR δ=0.27 (s, 3H), 0.28 (s, 3H), 0.93 (s, 9H), 1.67 (dddd, 1H, *J*=3.2, 4.9, 8.2, 11.0 Hz), 1.82 (dddd, 1H, *J*=3.2, 6.1, 8.2, 11.0 Hz), 2.61 (ddd, 1H, *J*=6.0, 11.0, 13.7 Hz), 2.75 (ddd, 1H, *J*=4.8, 11.0, 13.7 Hz), 3.23 (s, 3H), 4.15 (dd, 1H, *J*=3.2, 8.2 Hz), 6.15 (s, 1H), 6.27 (s, 1H), 7.14–7.27 (m, 5H); <sup>13</sup>C NMR δ=-4.7, -4.5, 16.7, 26.7, 31.9, 37.8, 56.9, 77.0, 125.7, 128.3, 128.3, 128.4, 142.1, 154.6, 237.3. HRMS Found: *m/z* 318.1988. Calcd for C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>Si: M, 318.2016.

**1-*n*-Butyldimethylsilyl-3-cyclohexyl-3-methoxy-2-meth-**

ene-1-propanone (9g). IR (neat) 1701, 1595, 1111  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=0.24$  (s, 3H), 0.25 (s, 3H), 0.91 (s, 9H), 1.04–1.69 (m, 11H), 3.13 (s, 3H), 3.93 (d, 1H,  $J=5.4$  Hz), 6.11 (s, 1H), 6.12 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta=-4.5$ , -4.4, 16.7, 26.2, 26.3, 26.5, 26.7, 27.8, 29.5, 42.7, 57.2, 81.4, 128.7, 153.4, 237.5. Anal. Calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{Si}$ : C, 68.86; H, 10.88%. Found: C, 68.57; H, 10.75%.

## References

- 1) Reviews; a) D. J. Pasto, *Tetrahedron*, **40**, 2805 (1984); b) W. Smadja, *Chem. Rev.*, **83**, 263 (1983); c) "The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds," ed by S. Patai, John Wiley & Sons, Chichester (1980), Part I and 2.
- 2) The chapter 10 of Ref. 1c; E. J. Corey, C.-M. Yu, and D.-H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 878 (1990); M. Suzuki, Y. Morita, and R. Noyori, *J. Org. Chem.*, **55**, 441 (1990); M. Ishiguro, N. Ikeda, and H. Yamamoto, *ibid.*, **47**, 2225 (1982); M. S.-Karila, M. L. Capmau, and W. Chodkiewicz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1973**, 3371; J.-L. Moreau, *ibid.*, **1975**, 1248; D. G. Dror, M.-L. Capmau, and W. Chodkiewicz, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 37; E. Favre and M. Gaudemar, *J. Organomet. Chem.*, **92**, 17 (1975), and references cited therein.
- 3) K. Hayakawa, K. Aso, M. Shiro, and K. Kanematsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5312 (1989), and references cited therein.
- 4) R. L. Danheiser, D. J. Carini, and A. Basak, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1604 (1981); R. L. Danheiser, D. J. Carini, M. Fink, and A. Basak, *Tetrahedron*, **39**, 935 (1983); R. L. Danheiser, C. A. Kwasigroch, and Y.-M. Tsai, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7233 (1985).
- 5) Y. Hayashi, S. Niihata, and K. Narasaka, *Chem. Lett.*, **1990**, 2091.
- 6) We have already reported that the reactivity of olefins is increased by the introduction of alkylthio group as to react with Schiff's bases, unreactive electrophiles; K. Narasaka, T. Shibata, and Y. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1392, 1392.
- 7) For preliminary communication of a part of this work, see: Y. Hayashi, T. Shibata, and K. Narasaka, *Chem. Lett.*, **1990**, 1693.
- 8) Recently, a few ene reactions using vinyl sulfides as an ene component were reported; a) K. Tanino, T. Nakamura, and I. Kuwajima, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 2165 (1990); K. Tanino, H. Shoda, T. Nakamura, and I. Kuwajima, *ibid.*, **33**, 1337 (1992); b) T. A. Blumenkopf, M. Bratz, A. Castaneda, G. C. Look, L. E. Overman, D. Rodriguez, and A. S. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4386 (1990).
- 9) K. Mikami, M. Terada, and T. Nakai, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3949 (1990); J. K. Whitesell, A. Bhattacharya, C. M. Buchanan, H. H. Chen, D. Deyo, D. James, C.-L. Liu, and M. A. Minton, *Tetrahedron*, **42**, 2993 (1986), and references cited therein.
- 10) K. Maruoka, Y. Hoshino, T. Shirasaka, and H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 3967 (1988).
- 11) a) M. Bertrand, B. Cavallin, M.-L. Roumestant, and P. S.-Panther, *Isr. J. Chem.*, **26**, 95 (1985), and references cited therein; b) M. I. Johnston, J. A. Kwass, R. B. Beal, and B. B. Snider, *J. Org. Chem.*, **52**, 5419 (1987).
- 12) C. B. Lee, R. J. J. Newman, and D. R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1978**, 1161, and references cited therein.
- 13) B. M. Trost, W. C. Vladuchick, and A. J. Bridges, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3554 (1980).
- 14) A. Ricci and A. Degl'Innocenti, *Synthesis*, **1989**, 647.
- 15) K. Narasaka, T. Sakashita, and T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 3724 (1972).
- 16) Recently, we have reported notable Nazarov-type cyclization reaction proceeds using  $\alpha$ -methylene acylsilane **5e** by employing catalytic amount of tetrabutylammonium perchlorate(VII) ( $\text{Bu}_4\text{NReO}_4$ ) and *p*-toluenesulfonic acid, to afford  $\alpha$ -methylene cyclopentenone; K. Narasaka, H. Kusama, and Y. Hayashi, *Tetrahedron*, **48**, 2059 (1992).
- 17) T. Mukaiyama and M. Murakami, *Synthesis*, **1987**, 1043.
- 18) K. Narasaka, Y. Hayashi, H. Shimadzu, and S. Niihata, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.



BF<sub>3</sub>•OEt<sub>2</sub> CATALYZED [4+2] CYCLOADDITION REACTIONS OF  
N-ARYL SCHIFF'S BASES WITH 1-ALKENYL, 1,2-PROPADIENYL,  
AND 1-ALKYNYL SULFIDES

Koichi Narasaka\* and Takanori Shibata

Department of Chemistry, Faculty of Science, The University of  
Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

**Abstract** - [4+2] Cycloaddition reaction proceeds between N-aryl Schiff's bases and 1-alkenyl sulfides, a 1,2-propadienyl sulfide, or 1-alkynyl sulfides in the presence of BF<sub>3</sub>•OEt<sub>2</sub> to provide 2-substituted quinoline derivatives. A 2-alkyl-4-quinolone alkaloid, leptomerine, is prepared by applying the present cycloaddition reaction.

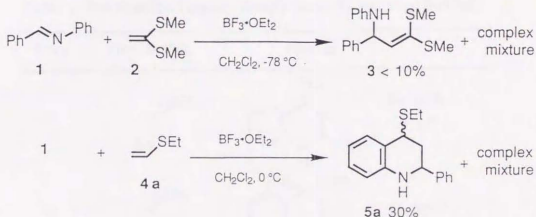
In general, Schiff's bases are rather unreactive toward nucleophiles and unstable under acidic conditions. Therefore, it is not an easy task to develop addition reactions of nucleophiles to Schiff's bases as compared with carbonyl compounds. In the previous paper,<sup>1</sup> it is reported that various olefins having an alkylthio group exhibit sufficient reactivity in the nucleophilic addition reaction to N-benzyl Schiff's bases with the aid of acids. For example, the 1,2-addition reaction proceeds by employing a ketene dithioacetal and the allylation reaction proceeds by utilizing 2-(methylthio)-allylsilane. It was presumed that the N-aryl Schiff's bases react not only with the ketene dithioacetal but also with less reactive 1-alkenyl and 1-alkynyl sulfides which do not react with N-benzyl Schiff's bases, because their reactivity towards nucleo-

---

This paper is dedicated to Prof. Edward C. Taylor in celebration of his 70th birthday.

philes might be higher than that of the *N*-benzyl Schiff's bases by electron-withdrawing effect of an aryl substituent.

When a mixture of a Schiff's base (1), prepared from benzaldehyde and aniline, and 1,1-bis(methylthio)ethylene (2) was treated with one mole equivalent of  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , the 1,2-addition product (3) was obtained yet in low yield (less than 10% yield). In contrast, the reaction between 1 and ethyl vinyl sulfide (4a) gave no 1,2-addition product but the [4+2] cycloadduct (5a) in 30% yield.<sup>2</sup>



There are some examples of the acid-catalyzed [4+2] cycloaddition reaction in which the *N*-aryl Schiff's bases are employed as dienes. For instance, Kametani *et al.*<sup>3</sup> made comprehensive research on the [4+2] cycloaddition reaction between *N*-aryl Schiff's bases and various vinyl ethers and applied the reaction to the synthesis of several natural products containing quinoline skeletons. However, the cycloadducts are afforded generally in low yield. Enamines<sup>4</sup> are also employed as dienophiles, but only the reaction of  $\beta$ -disubstituted enamines gives the cycloadducts in good yield. Thus, it is desirable to develop an alternative dienophile which has wide generality in the [4+2] cycloaddition utilizing *N*-aryl Schiff's bases as diene components. Formation of the quinoline derivative<sup>5</sup> (5a) by the use of the vinyl sulfide (4a) prompted us to investigate the cycloaddition reaction of the *N*-phenyl Schiff's base (1) with olefins or acetylenes possessing an alkylthio group.

As a result of screening the reaction conditions, it was found that the yield of the reaction between the Schiff's base (1) and the vinyl sulfide (4a) was influenced by

the amount of Lewis acid. The cycloadduct (**5a**) was afforded in favorable yield (90%) as a mixture of 1:1 diastereomers by the use of a catalytic amount (10 mol%) of  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ .

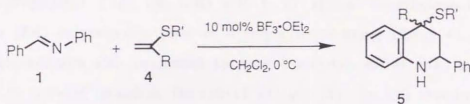


Table 1 The Reaction between Schiff's Base (1) and Vinyl Sulfides

Entry	Vinyl Sulfide	Product	
1	<b>4a</b>		<b>5a</b> 90% (1:1) <sup>a)</sup>
2	<b>4b</b>		<b>5b</b> 96% <sup>b)</sup>
3	<b>4c</b>		<b>5c</b> 78% (10:1) <sup>a)</sup>
4	<b>4d</b>		<b>5d</b> 90% <sup>b)</sup>

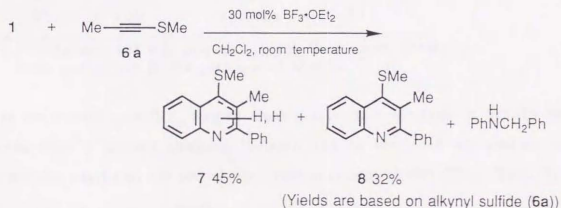
a) Figures in the parenthesis are diastereomer ratios.

b) The other isomer was not detected.

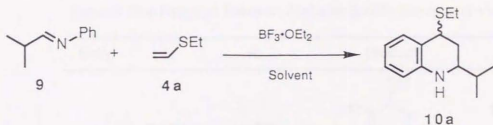
As shown in Table 1, various vinyl sulfides can be utilized as dienophiles in the present [4+2] cycloaddition reaction. For example, when 1-ethylthio-1-trimethylsilylethylene (**4b**) was employed, 4-ethylthio-2-phenyl-4-trimethylsilyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline (**5b**) was obtained in almost quantitative yield as a single stereoisomer (Entry 2). 1-Alkylvinyl sulfides are known to be good ene components

in the reaction with aldehydes<sup>6</sup> and Schiff's bases,<sup>1</sup> but the reaction between (1) and 2-ethylthiopropene (4c) gave only [4+2] cycloaddition product (5c) in high yield and no ene product was afforded (Entry 3). Allene compound, 1-methylthio-1-trimethylsilyl-1,2-propadiene (4d), can react with 1 to afford 3-methylene-1,2,3,4-tetrahydroquinoline (5d) in preferable yield as a single stereoisomer (Entry 4).

[4+2] Cycloaddition also proceeded between 1-alkynyl sulfide (6a) and the Schiff's base (1) to provide quinoline derivatives (7) and (8). In this reaction, though the total yield of these cycloadducts was fairly good (77%), the Schiff's base (1) was partially consumed as an oxidant to aromatize the dihydroquinoline (7). After the isolation, however, 7 was oxidized very slowly to 8 by air and existed as an equilibrium mixture of the possible isomers.



The present cycloaddition, employing vinyl sulfides as dienophiles, has salient feature which the other cycloadditions using vinyl ethers and enamines do not have. That is, not only aromatic N-aryl Schiff's bases like 1, but also Schiff's bases prepared from aliphatic aldehydes and aniline (aliphatic N-aryl Schiff's bases) are also utilized as diene components. In general, it is difficult to develop the addition reactions towards aliphatic N-aryl Schiff's bases, because they are easily hydrolyzed and polymerized under acidic conditions. Actually, [4+2] cycloadduct (10a) was afforded only in not more than 60% yield, when the isolated aliphatic Schiff's base (9) was used (Table 2, Entries 1-4). But the adduct (10a) was obtained in better yield by the use of *in situ* prepared Schiff's base (9) (Entries 5, 6).

Table 2. Effect of Amount of  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  and Solvent

Entry	mol% of $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	Solvent	Yield/% of <b>10a</b>
1	10	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	trace
2	50	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	20
3	100	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	complex mixture
4	100	$\text{Et}_2\text{O}$	60
5*	100	$\text{Et}_2\text{O}$	72
6*	100	toluene	83

\* Schiff's base (**9**) was prepared *in situ* from isobutyraldehyde and aniline in the presence of  $\text{MgSO}_4$ .

As well as the Schiff's base (**9**) prepared from a secondary aldehyde, a Schiff's base (**11**) derived from a primary aldehyde (butanal) can be employed and reacted with the vinyl sulfides (**4a,b**) by the use of one mole equivalent of  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (Table 3).

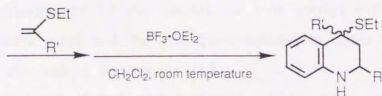
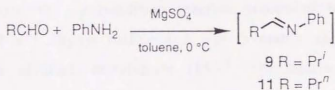
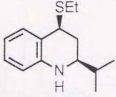
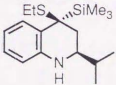
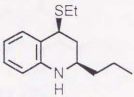
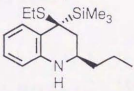


Table 3 The Reaction between Aliphatic Schiff's Bases and Vinyl Sulfides

Entry	R	R'	Product	
1	Pr <sup>i</sup> (9)	H (4a)		10a 83% (5:1) <sup>a)</sup>
2	Pr <sup>i</sup> (9)	SiMe <sub>3</sub> (4b)		10b 76% <sup>b)</sup>
3	Pr <sup>n</sup> (11)	H (4a)		12a 70% (5:1) <sup>a)</sup>
4	Pr <sup>n</sup> (11)	SiMe <sub>3</sub> (4b)		12b 79% <sup>b)</sup>

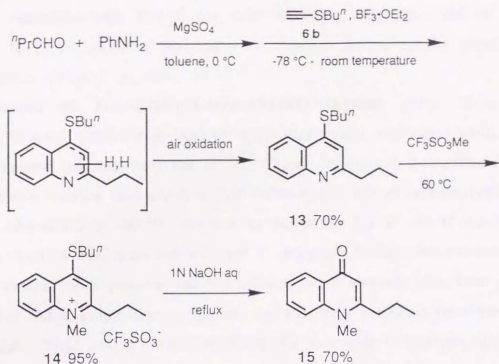
a) Figures in the parenthesis are diastomer ratios.

b) The other isomer was not detected.

Furthermore, the cycloaddition reaction proceeded between the aliphatic Schiff's base (11) and a 1-alkynyl sulfide and was favorably applied to the synthesis of 2-alkyl-4-quinolone alkaloid, leptomerine (15).<sup>7</sup> The reaction between the Schiff's base (11) prepared *in situ* and butyl ethynyl sulfide (6b) delivered quinoline derivative (13) in 70 % yield. *N*-Methylation of 13 was carried out with methyl trifluoromethanesulfonate<sup>8</sup> in quantitative yield and the subsequent hydrolysis under basic conditions<sup>9</sup> afforded the desired leptomerine (15).

In summary, 1-alkenyl, 1-propadienyl, and 1-alkynyl sulfides were found to react with aliphatic *N*-aryl Schiff's bases as well as aromatic ones to give 2-substituted quinoline derivatives by the [4+2] cycloaddition reaction.





## EXPERIMENTAL

**General.**  $^1\text{H}$  Nmr spectra (500 MHz) and  $^{13}\text{C}$  nmr spectra (125 MHz) were measured with Bruker AM500 spectrometer using tetramethylsilane as the internal standard.  $\text{CDCl}_3$  was used as solvent. Ir spectra were recorded with Horiba FT 300-S spectrophotometer. High-resolution mass spectra (hrms) were obtained with JEOL JMS-D300 mass spectrometer operating at 70 eV.

Preparative thin-layer chromatography (tlc) was performed on a silica gel (Wakogel B-5F).

Tetrahydrofuran (THF) was freshly distilled from sodium diphenylketyl. Dichloromethane was distilled from  $\text{P}_2\text{O}_5$ , then from  $\text{CaH}_2$ , and dried over Molecular Sieves 4A (MS 4A). Toluene was distilled and dried over MS 4A.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  was distilled from  $\text{CaH}_2$  and stored in 0.50 M dichloromethane solution ( $\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$ ) or 1.0 M toluene solution. Methyl trifluoromethanesulfonate was used after distillation. Schiff's base (1) was prepared according to the reported procedures.<sup>10</sup> Aldehydes were distilled from  $\text{CaCl}_2$ . 1-Alkenyl sulfides (4a)<sup>11</sup> and (4c),<sup>12</sup> a 1,2-propadienyl sulfide (4d)<sup>12</sup> and alkynyl sulfides (6a)<sup>12</sup> and (6b)<sup>13</sup> were synthesized by the literature methods.

All the operations were carried out under an argon atmosphere and all the solvents for the [4+2] cycloaddition reaction were degassed before use by irradiating ultrasonic wave under reduced pressure.

**Preparation of 1-Ethylthio-1-trimethylsilylethylene (4b).** To a THF solution (40 ml) of ethyl vinyl sulfide (4a) (1.76 g, 20.0 mmol) was added t-BuLi (20.4 mmol, 1.7 M pentane solution) dropwise at -78 °C and the mixture was stirred for 1.5 h. To this reaction mixture was added a THF solution (20 ml) of trimethylsilyl chloride (2.39g, 22.0 mmol) at -78 °C. After being stirred for 2 h at -78 °C and for 1 h at -45 °C, the reaction was quenched with pH 7 phosphate buffer, and the organic materials were extracted with pentane and the extracts were washed with brine and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After evaporation of the solvent, the crude materials were purified by distillation. Yield 2.40 g (75%). bp 85-90 °C/ 70 mmHg (1 mmHg= 133.32 Pa). Ir (neat) 1574, 1450, 1250 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H nmr δ= 0.16 (9H, s), 1.28 (3H, t, J= 7.4 Hz), 2.73 (2H, q, J= 7.4 Hz), 5.33 (1H, s), 5.41 (1H, s); <sup>13</sup>C nmr δ= -1.6, 12.9, 24.2, 114.5, 147.0. Hrms Found m/z 160.0723. Calcd for C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>SSi: M, 160.0743.

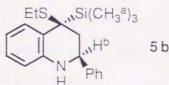
**Typical Procedure for the Reaction between the Schiff's Base (1) and 1-Alkenyl Sulfide (4)** (Table 1). To a dichloromethane solution (12 ml) of the Schiff's base (1) (217.4 mg, 1.20 mmol) and 1-alkenyl sulfide (4) (1.32 mmol) was added BF<sub>3</sub>•OEt<sub>2</sub> (0.12 mmol, 0.5 M dichloromethane solution) at room temperature. After being stirred for 3-6 h, the reaction was quenched with pH 7 phosphate buffer. Organic materials were extracted with dichloromethane and the combined extracts were dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified by tlc to afford the product (5).

Spectral data of the addition products are as follows.

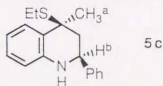
**4-Ethylthio-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline (5a).** 5a was obtained as a 1:1 diastereomer mixture. Ir (neat) 3373, 1606, 1587, 1486 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H nmr δ= 1.20 (3H x 0.5, t, J= 7.4 Hz), 1.30 (3H x 0.5, t, J= 7.4 Hz), 2.16 (1H x 0.5, dd, J= 3.2, 7.0), 2.21 (1H x 0.5, dd, J= 11.7, 11.7 Hz), 2.39-2.65 (3H, m), 3.92 (1H x 0.5, brs), 4.05 (1H x 0.5, brs), 4.08 (1H x 0.5, dd, J= 3.2, 3.2 Hz), 4.20 (1H x 0.5, dd, J= 5.9, 11.7 Hz), 4.37 (1H x 0.5, dd, J= 2.4, 11.4 Hz), 4.79 (1H x 0.5, dd, J= 7.1, 7.1 Hz), 6.46 (1H x 0.5, d, J= 7.4 Hz).

6.47 (1H x 0.5, d, J = 7.7 Hz), 6.63 (1H x 0.5, dd, J = 7.4, 7.4 Hz), 6.71 (1H x 0.5, dd, J = 7.4, 7.4 Hz), 6.99 (1H x 0.5, dd, J = 7.7, 7.7 Hz), 7.15 (1H x 0.5, d, J = 7.4 Hz), 7.26-7.42 (5H + 1H x 0.5, m), 7.63 (1H x 0.5, d, J = 7.7 Hz);  $^{13}\text{C}$  nmr  $\delta$  = 14.6, 14.7, 23.2, 25.3, 36.5, 40.7, 41.3, 41.8, 51.8, 57.1, 114.4, 114.6, 116.9, 117.9, 119.9, 121.0, 126.5, 126.8, 127.6, 127.7, 127.7, 128.1, 128.6, 128.6, 129.2, 130.2, 143.3, 143.8, 144.3, 145.5. Anal. Calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NS}$ : C, 75.79; H, 7.11; N, 5.20; S, 11.90. Found: C, 75.61; H, 7.33; N, 5.12; S, 11.97.

**4-Ethylthio-2-phenyl-4-trimethylsilyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline (5b).** mp 99-100 °C (hexane). Ir (KBr disk) 3398, 1599, 1481  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  nmr  $\delta$  = 0.15 (9H, s), 1.11 (3H, t,  $J$  = 7.6 Hz), 2.23 (1H, dq,  $J_d$  = 11.3 Hz,  $J_q$  = 7.6 Hz), 2.26-2.43 (3H, m), 3.95 (1H, brs), 4.62 (1H, dd,  $J$  = 3.6, 11.3 Hz), 6.48 (1H, dd,  $J$  = 0.9, 7.6 Hz), 6.69 (1H, ddd,  $J$  = 0.9, 7.6, 7.6 Hz), 6.95 (1H, ddd,  $J$  = 1.4, 7.6, 7.6 Hz), 7.28-7.41 (5H, m), 7.57 (1H, dd,  $J$  = 1.4, 7.6 Hz);  $^{13}\text{C}$  nmr  $\delta$  = -2.1, 13.9, 20.7, 40.1, 41.6, 55.5, 113.8, 117.3, 122.8, 126.2, 126.3, 127.7, 128.6, 128.7, 144.2, 144.9. Hrms Found  $m/z$  341.1625. Calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NSSi}$ : M, 341.1635. Relative stereochemistry was determined by the NOESY spectrum in which NOE between  $\text{H}^a$  (0.15 ppm) and  $\text{H}^b$  (4.62 ppm) was observed.



**4-Ethylthio-4-methyl-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline (5c).** 5c was obtained as a 10:1 diastereomer mixture. Ir (neat) 3363, 1581, 1477  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  nmr (major isomer)  $\delta$  = 1.12 (3H, t,  $J$  = 7.5 Hz), 1.68 (3H, s), 2.11 (1H, dd,  $J$  = 2.4, 13.3 Hz), 2.18 (1H, dq,  $J_d$  = 11.5 Hz,  $J_q$  = 7.5 Hz), 2.38-2.45 (2H, m), 4.03 (1H, brs), 4.44 (1H, dd,  $J$  = 2.4, 11.9 Hz), 6.54 (1H, dd,  $J$  = 0.9, 7.6 Hz), 6.76 (1H, ddd,  $J$  = 0.9, 7.6, 7.6 Hz), 7.02 (1H, ddd,  $J$  = 1.4, 7.6, 7.6 Hz), 7.30-7.45 (5H, m), 7.68 (1H, dd,  $J$  = 1.4, 7.6 Hz);  $^{13}\text{C}$  nmr (major isomer)  $\delta$  = 13.8, 23.1, 32.7, 46.7, 47.1, 54.2, 114.8, 118.2, 125.9, 126.6, 127.5, 127.8, 128.7, 129.1, 143.3, 145.2. Anal. Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NS}$ : C, 76.28; H, 7.47; N, 4.94; S, 11.31. Found: C, 76.32; H, 7.56; N, 4.81; S, 11.64.



Relative stereochemistry of the major isomer was determined by the NOESY spectrum in which NOE between  $H^a$  (1.68 ppm) and  $H^b$  (4.44 ppm) was observed.

**3-Methylene-4-methylthio-2-phenyl-4-trimethylsilyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline (5d).**

Ir (neat) 3367, 1620, 1595, 1483, 1414  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  nmr  $\delta$  = 0.15 (9H, s), 1.63 (3H, s), 3.94 (1H, brs), 4.61 (1H, s), 4.98 (1H, s), 5.63 (1H, s), 6.48 (1H, dd,  $J$  = 1.0, 7.6 Hz), 6.79 (1H, ddd,  $J$  = 1.0, 7.6, 7.6 Hz), 6.96 (1H, ddd,  $J$  = 1.3, 7.6, 7.6 Hz), 7.28-7.36 (5H, m), 7.67 (1H, dd,  $J$  = 1.3, 7.6 Hz);  $^{13}\text{C}$  nmr  $\delta$  = -1.9, 10.8, 49.1, 60.8, 114.2, 114.4, 118.5, 123.4, 126.1, 127.1, 128.0, 128.5, 129.5, 143.3, 144.6, 145.6.

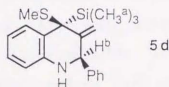
Anal. Calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NSSi}$ : C, 70.74; H, 7.42; N, 4.12; S, 9.44. Found: C, 70.53; H, 7.58; N, 4.03; S, 9.41. Relative stereo-

chemistry was determined by the

NOESY spectrum in which NOE

between  $H^a$  (0.15 ppm) and  $H^b$

(4.98 ppm) was observed.



**The Procedure for the Reaction between the Schiff's Base (1) and 1-**

**Alkynyl Sulfide (6a).** The procedure is the same as that for the above reaction between 1 and alkenyl sulfide (4) except that the amount of 1 was 1.5 mple equivalent against 6a and 30 mol% of  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  was used.

**Equilibrium Mixture of 3-Methyl-4-methylthio-2-phenyl-1,2-**

**dihydroquinoline, 3-Methyl-4-methylthio-2-phenyl-1,4-dihydroquinoline,**

**and 3-Methyl-4-methylthio-2-phenyl-3,4-dihydroquinoline (7).**

Ir (neat) 1583, 1485  $\text{cm}^{-1}$ ; distinguishable peaks of  $^1\text{H}$  nmr (benzene- $d_6$ , 60  $^\circ\text{C}$ )  $\delta$  = 1.62 (3H, brs), 2.31 (3H, brs), 6.88-7.11 (10H, m);  $^{13}\text{C}$  nmr  $\delta$  = 14.1, 16.9, 121.0, 123.6, 127.6, 128.3, 128.5, 129.0, 129.3, 130.0, 134.1, 134.9, 136.2, 136.2, 151.3. Anal. Calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NS}$ : C, 76.36; H, 6.41; N, 5.24; S, 11.99. Found: C, 76.42; H, 6.44; N, 5.37; S, 12.10.

**3-Methyl-2-methylthio-2-phenylquinoline (8).** mp 96  $^\circ\text{C}$  (hexane). Ir (KBr disk) 1554, 1479  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  nmr  $\delta$  = 2.41 (3H, s), 2.66 (3H, s), 7.41-7.69 (7H, m),

8.13 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz), 8.55 (1H, dd,  $J = 1.0, 8.5$  Hz);  $^{13}\text{C}$  nmr  $\delta = 18.8, 19.8, 125.9, 127.0, 128.2, 128.3, 128.7, 128.8, 130.1, 133.5, 141.4, 144.4, 146.5, 160.6$ . Anal. Calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NS}$ : C, 76.94; H, 5.70; N, 5.28; S, 12.08. Found: C, 76.74; H, 5.74; N, 5.25; S, 12.14.

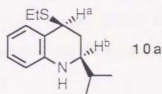
**Typical Procedure for the Reaction between Aliphatic  $\underline{\text{N}}$ -Aryl Schiff's Base and 1-Alkenyl Sulfide (4) (Table 3).** To a toluene solution (6 ml) of an aliphatic aldehyde (1.00 mmol) was added a toluene solution (4 ml) of aniline (93.1 mg, 1.00 mmol) dropwise at 0 °C. After being stirred for 10 min,  $\text{MgSO}_4$  was added and the mixture was stirred for an additional 10 min. To this mixture, a toluene solution (5 ml) of 1-alkenyl sulfide (4) (1.20 mmol) was added and, subsequently,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (1.05 mmol, 1.0 M toluene solution) was added at 0 °C and the temperature of the reaction mixture was raised gradually to room temperature over 3 h. After being stirred for an additional 2-5 h, the reaction was quenched with pH 7 phosphate buffer. Organic materials were extracted with ethyl acetate and the combined extracts were dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . The solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified by tlc to afford the product (10) or (12).

Spectral data of the addition products are as follows.

**4-Ethylthio-2-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline (10a).** 10a was obtained as a 5:1 diastereomer mixture. Ir (neat) 3392, 1606, 1583, 1483  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  nmr (major isomer)  $\delta = 1.00$  (3H, d,  $J = 5.3$  Hz), 1.01 (3H, d,  $J = 5.3$  Hz), 1.23 (3H, t,  $J = 7.4$  Hz), 1.73 (1H, dq,  $J_d = J_q = 5.3$  Hz), 1.88 (1H, ddd,  $J = 11.5, 12.3, 12.3$  Hz), 2.29 (1H, ddd,  $J = 2.6, 5.6, 12.3$  Hz), 2.48 (1H, dq,  $J_d = 7.4$  Hz,  $J_q = 12.0$  Hz), 2.57 (1H, dq,  $J_d = 7.4$  Hz,  $J_q = 12.0$  Hz), 3.13 (1H, ddd,  $J = 2.6, 5.3, 11.5$  Hz), 3.74 (1H, brs), 4.07 (1H, dd,  $J = 5.6, 12.3$  Hz), 6.49 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz), 6.68 (1H, dd,  $J = 7.6, 7.6$  Hz), 6.99 (1H, ddd,  $J = 1.0, 7.6, 7.6$  Hz), 7.59 (1H, dd, 1.0, 7.6 Hz); distinguishable peaks of  $^1\text{H}$  nmr (minor isomer)  $\delta = 1.31$  (3H, t,  $J = 7.4$  Hz), 2.03 (1H, dd,  $J = 2.5, 13.3$  Hz), 3.48-3.54 (1H, m), 6.59 (1H, d,  $J = 7.4$  Hz), 7.09 (1H, d,  $J = 7.4$  Hz);  $^{13}\text{C}$  nmr (major isomer)  $\delta = 14.6, 18.0, 18.2, 23.2, 32.6, 34.1, 42.0, 57.5, 114.4, 117.4, 121.3, 127.6, 129.1, 145.8$ ;  $^{13}\text{C}$  nmr (minor isomer)  $\delta = 14.6, 18.0, 18.2, 25.2, 29.7, 32.3, 41.4, 52.0, 114.3, 116.4, 120.5, 127.9, 130.0, 144.6$ . Anal. Calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NS}$ : C, 71.44; H, 8.99; N, 5.95; S, 13.62. Found: C, 71.23; H, 8.95; N, 6.01;



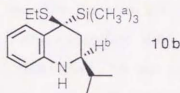
S, 13.96. Relative stereochemistry of major isomer was determined by the NOESY spectrum in which NOE between  $H^a$  (4.07 ppm) and  $H^b$  (3.13 ppm) was observed.



**4-Ethylthio-2-isopropyl-4-trimethylsilyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline (10b).** Ir (neat) 3396, 1603, 1577, 1483  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  nmr  $\delta$  = 0.05 (9H, s), 0.97 (3H, d,  $J$  = 6.5 Hz), 1.00 (3H, d,  $J$  = 6.5 Hz), 1.13 (3H, t,  $J$  = 7.5 Hz), 1.62 (1H, dq,  $J_d = J_q$  = 6.5 Hz), 2.02 (1H, dd,  $J$  = 12.1, 12.5 Hz), 2.19 (1H, dq,  $J_d$  = 11.3 Hz,  $J_q$  = 7.5 Hz), 2.22 (1H, dd,  $J$  = 2.9, 12.5 Hz), 2.40 (1H, dq,  $J_d$  = 11.3 Hz,  $J_q$  = 7.5 Hz), 3.22 (1H, ddd,  $J$  = 2.9, 6.5, 12.1 Hz), 3.71 (1H, brs), 6.41 (1H, d,  $J$  = 7.6 Hz), 6.61 (1H, dd,  $J$  = 7.6, 7.6 Hz), 6.89 (1H, ddd,  $J$  = 1.3, 7.6, 7.6 Hz), 7.49 (1H, dd,  $J$  = 1.3, 7.6 Hz);  $^{13}\text{C}$  nmr  $\delta$  = -2.2, 14.0, 17.9, 18.4, 20.6, 33.6, 34.7, 39.7, 55.7, 113.7, 116.9, 123.0, 126.2, 128.5, 145.0. Anal. Calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{NSSi}$ : C, 66.39; H, 9.50; N, 4.55; S, 10.42.

Found: C, 66.83; H, 9.39; N, 4.54;

S, 9.96. Relative stereochemistry was determined by the NOESY spectrum in which NOE between  $H^a$  (0.05 ppm) and  $H^b$  (3.22 ppm) was observed.



**4-Ethylthio-2-propyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline (12a).** 12a was obtained as a 5:1 diastereomer isomer. Ir (neat) 3379, 1604, 1583, 1487  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  nmr  $\delta$  = 0.96 (3H, t,  $J$  = 7.2 Hz), 1.23 (3H, t,  $J$  = 7.4 Hz), 1.38-1.55 (4H, m), 1.84 (1H, ddd,  $J$  = 11.1, 11.4, 12.8 Hz), 2.31 (1H, ddd,  $J$  = 2.5, 5.9, 12.8 Hz), 2.45 (1H, dq,  $J_d$  = 12.1 Hz,  $J_q$  = 7.4 Hz), 2.54 (1H, dq,  $J_d$  = 12.1 Hz,  $J_q$  = 7.4 Hz), 3.30 (1H, ddd,  $J$  = 2.5, 6.2, 11.1 Hz), 3.74 (1H, brs), 4.07 (1H, dd,  $J$  = 5.9, 11.4 Hz), 6.46 (1H, dd,  $J$  = 1.0, 7.8 Hz), 6.67 (1H, ddd,  $J$  = 1.0, 7.8, 7.8 Hz), 6.98 (1H, ddd,  $J$  = 1.2, 7.8, 7.8 Hz), 7.57 (1H, dd,  $J$  = 1.2, 7.8 Hz); distinguishable peaks of  $^1\text{H}$  nmr (minor isomer)  $\delta$  = 1.30 (3H, t,  $J$  = 7.4 Hz), 2.06 (1H, ddd,  $J$  = 2.5, 2.5, 13.4 Hz), 6.58 (1H, ddd,  $J$  = 1.0, 7.5, 7.5 Hz), 7.09 (1H, dd,  $J$  = 1.4, 7.5 Hz);  $^{13}\text{C}$  nmr (major isomer)  $\delta$  = 14.2, 14.7, 18.8, 25.3, 33.9, 38.6, 41.4, 46.6, 114.4, 116.6, 120.6,



128.0, 130.2, 144.4;  $^{13}\text{C}$  nmr (minor isomer)  $\delta$  = 14.1, 14.7, 18.7, 23.2, 37.8, 38.7, 41.7, 51.8, 114.4, 117.8, 121.5, 127.6, 129.3, 146.0. Hrms Found  $m/z$  235.1419. Calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NS}$ : M, 235.1396. Relative stereochemistry of major isomer was determined by the analogy of relative stereochemistry of **10a**.

**4-Ethylthio-2-propyl-4-trimethylsilyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline (12b).** Ir (neat) 3402, 1577, 1483  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  nmr  $\delta$  = 0.04 (9H, s), 0.91-0.98 (3H, m), 1.11 (3H, t,  $J$  = 7.5 Hz), 1.41-1.49 (4H, m), 1.97 (1H, dd,  $J$  = 12.3, 12.7 Hz), 2.17 (1H, dq,  $J_d$  = 7.5,  $J_q$  = 11.4 Hz), 2.25 (1H, dd,  $J$  = 2.9, 12.7 Hz), 3.38 (1H, dq,  $J_d$  = 7.5,  $J_q$  = 11.4 Hz), 3.39-3.44 (1H, m), 3.69 (1H, brs), 6.39 (1H, d,  $J$  = 7.7 Hz), 6.61 (1H, dd,  $J$  = 7.7, 7.7 Hz), 6.88 (1H, ddd, 1.3, 7.7, 7.7 Hz), 7.49 (1H, dd,  $J$  = 1.3, 7.7 Hz);  $^{13}\text{C}$  nmr  $\delta$  = -2.2, 14.0, 14.2, 18.7, 20.7, 38.4, 39.6, 39.9, 50.0, 113.6, 117.0, 123.1, 126.2, 128.7, 144.7. Hrms Found  $m/z$  307.1773. Calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{NSSi}$ : M, 307.1792. Relative stereochemistry of **12b** was determined by the analogy of relative stereochemistry of **10b**.

#### The Synthesis of Leptomerine 15.

**4-Butylthio-2-propylquinoline (13).** The procedure was the same as that for the reaction of aliphatic N-aryl Schiff's base except that butyl ethynyl sulfide (**6b**) was employed in place of 1-alkenyl sulfide (**4**): Ir (neat) 1572, 1495  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  nmr  $\delta$  = 0.95 (3H, t,  $J$  = 7.4 Hz), 1.00 (3H, t,  $J$  = 7.3 Hz), 1.51 (2H, tq,  $J_t = J_q$  = 7.4 Hz), 1.71-1.85 (4H, m), 2.88 (2H, t,  $J$  = 7.8 Hz), 3.05 (2H, t,  $J$  = 7.4 Hz), 7.03 (1H, s), 7.43 (1H, dd,  $J$  = 7.6, 8.4 Hz), 7.61 (1H, dd,  $J$  = 7.6, 8.4 Hz), 7.99 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz), 8.05 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz);  $^{13}\text{C}$  nmr  $\delta$  = 13.6, 13.9, 22.1, 23.3, 30.2, 30.7, 41.2, 116.0, 123.3, 125.1, 125.3, 129.1, 129.5, 147.0, 147.7, 161.6. Hrms Found  $m/z$  259.1362. Calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NS}$ : M, 259.1396.

**4-Butylthio-1-methyl-2-propylquinolinium Trifluoromethanesulfonate (14).** A mixture of **13** (260.0 mg, 1.00 mmol) and methyl trifluoromethanesulfonate (328.2 mg, 2.00 mmol) was stirred at 60 °C for 1 h. The crude product was purified by tlc to afford the N-methylated product (**14**) (402.5 mg, 95%): mp 122 °C ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Ir (KBr disk) 1589, 1566, 1516, 1267, 1157  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  nmr  $\delta$  = 0.94 (3H, t,  $J$  = 7.4 Hz), 1.08 (3H, t,  $J$  = 7.3 Hz), 1.53 (2H, tq,  $J_t = J_q$  = 7.4 Hz), 1.80 (4H, m), 3.25 (2H, dd,  $J$  = 7.9, 7.9 Hz), 3.30 (2H, t,  $J$  = 7.4 Hz), 4.32 (3H, s), 7.53 (1H, s), 7.73 (1H, ddd,  $J$  = 0.9, 7.2, 8.2 Hz), 8.02 (1H, ddd,  $J$  = 1.5, 7.2, 9.1 Hz), 8.24-8.26 (2H, m);  $^{13}\text{C}$  nmr  $\delta$  = 13.5, 13.7, 21.8, 22.1, 29.3,

31.6, 37.2, 38.5, 117.2, 119.2, 125.0, 125.3, 128.2, 128.6, 135.4, 137.8, 159.7, 163.1. Anal. Calcd for  $C_{18}H_{24}F_3NO_3S_2$ : C, 51.05; H, 5.71; N, 3.31; S, 15.14. Found: C, 50.83; H, 5.54; N, 3.58; S, 15.21.

**1-Methyl-2-propyl-4-quinoline (Leptomerine) (15).** **14** (425.0 mg, 1.00 mmol) was dissolved in methanol (1 ml) and the solution was poured into 1N NaOH solution (10 ml). The mixture was refluxed for 2 h, then neutralized by 1N HCl. Organic materials were extracted with dichloromethane and the combined extracts were dried over  $Na_2SO_4$ . The solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified by tlc to afford the product (**15**) (140.1 mg, 70%). Melting point and  $^1H$  nmr spectra accorded with those in literature.<sup>7</sup> mp 143-144 °C (AcOEt). Ir (KBr disk) 1630, 1597, 1572  $cm^{-1}$ ;  $^1H$  nmr  $\delta$  = 1.03 (3H, t,  $J$  = 7.3 Hz), 1.65-1.73 (2H, m), 2.65 (2H, dd,  $J$  = 7.8, 7.8 Hz), 3.69 (3H, s), 6.19 (1H, s), 7.32 (1H, dd,  $J$  = 8.0, 8.0 Hz), 7.46 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz), 7.62 (1H, ddd, 1.7, 8.0, 8.0 Hz), 8.40 (1H, dd,  $J$  = 1.7, 8.0 Hz);  $^{13}C$  nmr  $\delta$  = 13.7, 21.7, 34.0, 36.6, 111.2, 115.3, 123.2, 126.5, 126.6, 132.0, 141.9, 154.4, 177.8. Hrms Found  $m/z$  201.1154. Calcd for  $C_{13}H_{15}NO$ : M, 201.1155.

## REFERENCES

1. K. Narasaka, T. Shibata, and Y. Hayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1992, **65**, 1392.
2. L. S. Povarov, V. I. Grigos, and B. M. Mikhailov, Izd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1963, 2039.
3. Review; T. Kametani and H. Kasai, Studies in Natural Products Chemistry, 1989, **3**, 385; T. Kametani, H. Takeda, Y. Suzuki, and T. Honda, Heterocycles, 1984, **22**, 275; T. Kametani, H. Takeda, Y. Suzuki, and T. Honda, Syn. Commun., 1985, **15**, 499; T. Kametani, H. Takeda, Y. Suzuki, H. Furuyama, and T. Honda, J. Heterocycl. Chem., 1986, **23**, 185; T. Kametani, H. Takeda, Y. Suzuki, H. Kasai, and T. Honda, Heterocycles, 1986, **24**, 3385.
4. Y. Nomura, M. Kimura, Y. Takeuchi, and S. Tomoda, Chem. Lett., 1978, 267.
5. Reviews of quinoline alkaloids; M. F. Grundon, Natural Products Report, 1984, **1**, 195, 1985, **2**, 393, 1987, **4**, 415, 1988, **5**, 293, 1990, **7**, 131; J. P. Michael, Natural Products Report, 1991, **8**, 53, 1992, **9**, 25 and references cited therein.

6. K. Tanino, T. Nakamura, and I. Kuwajima, Tetrahedron Lett., 1990, **31**, 2165.
7. V. I. Akhmedzhanova, I. A. Bessonova, and S. Y. Yunusov, Khim. Priro. Soedin., 1986, **84**.
8. M. Ishikura, I. Oda, and M. Terashima, Heterocycles, 1985, **23**, 2375.
9. A 4-amino-1-methylquinolinium derivative is hydrolyzed to a 1-methyl-4-quinolone derivative under basic conditions; A. D. Ainley, F. H. S. Curd, W. Hepworth, A. G. Murray, and C. H. Vasey, J. Chem. Soc., 1953, 59.
10. L. A. Bigelow and H. Eatough, Org. Synth., Coll. Vol., 1932, **1**, 80.
11. C. C. Price and R. G. Gills, J. Am. Chem. Soc., 1953, **75**, 4750.
12. K. Narasaka, Y. Hayashi, H. Shimadzu, and S. Niihata, J. Am. Chem. Soc., 1992, **114**, 8869.
13. L. Brandsma, H. E. Wijers, and M. C. Jonker, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 1963, **82**, 208.

Received, 4th December, 1992

Conversion of 1-( $\omega$ -Alkynyl)-1,2-propadienyl Sulfides to Bicyclic Dienones  
by the Use of Iron Carbonyl Complex

Koichi NARASAKA and Takanori SHIBATA

Department of Chemistry, Graduate School of Science,  
The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

1-( $\omega$ -Alkenyl)-1,2-propadienyl sulfide reacts with  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)$  under photo irradiation conditions and a cyclized and carbonylated  $\eta^3$ -allyl mononuclear iron complex is isolated. On the other hand, the reaction of 1-( $\omega$ -alkynyl)-1,2-propadienyl sulfides and  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)$  also proceeds by photo irradiation to give various bicyclic dienones through the  $\eta^3$ -allyl iron complex.

The reactions of allenes and various metal carbonyl complexes were widely investigated,<sup>1)</sup> and with iron carbonyl complex, a unique binuclear complex was afforded in which one iron atom is  $\pi$ -bonded to the allyl group and another atom is  $\sigma$ -bonded to the center carbon of allyl ligand and two iron atoms are linked by a metal-metal bond ( $\eta^1, \eta^3$ -bridging allyl complex).<sup>2)</sup> In recent years, attention has been drawn to the iron carbonyl complexation with allenes possessing electron withdrawing groups.<sup>3)</sup> Thermal reaction of allene carboxylate with  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  provided a cyclized and carbonylated trimethylenemethane complex.<sup>3a)</sup> Photo irradiation of 1,2-propadienyl ketones with  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  gave lactones by carbonylation and successive demetallation.<sup>3d)</sup>

We have reported 1,2-propadienyl and vinyl sulfides exhibit good reactivity in the reactions such as the [2+2] cycloaddition reaction with electron deficient olefins,<sup>4)</sup> the aldol type addition reaction with aldehydes,<sup>5)</sup> and the ene reaction with Schiff's bases.<sup>6)</sup> Since the introduction of alkylthio group increases the electron density of olefins,<sup>7)</sup> 1,2-propadienyl sulfides are expected to make complexes readily with metal carbonyl compounds. When such an iron complex is generated from 1,2-propadienyl sulfide having terminal olefinic moiety, successive intramolecular cyclization reaction would occur to give a cyclic  $\eta^3$ -allyl iron complex.

1-(3-Butenyl)-1,2-propadienyl methyl sulfide (1), prepared by alkylation of 1-methylthio-1,2-propadienyl lithium with 4-bromo-1-butene, reacted with  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  by photo irradiation (Eq 1). In addition to the formation of  $\eta^1, \eta^3$ -bridging allyl binuclear iron complex **3**<sup>8)</sup> and  $(\mu\text{-MeS})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ,<sup>9)</sup> the cyclic  $\eta^3$ -allyl mononuclear iron complex **2** was obtained in 18% yield whose structure was established by X-ray crystallography as shown in Fig. 1.<sup>10)</sup> By photo irradiation or heating in refluxing toluene, the complex **3** could not be converted to the cyclized complex **2**. This observation implies there are two different pathways for the formation of complex **2** and **3**, respectively, and the binuclear complex **3** is never an intermediate in the transformation of 1,2-propadienyl sulfide **1** to the cyclized product **2**.

Since the binuclear complex could not be converted to the mononuclear iron complex **2**, **2** was thought to be formed by the reaction of the propadienyl sulfide **1** with mononuclear iron carbonyl species generated from  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . Accordingly, the reaction was investigated by using some mononuclear iron carbonyl complexes to

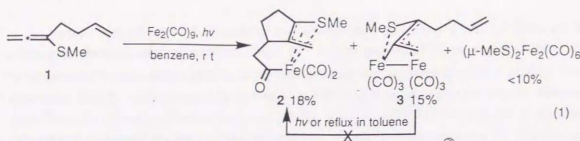


Table 1. Screening of Iron Carbonyl Complex

Fe complex	Condition	2	3 / %
Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub>	100 W <i>hν</i> , r t	18	15
	80 °C	23	15
Fe(CO) <sub>5</sub>	ultrasound	0	42
	400 W <i>hν</i> , r t	21	10
Fe(CO) <sub>3</sub> (BDA) <sup>12)</sup>	150 °C	10	0
	80 °C	<10	<10
Fe(CO) <sub>4</sub> (acetone) <sup>13)</sup>	r t	0	0
Fe(CO) <sub>4</sub> (NMe <sub>3</sub> )	100 W <i>hν</i> , r t	40	15

BDA = benzylideneacetone

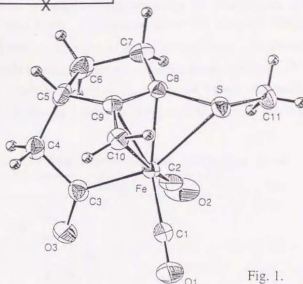
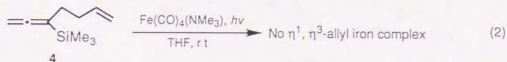


Fig. 1.

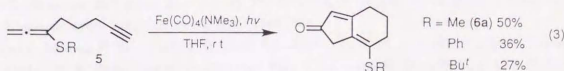
improve the yield of **2**. As shown in Table 1, the cyclized product **2** was provided in the best yield of 40% by photo irradiation at room temperature with Fe(CO)<sub>4</sub>(NMe<sub>3</sub>)<sup>11)</sup> which was prepared *in situ* from Fe(CO)<sub>5</sub> and trimethylamine *N*-oxide in THF, along with the formation of the binuclear complex **3** in 15% yield.

The reaction of 1,2-propadienyl silane **4**, a silicon analogue of **1**, was also examined but afforded no cyclic iron complex (Eq 2). Accordingly, alkylthio substituent plays a pivotal role in stabilizing monocyclic  $\eta^3$ -allyl iron complex **2** to be isolated.



Methyl 1-(4-pentynyl)-1,2-propadienyl sulfide (**5a**), an acetylenic derivative of **1**, was submitted to the reaction in the presence of Fe(CO)<sub>4</sub>(NMe<sub>3</sub>) by photo irradiation.<sup>11)</sup> In contrast with the reaction of 1,2-propadienyl sulfide **1**, the reaction of **5a** with Fe(CO)<sub>4</sub>(NMe<sub>3</sub>) afforded no monocyclic  $\pi$ -allyl iron complex but a bicyclic dienone **6a** in moderate yield (Eq 3).











Iron carbonyl complexes have been known to promote intramolecular alkene-alkyne<sup>13)</sup> and alkyne-alkyne<sup>14)</sup> carbonylative coupling reactions. All these reactions proceed under high pressure of carbon monoxide or by heating over 130 °C. On the contrary, the intramolecular coupling reaction<sup>15)</sup> between alkyne and allene functionality proceeded at ambient temperature under argon atmosphere.





Various 1-( $\omega$ -alkynyl)-1,2-propadienyl sulfides (**5a-5e**) were converted into [n.3.0] bicyclic dienones ( $n = 3-5$ ) under the same reaction conditions (Table 2).<sup>11</sup> In the reaction of **5c**, monocyclic  $\pi$ -allyl iron complex **7c** whose structure was ascertained by X-ray measurement was afforded as a major product. The reductive elimination from **7c** easily occurred by heating **7c** in refluxing benzene to give the bicyclic dienone **6c** in high yield (Entry 2).  $\eta^3$ -Allyl mononuclear iron complex was a hypothetical intermediate in the intermolecular carbonylative cyclization reaction of allene and acetylene to methylenecyclopentenone.<sup>15</sup> The isolation of **7c** and transformation of **7c** to dienone **6c** definitely show that the  $\eta^3$ -allyl mononuclear iron complex is really the intermediate, which was stably isolated with aid of the coordination of sulfur to iron atom. 1,2-Propadienyl sulfide **5d** possessing a substituted acetylene on the side chain also reacted under the same conditions,<sup>16</sup> giving bicyclic dienone **6d** in 30% yield. In addition to **6d**, (cyclopentadienone)iron complex **7d** was obtained in 19% yield (Entry 3). Existence of hydroxyl group in the tether of 1,2-propadienyl sulfide gave no effect on this reaction (Entry 4).

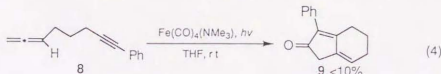
Table 2. Conversion of 1-( $\omega$ -Alkynyl)-1,2-propadienyl Sulfides to Dienones

Entry	Allenes	Products
1		 <b>6b</b> 60%
2		 <b>6c</b> 15%  <b>7c</b> 32% ↑ reflux in benzene   80% ↓
3		 <b>6d</b> 30%  <b>7d</b> 19%
4		 <b>6e</b> 45%

## References

- 1) F. L. Bowden and R. Giles, *Coord. Chem. Rev.*, **20**, 81 (1976).
- 2) A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 543 (1966); R. B.-Shoshan and R. Pettit, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1968, 247; R. E. Davis, *ibid.*, 1968, 248.
- 3) a) D. Martina, F. Brion, and A. D. Cian, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 857 (1982); b) L. S. Trifonov, A. S. Orahovats, R. Prewo, and H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta*, **71**, 551 (1988); c) L. S. Trifonov, A. S.

- Orahovats, and H. Heimgartner, *ibid.*, **73**, 1734 (1990); d) L. S. Trifonov, A. S. Orahovats, A. Linden, and H. Heimgartner, *ibid.*, **75**, 1872 (1992).
- 4) Y. Hayashi, S. Niihata, and K. Narasaka, *Chem. Lett.*, **1990**, 2091.
- 5) K. Narasaka, T. Shibata, and Y. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2825 (1992).
- 6) K. Narasaka, T. Shibata, and Y. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1392 (1992).
- 7) Increase of the electron density in olefin moiety by introduction of alkylthio group was elucidated by MOPAC calculation: K. Narasaka, Y. Hayashi, H. Shimadzu, and S. Niihata, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8869 (1992).
- 8) Similar binuclear complex was obtained in the reaction with methyl 1,2-propadienyl sulfide and  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ : D. Seyferth, L. L. Anderson, W. B. Davis, and M. Cowie, *Organometallics*, **11**, 3736 (1992).
- 9) R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2460 (1962).
- 10) Crystallographic data:  $\text{MF} = \text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{FeO}_3\text{S}$ ,  $\text{MW} = 280.12$ , monoclinic,  $a = 7.93$  (1),  $b = 11.039$ (4),  $c = 13.622$ (3) (Å),  $V = 1179$ (1) (Å<sup>3</sup>),  $\beta = 98.40$ (4)°, space group  $\text{P}2_1/\text{n}$ ,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.577$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 14.34$  cm<sup>-1</sup>. Data collection: Crystal size =  $0.2 \times 0.1 \times 0.1$  mm,  $T_c = 24$  °C,  $\text{MoK}\alpha$  radiation (graphite monochromator), 3071 independent reflections ( $2\theta < 55.1^\circ$ ). The structure was finally refined anisotropically for Fe, S, O, and C and isotropically for H to give an R factor of 0.036 for 1930 reflections with  $F_o > 3\sigma(F_o)$ .
- 11) General procedures using  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)_3$ : to a Pyrex test tube equipped with argon balloon, trimethylamine *N*-oxide (225 mg, 3.0 mmol) and THF (4 ml) was charged. Addition of a THF solution (3 ml) of  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (293 mg, 1.5 mmol) to the suspension at  $-30$  °C gave a red solution of  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{NMe}_3)_3$ .<sup>17</sup> A THF solution (3 ml) of 1,2-propadienyl sulfide (0.5 mmol) was then added. After external photo irradiation by 100 W high pressure mercury lamp at room temperature, the resulting precipitates were removed by filtration through a small pad of silica gel. Purification of the crude products by preparative thin layer chromatography gave  $\eta^3$ -allyl iron complex and dienone.
- 12) J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, P. L. Josty, and J. Lewis, *J. Organomet. Chem.*, **39**, 329 (1972).
- 13) A. J. Pearson and R. A. Dubbert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 202.
- 14) A. J. Pearson, R. J. Shively Jr., and R. A. Dubbert, *Organometallics*, **11**, 4096 (1992); H.-J. Knölker, J. Heber, and C. H. Mahler, *Synlett*, **1992**, 1002.
- 15) Intermolecular alkyne-allene carbonylative coupling reaction is reported, but gave the products as a mixture of regioisomers of alkyne relatively in low yield: R. Aumann and H.-J. Weidenhaupt, *Chem. Ber.*, **120**, 23 (1987).
- 16) The reaction of 1-( $\omega$ -alkynyl)-1,2-propadiene **8** was examined under the same conditions (Eq 4), but gave a complex mixture including a small amount of the bicyclic dienone **9**. Therefore introduction of alkylthio group controls the reaction to give the intramolecular alkyne-allene carbonylative coupling products.



- 17) Y. Shvo and E. Hazum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 829.

(Received November 2, 1993)

## 参考論文

1. "Ene Reaction of Allenyl Sulfides with Aldehydes and Schiff's Bases Catalyzed by Lewis Acids", Y. Hayashi, T. Shibata, and K. Narasaka, *Chem. Lett.*, **1990**, 1693.
2. "Acid-Promoted Reaction of Schiff's Bases with Ketene Dithioacetal, Vinyl Sulfides and 1,2-Propadienyl Sulfides", K. Narasaka, T. Shibata, and Y. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1392 (1992).

## Ene Reaction of Allenyl Sulfides with Aldehydes and Schiff's Bases Catalyzed by Lewis Acids

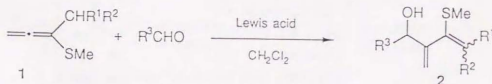
Yujiro HAYASHI, Takanori SHIBATA, and Koichi NARASAKA

Department of Chemistry, Faculty of Science,  
The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

Ene reaction proceeds between  $\alpha$ -alkylallenyl sulfides and enophiles such as aldehydes and Schiff's bases in the presence of Lewis acid to afford various 1,3-dienes.

In recent years, development of synthetic reactions by the use of allene derivatives<sup>1)</sup> has been investigated with much interest because of their unique structure. For instance, many kinds of allenyl metals have been devised for the introduction of allenyl or propargyl groups.<sup>2)</sup> Allene itself is, however, not so reactive that the introduction of suitable substituents is generally required to increase its reactivity. That is, allenyl ether,<sup>3)</sup> allenyl silane,<sup>4)</sup> and allenyl ferrocene<sup>5)</sup> are used in [4+2] and [3+2] cycloaddition reactions.

We have recently found that the Lewis acid-promoted [2+2] cycloaddition reaction exceptionally proceeded by employing alkenyl and alkynyl sulfides.<sup>6)</sup> Introduction of an alkylthio group into allene derivatives, therefore, would be expected to increase their reactivity. According to this assumption, 1-benzyl-1-methylthio-1,2-propadiene (**1a**) was prepared<sup>7)</sup> and the reaction with aldehydes was examined in the presence of Lewis acid. When a mixture of **1a** and benzaldehyde was treated with  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  at  $-78^\circ\text{C}$  in dichloromethane, ene reaction<sup>8)</sup> proceeded to give 2-methylidene-3-methylthio-1,4-diphenyl-3-buten-1-ol (**2a**) in 50% yield. The yield of the ene product **2a** depended on the Lewis acid used, and the reaction with  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  at  $-78^\circ\text{C}$  afforded **2a** in 83% yield.



Since a synthetically important 1,3-diene derivative was prepared by the above reaction, the ene reactions of allenyl sulfides **1** and various aldehydes were examined under the above reaction conditions. As shown in Table I, wide generality is observed in this ene reaction with respect to aldehydes and allenyl sulfides; aldehydes including aliphatic, aromatic, and  $\alpha,\beta$ -unsaturated ones are able to be employed as enophiles. Tetra- and trisubstituted 1,3-butadiene derivatives **2** are prepared in high yields from allenyl sulfides **1a,b**. In spite of the instability of

the dienes bearing no substituent on the terminal positions,<sup>9</sup>) the reactions of 1c also give the corresponding disubstituted dienes in good yields.

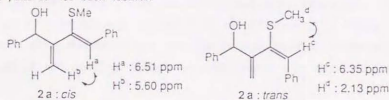
The reactivity of allenyl sulfides 1 as ene components is expectedly so high that the ene reaction proceeds even at low temperature (-78 °C).<sup>10</sup> This high reactivity of 1 is attributable to the alkylthio substituent, because the ene reaction did not proceed between the alkoxy analogue of 1a, 1-benzyl-1-methoxy-1,2-propadiene, and benzaldehyde in the presence of BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>.

The representative experimental procedure is as follows: To a dichloromethane (5 ml) solution of benzaldehyde (0.40 mmol) and 1a (0.60 mmol) was added a dichloromethane (2 ml) solution of BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (0.48 mmol) dropwise at -78 °C. The mixture was stirred at that temperature for 12 h, and the reaction was quenched with 2 ml of triethylamine and then with pH 7 phosphate buffer. The crude product was purified by thin layer chromatography (silica gel) to afford the ene product 2a (0.33 mmol, 83%).

Table 1. The reaction of aldehydes with allenes 1

Aldehyde (R <sup>3</sup> ) \ Ene (R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> )	Ph, H (1a)	Me, Me (1b)	H, H (1c)
	Yield of the ene product 2/%, (cis:trans)		
Ph-	83 (>99:1) (2a) <sup>a,b)</sup>	75	80
PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	73 (10:1) <sup>b,c)</sup>	88	55
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	62 (6:1) <sup>c,d)</sup>	83	57
cyclo-C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> -	67 (6:1) <sup>c,d)</sup>	68	61
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH-	—	64	—

a) Relative stereochemistry was determined by the observation of NOEs between H<sup>a</sup> and H<sup>b</sup>, H<sup>c</sup>, and H<sup>d</sup> of each isomer.



b) cis:trans Isomer ratio was determined after separation.

c) Relative stereochemistry was determined by the comparison of the chemical shifts and coupling patterns of each isomer with those of each isomer of 2a.

d) cis:trans Isomer ratio was determined by 500 MHz <sup>1</sup>H-NMR.

Although Schiff's bases are the nitrogen analogues of aldehydes, application of them as catalysts has been restricted either to the reactions employing reactive N-sulfonylimines derived from glyoxylate or chloral,<sup>11)</sup> or to the intramolecular reaction.<sup>12)</sup> But the high reactivity



of allenyl sulfides 1 as ene components suggested the possibility of ene reaction with simple Schiff's bases.

Treatment of a mixture of N-isopropylidenebenzylamine (3a) and 1a with  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , in fact, afforded the corresponding ene product 4a in ca. 20% yield. After screening of Lewis acids,  $\text{AlCl}_3$  was found to give the best result. That is,  $\text{AlCl}_3$  (0.52 mmol) was added portionwise at ambient temperature to a toluene (5 ml) solution of 3a (0.4 mmol) and 1a (0.64 mmol), then the mixture was stirred for 12 h. The same work-up as in the case of aldehydes gave the ene product 4a in 81% yield.

Various Schiff's bases react with allenyl sulfides 1a-c in the presence of  $\text{AlCl}_3$  (Table 2). Not only an aromatic Schiff's base but also aliphatic ones are found to be employed as enophiles. Ene reaction proceeds even in the case of the Schiff's base 3c of a primary aldehyde, which is unstable in the coexistence of Lewis acid.

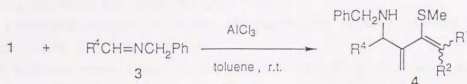


Table 2. The reaction of Schiff's bases 3 with allenes 1

Enne ( $\text{R}^1, \text{R}^2$ )	Ph, H (1a)	Me, Me (1b)	H, H (1c)
Schiff's base ( $\text{R}^4$ )	Yield of the ene product 4 / %, (cis:trans)		
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ (3a)	81 (3:1) (4a) <sup>a)</sup>	80	—
$\text{C}_6\text{H}_5-$ (3b)	83 (2.5:1) <sup>b)</sup>	88	53
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$ (3c)	28 (2:1) <sup>b)</sup>	43	—

a) *cis:trans* Isomer ratio was determined after separation. Relative stereochemistry of each isomer was determined by the observation of NOEs, analogously to 2a.

b) Relative stereochemistry was determined by the comparison of the chemical shifts and coupling patterns of each isomer with those of isomers of 4a.

There are a few examples in which allene derivatives have been used as ene components,<sup>8c,f,g</sup> and most of them are intramolecular reactions.<sup>8e,h</sup> The present study reveals the utility of allenes activated by an alkylthio substituent as ene components, and the ene reaction of the allenyl sulfides 1 with aldehydes and Schiff's bases affords the synthetically useful 1,3-diene derivatives.<sup>13)</sup>

#### References

- Reviews; a) D. J. Pasto, *Tetrahedron*, 40, 2805 (1984); b) W. Smadja, *Chem. Rev.*, 83, 263 (1983); c) "The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds," Part 1 and 2, ed by S. Patai,

- John Wiley & Sons, Chichester (1980).
- 2) The chapter 10 of Ref. 1c: E. J. Corey, C.-M. Yu, and D.-H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 878 (1990); M. Suzuki, Y. Morita, and R. Noyori, *J. Org. Chem.*, **55**, 441 (1990); M. Ishiguro, N. Ikeda, and H. Yamamoto *ibid.*, **47**, 2225 (1982); M. Karita, M. L. Capmau, and W. Chodkiewicz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973, 3371; J.-L. Moreau, *ibid.*, 1975, 1248; D. G.-Dron, M. L. Capmau, and W. Chodkiewicz, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 37; E. Favre and M. Gaudemar, *J. Organomet. Chem.*, **92**, 17 (1975).
- 3) K. Hayakawa, K. Aso, M. Shiro, and K. Kanematsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5312 (1989) and references cited therein.
- 4) R. L. Danheiser, D. J. Carini, and A. Basak, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1604 (1981); R. L. Danheiser, D. J. Carini, M. Fink, and A. Basak, *Tetrahedron*, **39**, 935 (1983); R. L. Danheiser, C. A. Kwasigroch, and Y.-M. Tsai, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7233 (1985).
- 5) J. C. Watkins and M. Rosenblum, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 3531 (1985).
- 6) Y. Hayashi and K. Narasaka, *Chem. Lett.*, 1989, 793; 1990, 1295.
- 7) Metallation<sup>14</sup> of 1-methylthio-1-propyne by lithium diisopropylamide, followed by benzyl bromide, afforded 1a in 80% yield after distillation.
- 8) Reviews: a) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8**, 556 (1969); b) W. Oppolzer and V. Snieckus, *ibid.*, **17**, 476 (1978); c) B. B. Snider, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 426 (1980); d) J. Dubac and A. Laporterie, *Chem. Rev.*, **87**, 319 (1987); Ene reaction using allene derivatives; e) M. Bertrand, B. Cavallin, M. L. Roumestant, and P. S.-Panthet, *Israel J. Chem.*, **26**, 95 (1985) and references cited therein; f) M. I. Johnston, J. A. Kwass, R. B. Beal, and B. B. Snider, *J. Org. Chem.*, **52**, 5419 (1987); g) C. B. Lee, R. J. Newman, and D. R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. J.*, 1978, 1161 and references cited therein; Ene reaction using vinyl sulfides; h) K. Maruoka, Y. Hoshino, T. Shirasaka, and H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 3967 (1988); i) K. Tanino, T. Nakamura, and I. Kuwajima, *ibid.*, **31**, 2165 (1990); j) T. A. Blumenkopf, M. Braiz, A. Castaneda, G. C. Look, L. E. Overman, D. Rodriguez, and A. S. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4386 (1990).
- 9) When the ene products from 1c stood overnight at room temperature after purification, severe decomposition was observed to afford many undefined products.
- 10) There are rare examples in which the ene reaction proceeds at low temperature, except for the cases using the reactive enophiles like glyoxylates; K. Mikami, M. Terada, and T. Nakai, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3949 (1990); J. K. Whitesell, A. Bhattacharya, C. M. Buchanan, H. H. Chen, D. Deyo, D. James, C.-L. Liu, and M. A. Minton, *Tetrahedron*, **42**, 2993 (1986) and references cited therein.
- 11) O. Achmatowicz and M. Pietraszkiewicz, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. J.*, 1981, 2680; D. M. Tschaen, E. Turos, and S. M. Weinreb, *J. Org. Chem.*, **49**, 5058 (1984); H. Braxmeier and G. Kresze, *Synthesis*, 1985, 683.
- 12) G. Demailly and G. Solladie, *J. Org. Chem.*, **46**, 3102 (1981); M. J. Melnick, A. J. Freyer, and S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 3891 (1988).
- 13) B. M. Trost, W. C. Vladuchick, and A. J. Bridges, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3554 (1980).
- 14) W. H. Pearson, K.-C. Lin, and Y.-F. Poon, *J. Org. Chem.*, **54**, 5814 (1989); J. Tanaka, S. Kanemasa, and O. Tsuge, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 51 (1990).

( Received June 28, 1990 )

# Acid-Promoted Reactions of Schiff's Bases with Ketene Dithioacetal, Vinyl Sulfides, and 1,2-Propadienyl Sulfides

Koichi NARASAKA,\* Takanori SHIBATA, and Yujiro HAYASHI  
Department of Chemistry, Faculty of Science, The University of Tokyo,  
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113  
(Received February 4, 1992)

Several types of addition reactions proceed between Schiff's bases and olefinic nucleophiles containing an alkylthio substituent. Ketene dithioacetal or 2-(methylthio)allylsilane reacts with Schiff's bases in the presence of trifluoromethanesulfonic acid to afford  $\beta$ -amino acid equivalents or homoallylic amines, respectively. On the other hand, ene reaction proceeds between 1-alkyl-1,2-propadienyl sulfides and Schiff's bases by treatment with  $\text{AlCl}_3$ , giving 1,3-dienes.

Addition reactions of carbon nucleophiles to Schiff's bases<sup>1)</sup> provide efficient methods for the synthesis of nitrogen-containing natural products, e.g., amino acids,  $\beta$ -lactams, and amino sugars. As compared with carbonyl compounds, however, it is not usually an easy task to develop carbon-carbon bond forming reactions by use of Schiff's bases. Strong nucleophiles like alkyllithiums and Grignard reagents can not be utilized in the reaction with Schiff's bases owing to the side reactions, for example, the generation of metallo enamine<sup>2)</sup> or the dimerization by reductive coupling.<sup>3)</sup>

Various kinds of metal enolates of acetic acid derivatives have been devised for the addition reaction to Schiff's bases.<sup>4)</sup> But most of the successful results are restricted to reactions with non-enolizable Schiff's bases, such as aromatic Schiff's bases<sup>5)</sup> and imino esters.<sup>6)</sup> Enolizable Schiff's bases can be employed only in the reactions with tin(II) enolate-tin(II) triflate,<sup>7)</sup> lithium enolate- $\text{Me}_2\text{AlCl}$ <sup>8)</sup> or boron enolate.<sup>9)</sup>

Ketene silyl acetals also react with aryl Schiff's bases by the activation with certain Lewis acids, for instance,  $\text{TiCl}_4$ ,<sup>10)</sup> trimethylsilyl trifluoromethanesulfonate<sup>11)</sup> or a phosphonium salt.<sup>12)</sup> But aliphatic Schiff's bases are enolizable only in the reaction with  $\beta$ , $\beta$ -dimethylketene silyl acetals.<sup>10)</sup> Accordingly, it is desirable to exploit a general method for the addition reaction of acetic acid equivalents to a wide range of Schiff's bases.

We already disclosed that [2+2] cycloaddition reaction proceeds between electron-deficient olefins and olefins possessing an alkylthio group, such as ketene dithioacetals, vinyl sulfides, and 1,2-propadienyl sulfides,<sup>13)</sup> and that ene reaction proceeds between aldehydes and 1,2-propadienyl sulfides.<sup>14)</sup> In this paper are reported the acid-catalyzed addition reactions of various Schiff's bases with olefins possessing an alkylthio group.

## Results and Discussion

**Reaction of Ketene Dithioacetal.** At first, 1,1-bis(methylthio)ethylene (1), a synthetic equivalent of acetic acid, was chosen as a nucleophile and the reaction with Schiff's bases was investigated.

Reaction of the ketene dithioacetal 1 with an aliphatic Schiff's base, *N*-isobutylidenebenzylamine (2a) was tried in the presence of  $\text{TiCl}_4(\text{OPr})_2$  which promoted the [2+2] cycloaddition of 1 with a fumaric acid derivative.<sup>15)</sup> The addition reaction occurred at room temperature but afforded the adduct 3a only in 21% yield (Table 1, Entry 1). Several catalysts, Lewis acids and protic acids, were screened with the result that trifluoromethanesulfonic acid was a favorable catalyst to give 3a in high yield (Table 1, Entry 8).

Schiff's base 2b derived from an aromatic aldehyde also reacted with 1 in the presence of trifluoromethanesulfonic acid, providing the corresponding addition

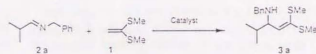


Table 1. Effect of Catalyst in the Reaction between Schiff's Base 2a and 1

Entry	Catalyst	Solvent	Temp	Yield/%
1	$\text{TiCl}_4(\text{OPr})_2$	Toluene	0°C	21
2	$\text{TiCl}_4$	Toluene	r.t.	0
3	$\text{AlCl}_3$	Toluene	r.t.	13
4	$\text{Et}_2\text{AlCl}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	r.t.	31
5	$\text{ZrCl}_4$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0°C	45
6	$\text{FSO}_3\text{H}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	r.t.	27
7	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	r.t.	48
8	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-22°C	71

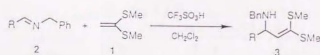
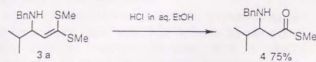


Table 2. The Reaction of Schiff's Bases 2 with Ketene Dithioacetal 1

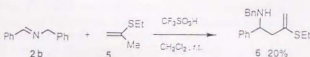
Entry	R	Temp	Yield/%
1	Pr <sup>i</sup> (2a)	-22°C	71 (3a)
2	Ph (2b)	-78°C	73 (3b)
3	Bu <sup>n</sup> (2c)	r.t.	40 (3c)

product 3b in good yield. Though Schiff's base 2c of a primary aldehyde is relatively unstable under the acidic conditions, the product 3c was obtained in an acceptable yield.

The amino ketene dithioacetal 3a was easily transformed into the  $\beta$ -amino thioester 4 by hydrolysis in acidic aqueous ethanol,<sup>15</sup> which is known to be readily converted to  $\beta$ -lactam by treatment with copper(I) trifluoromethanesulfonate.<sup>16</sup> The present reaction, therefore, is regarded as a useful method for the preparation of the  $\beta$ -lactam precursors.



**Reaction of Vinyl Sulfides.** Next a vinyl sulfide, 2-ethylthiopropene (5), was submitted to the reaction with Schiff's base instead of ketene dithioacetal 1. When 5 was treated with the aromatic Schiff's base 2b employing trifluoromethanesulfonic acid as a catalyst, ene product, *N*-benzyl-3-ethylthio-1-phenyl-3-butenylamine (6), was obtained but in an unsatisfactory yield of 20%.



Since the vinyl sulfide 5 exhibited rather low reactivity, reaction of 2-(methylthio)allylsilane (7) with the Schiff's base 2a was investigated with the expectation that the silyl group<sup>17</sup> increases the nucleophilicity of a vinyl sulfide moiety. Allylation reaction<sup>18</sup> proceeded to afford *N*-benzyl-3-methylthio-1-isopropyl-3-butenylamine (8a) in moderate yield (65%). Furthermore, the reaction of aromatic and aliphatic Schiff's bases 2b, c yielded the corresponding allylation products 8b, c.

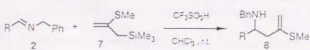


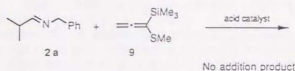
Table 3. The Reaction of Schiff's Bases 2 with 7

Entry	R	Yield/%
1	Pr <sup>+</sup> (2a)	65 (8a)
2	Ph (2b)	78 (8b)
3	Bu <sup>+</sup> (2c)	35 (8c)

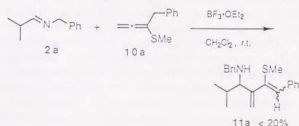
On the other hand, no addition reaction occurred when 3-trimethylsilylpropene was employed and this result apparently shows that the nucleophilicity of allylsilane is increased by introduction of a methylthio substituent.

**Reaction of 1,2-Propadienyl Sulfides.** In our previous research, 1-methylthio-1-trimethylsilyl-1,2-

propadiene (9) was found to readily react with various electron-deficient olefins, affording the [2+2] cycloaddition products.<sup>13b</sup> But when 9 was treated with Schiff's base 2a in the presence of  $AlCl_3$  or trifluoromethanesulfonic acid, no addition product was detected and Schiff's base 2a was recovered.



In place of the 1-silyl-1,2-propadienyl sulfide 9, the reaction of 1-alkyl-1,2-propadienyl sulfides was then investigated, because the high reactivity of 1-alkyl-1,2-propadienyl sulfides as an ene component was already revealed in the ene reaction with various aldehydes.<sup>14</sup> Treatment of a mixture of the Schiff's base 2a and a 1-alkyl-1,2-propadienyl sulfide 10a with  $BF_3 \cdot OEt_2$  afforded the ene product 11a as expected, though in less than 20% yield.



The yield of this ene reaction was largely dependent upon the Lewis acid employed, and  $AlCl_3$  proved to be the suitable catalyst among several Lewis acids ( $AlCl_3$ ,  $EtAlCl_2$ ,  $SnCl_4$ ,  $TiCl_4$ , and  $ZrCl_4$ ). The reactions between various Schiff's bases 2a—c and 1,2-propadienyl sulfides 10a—c were performed in the presence of  $AlCl_3$  and the results are listed in Table 4.

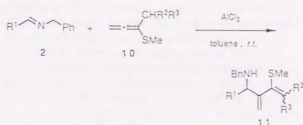


Table 4. The Ene Reaction of Schiff's Bases 2 with 1,2-Propadienyl Sulfides 10

Entry	Schiff's base R <sup>1</sup>	Allene R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Yield/% (Z:E)
1	Pr <sup>+</sup> (2a)	Ph	H (10a)	83 (2.5:1) (11a)
2	Ph (2b)	Ph	H (10a)	81 (3:1) (11b)
3	Bu <sup>+</sup> (2c)	Ph	H (10a)	23 (2:1) (11c)
4	Pr <sup>+</sup> (2a)	Me	Me (10b)	88 (11d)
5	Ph (2b)	Me	Me (10b)	80 (11e)
6	Bu <sup>+</sup> (2c)	Me	Me (10b)	64 (11f)
7	Ph (2b)	H	H (10c)	53 (11g)



The present ene reaction shows a wide generality. That is, not only aromatic Schiff's base 2b, but also aliphatic ones 2a, c can be employed as enophiles to react with 1,2-propadienyl sulfides 10a—c.

Schiff's bases are known as much poorer enophiles than aldehydes, and use of them as enophiles hitherto has been restricted either to the reactions of *N*-sulfonylimines derived from glyoxylate and chloral<sup>19</sup> or to the intramolecular reactions.<sup>20</sup> But by employment of 1,2-propadienyl sulfides as the ene component, ene reaction of various Schiff's bases proceeded smoothly, resulting in the preparation of synthetically useful 1,3-dienes possessing an alkylthio group.<sup>21</sup>

In conclusion, olefinic compounds possessing an alkylthio group react with Schiff's bases by the aid of acids: Addition reaction proceeds with a ketene dithioacetal, allylation reaction with 2-(methylthio)allylsilane, and ene reaction with 1,2-propadienyl sulfides, giving  $\beta$ -lactam precursors, homoallylic amines, and various 1,3-dienes, respectively.

### Experimental

**General.** NMR spectra were measured with Bruker AM500 spectrometer using tetramethylsilane as the internal standard. CDCl<sub>3</sub> was used as solvent. IR spectra were recorded with Horiba FT 300-S spectrophotometer. High-resolution mass spectra (HRMS) were obtained with JEOL JMS-D300 mass spectrometer at ionization energy of 70 eV.

Column chromatography was conducted on silica gel (E. Merck, 7734, 70–230 mesh). Preparative thin-layer chromatography (TLC) was performed on a silica gel (Wakogel B-5F).

Dichloromethane was distilled from P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, then from CaH<sub>2</sub>, and dried over Molecular Sieves 4A (MS 4A). Chloroform was freshly distilled from CaCl<sub>2</sub>. Tetrahydrofuran (THF) was freshly distilled from sodium diphenylketyl. Toluene was distilled and dried over MS 4A. Trifluoromethanesulfonic acid and AlCl<sub>3</sub> were reagent grade and were used without further purification. BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> was freshly distilled from CaH<sub>2</sub>. Aliphatic Schiff's bases (2a, c)<sup>22</sup> and an aromatic one (2b)<sup>23</sup> were prepared according to the reported procedures. 1,1-Bis(methylthio)ethylene (1)<sup>24</sup> and 2-methylthio-3-trimethylsilyl-1-propene (7)<sup>25</sup> were synthesized by the literature methods.

All the operations were carried out under an argon atmosphere.

**Typical Procedure for the Reaction between Schiff's Base 2 and Ketene Dithioacetal 1 (Table 2).** To a dichloromethane solution (3.0 ml) of Schiff's base 2 (0.40 mmol) and 1,1-bis(methylthio)ethylene (1) (144.3 mg, 1.2 mmol) was added a dichloromethane solution (2 ml) of trifluoromethanesulfonic acid (72.0 mg, 0.48 mmol) at the temperature indicated in Table 2. After being stirred for 10 h, the reaction mixture was quenched with saturated aqueous sodium hydrogencarbonate. Organic materials were extracted with dichloromethane and the combined extracts were washed with brine and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified by TLC to afford the product.

Spectral data of the addition products are as follows.

***N*-Benzyl-1-isopropyl-3,3-bis(methylthio)-2-propenylamine (3a).** IR (neat) 1645, 1581, 1456 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR  $\delta$ =0.89 (d, 3H, *J*=6.8 Hz), 0.95 (d, 3H, *J*=6.8 Hz), 1.50 (bs, 1H), 1.69–1.76 (m, 1H), 2.28 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 3.63 (d, 1H, *J*=13.2 Hz), 3.66 (dd, 1H, *J*=6.1, 9.4 Hz), 3.77 (d, 1H, *J*=13.2 Hz), 5.69 (d, 1H, *J*=9.4 Hz), 7.22–7.37 (m, 5H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz)  $\delta$ =16.6, 16.7, 18.5, 19.4, 32.9, 51.5, 62.6, 126.7, 128.0, 128.1, 135.0, 135.2, 140.6. HRMS Found: *m/z* 281.1251. Calcd for C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>NS: *M*, 281.1273.

***N*-Benzyl-3,3-bis(methylthio)-1-phenyl-2-propenylamine (3b).** IR (neat) 1680, 1577, 1448 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR  $\delta$ =1.59 (bs, 1H), 2.22 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 3.70 (d, 1H, *J*=13.1 Hz), 3.74 (d, 1H, *J*=13.1 Hz), 5.03 (d, 1H, *J*=8.8 Hz), 5.86 (d, 1H, *J*=8.8 Hz), 7.23–7.42 (m, 10H). HRMS Found: *m/z* 315.1084. Calcd for C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NS: *M*, 315.1117.

***N*-Benzyl-1-[2,2-bis(methylthio)ethyl]pentylamine (3c).** IR (neat) 1670, 1579, 1454 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR  $\delta$ =0.86 (t, 3H, *J*=7.0 Hz), 1.27–1.55 (m, 6H), 1.64 (bs, 1H), 2.27 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 3.65 (d, 1H, *J*=13.1 Hz), 3.75 (d, 1H, *J*=13.1 Hz), 3.86 (ddd, 1H, *J*=5.8, 7.9, 9.0 Hz), 5.61 (d, 1H, *J*=9.0 Hz), 7.20–7.29 (m, 5H). HRMS Found: *m/z* 295.1409. Calcd for C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>NS: *M*, 295.1430.

**Hydrolysis of 3a to *S*-Methyl 3-Benzylamino-4-methylpentanethioate (4).** In a mixed solution of concd hydrochloric acid (2.4 ml) and ethanol (10 ml) was dissolved 3a (112 mg, 0.40 mmol) and stirred for 2 d at room temperature. The resulting solution was neutralized by saturated aqueous sodium hydrogencarbonate, and organic materials were extracted with dichloromethane and the combined extracts were washed with brine and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After evaporation of the solvent the crude product was purified by TLC (hexane:ethyl acetate=3:1) to afford the thioester 4 (75 mg, 0.30 mmol, 75%). IR (neat) 1685, 1462 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR  $\delta$ =0.83 (d, 3H, *J*=7.1 Hz), 0.85 (d, 3H, *J*=7.1 Hz), 1.54 (bs, 1H), 1.79–1.84 (m, 1H), 2.24 (s, 3H), 2.55 (dd, 1H, *J*=7.9, 14.8 Hz), 2.62 (dd, 1H, *J*=4.7, 14.8 Hz), 2.89 (ddd, 1H, *J*=4.7, 4.7, 7.9 Hz), 3.68 (d, 1H, *J*=13.0 Hz), 3.71 (d, 1H, *J*=13.0 Hz), 7.15–7.25 (m, 5H). HRMS Found: *m/z* 251.1385. Calcd for C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NOS: *M*, 251.1345.

**Typical Procedure for the Allylation Reaction between 2-(Methylthio)allylsilane (7) and Schiff's Base 2 (Table 3).** The procedure was the same as that of the reaction between ketene dithioacetal 1 and Schiff's bases 2, except that 2-methylthio-3-trimethylsilyl-1-propene (7) was employed in place of ketene dithioacetal 1 and CHCl<sub>3</sub> was used as the solvent.

Spectral data of the allylation products are as follows.

***N*-Benzyl-1-isopropyl-3-methylthio-3-butenylamine (8a).** IR (neat) 1627, 1452 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR  $\delta$ =0.80 (d, 3H, *J*=4.6 Hz), 0.81 (d, 3H, *J*=4.6 Hz), 1.78–1.82 (m, 1H), 1.90 (bs, 1H), 2.10 (s, 3H), 2.17 (dd, 1H, *J*=9.0, 14.2 Hz), 2.26 (dd, 1H, *J*=4.5, 14.2 Hz), 2.60 (ddd, 1H, *J*=4.5, 4.5, 9.0 Hz), 3.64 (d, 1H, *J*=13.0 Hz), 3.69 (d, 1H, *J*=13.0 Hz), 4.54 (s, 1H), 4.59 (s, 1H), 7.11–7.22 (m, 5H). HRMS Found: *m/z* 249.1569. Calcd for C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>NS: *M*, 249.1553.

***N*-Benzyl-3-methylthio-1-phenyl-3-butenylamine (8b).** IR (neat) 1600, 1454 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR  $\delta$ =1.78 (bs, 1H), 2.21 (s, 3H), 2.52 (dd, 1H, *J*=4.9, 14.1 Hz), 2.58 (dd, 1H, *J*=9.3, 14.1 Hz), 3.51 (d, 1H, *J*=13.4 Hz), 3.66 (d, 1H, *J*=13.4 Hz), 3.93 (dd, 1H, *J*=4.9, 9.3 Hz), 4.64 (s, 1H), 5.03 (s, 1H), 7.20–7.42 (m, 10H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz)  $\delta$ =14.7, 47.0, 51.6, 60.8, 106.7, 126.7, 127.1, 127.3, 128.0, 128.2, 128.3, 140.5, 143.6, 143.7. HRMS Found: *m/z* 283.1417. Calcd for C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>NS: *M*, 283.1396.



**N-Benzyl-1-(2-methylthio-2-propenyl)pentylamine (8c).** IR (neat) 1601, 1460  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=0.89$  (t, 3H,  $J=7.0$  Hz), 1.28–1.52 (m, 6H), 1.54 (bs, 1H), 2.21 (s, 3H), 2.37 (d, 2H,  $J=6.5$  Hz), 2.81 (t, 1H,  $J=6.5$ , 6.5 Hz), 3.74 (d, 1H,  $J=13.0$  Hz), 3.80 (d, 1H,  $J=13.0$  Hz), 4.65 (s, 1H), 5.04 (s, 1H), 7.20–7.30 (m, 5H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz)  $\delta=14.1$ , 14.9, 22.9, 27.8, 33.6, 42.7, 51.3, 55.8, 105.7, 126.7, 128.1, 140.8, 144.7. HRMS Found:  $m/z$  263.1700. Calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NS}$ : M, 263.1710.

**Preparation of 1,2-Propadienyl Sulfides (10a–c).** 10a was prepared according to the literature procedures.<sup>20</sup> 10b, c were prepared by the same method for the preparation of 10a.

**4-Methyl-3-methylthio-1,2-pentadiene (10b).** To a THF solution (30 mL) of diisopropylamine (3.33 g, 32.9 mmol) was added BuLi (33.2 mmol, 1.62 M hexane solution, 1 M = 1 mol  $\text{dm}^{-3}$ ) dropwise at 0°C and the mixture was stirred for 10 min. To this reaction mixture was added a THF solution (15 mL) of 1-methylthio-1-propyne (2.74 g, 31.8 mmol) at –78°C, and after being stirred for 30 min, a THF solution (15 mL) of isopropyl bromide (4.00 g, 32.5 mmol) was added. After being stirred at –78°C for 1 h, then at –45°C for 1 h, the reaction was quenched with pH 7 phosphate buffer, and the organic materials were extracted with Et<sub>2</sub>O and the extracts were washed with brine and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After evaporation of the solvent, the crude materials were purified by distillation. Yield 75%. Bp 100°C/100 mmHg (1 mmHg = 133.322 Pa). IR (neat) 1945, 1455, 862  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=1.1$  (d, 6H,  $J=6.9$  Hz), 2.11 (s, 3H), 2.22–2.31 (m, 1H), 4.99 (d, 1H,  $J=2.4$  Hz), 5.24 Hz;  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz)  $\delta=15.5$ , 22.0, 32.1, 81.9, 111.1, 200.8. HRMS Found:  $m/z$  128.0640. Calcd for  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{S}$ : M, 128.0661.

**3-Methylthio-1,2-butadiene (10c).** 10c was prepared by the same method for the preparation of 10b except that methyl iodide was employed in place of isopropyl bromide. Yield 35%. Bp 60°C/70 mmHg. IR (neat) 1945, 1432, 863  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=1.91$  (t, 3H,  $J=3.1$  Hz), 2.12 (s, 3H), 4.91 (q, 2H,  $J=3.1$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz)  $\delta=15.7$ , 19.3, 80.1, 99.0, 202.9. HRMS Found:  $m/z$  100.0357. Calcd for  $\text{C}_5\text{H}_8\text{S}$ : M, 100.0347.

**Typical Procedure for the Ene Reaction between Schiff's Base 2 and 1,2-Propadienyl Sulfide 10 (Table 4).** To a toluene solution (5.0 mL) of Schiff's base 2 (0.40 mmol) and 1,2-propadienyl sulfide 10 (0.64 mmol) was added AlCl<sub>3</sub> (0.52 mmol) portionwise at ambient temperature. After being stirred for 12 h, the reaction mixture was treated with triethylamine (3 mL) and stirred for 5 min. then pH 7 phosphate buffer was poured into the mixture. Inorganic materials were filtered off and organic materials were extracted with ethyl acetate and the combined extracts were washed with brine and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography to give the product. **Z and E isomer of 11a–c** were separated by thin-layer chromatography.

**Spectral data of the products are as follows.**

**(Z)-N-Benzyl-1-isopropyl-2-methylene-3-methylthio-4-phenyl-3-butenylamine (11a-Z).** IR (neat) 1599, 1452  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=0.84$  (d, 3H,  $J=6.9$  Hz), 1.03 (d, 3H,  $J=6.9$  Hz), 1.31 (bs, 1H), 1.94–2.03 (m, 1H), 2.14 (s, 3H), 3.48 (d, 1H,  $J=3.9$  Hz), 3.68 (d, 1H,  $J=13.1$  Hz), 3.94 (d, 1H,  $J=13.1$  Hz), 5.32 (s, 1H), 5.46 (s, 1H), 6.73 (s, 1H), 7.22–7.57 (m, 10H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz)  $\delta=16.1$ , 16.3, 20.6, 30.2, 52.0, 85.2, 114.8, 126.6, 127.1, 127.9, 128.1, 128.3, 129.5, 130.2, 136.7, 139.4,

141.0, 149.3. HRMS Found:  $m/z$  337.1835. Calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NS}$ : M, 337.1886.

**(E)-N-Benzyl-1-isopropyl-2-methylene-3-methylthio-4-phenyl-3-butenylamine (11a-E).** IR (neat) 1593, 1453  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=0.73$  (d, 3H,  $J=6.9$  Hz), 0.87 (d, 3H,  $J=6.9$  Hz), 1.30 (bs, 1H), 1.88–1.95 (m, 1H), 2.34 (s, 3H), 3.00 (d, 1H,  $J=1.4$  Hz), 3.25 (d, 1H,  $J=13.0$  Hz), 3.72 (d, 1H,  $J=13.0$  Hz), 5.55 (s, 1H), 5.57 (s, 1H), 6.12 (s, 1H), 7.13–7.38 (m, 10H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz)  $\delta=15.6$ , 15.9, 20.8, 30.1, 51.8, 66.0, 117.3, 120.1, 126.4, 126.7, 128.0, 128.1, 128.2, 128.4, 137.5, 140.8, 147.7, 151.9. HRMS Found:  $m/z$  337.1837. Calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NS}$ : M, 337.1886.

**(Z)-N-Benzyl-2-methylene-3-methylthio-1,4-diphenyl-3-butenylamine (11b-Z).** IR (neat) 1601, 1452  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=1.72$  (bs, 1H), 2.00 (s, 3H), 3.74 (d, 1H,  $J=13.2$  Hz), 3.78 (d, 1H,  $J=13.2$  Hz), 4.65 (s, 1H), 5.34 (s, 1H), 5.45 (s, 1H), 6.47 (s, 1H), 7.20–7.44 (m, 15H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz)  $\delta=16.1$ , 52.0, 64.6, 115.2, 126.9, 127.1, 127.3, 127.7, 127.9, 128.2, 128.3, 128.4, 129.4, 130.6, 136.6, 138.0, 140.4, 141.6, 150.8. HRMS Found:  $m/z$  371.1721. Calcd for  $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{NS}$ : M, 371.1710.

**(E)-N-Benzyl-2-methylene-3-methylthio-1,4-diphenyl-3-butenylamine (11b-E).** IR (neat) 1603, 1446  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=1.24$  (bs, 1H), 2.04 (s, 3H), 3.43 (d, 1H,  $J=13.2$  Hz), 3.53 (d, 1H,  $J=13.2$  Hz), 4.24 (s, 1H), 5.35 (s, 1H), 5.54 (s, 1H), 6.31 (s, 1H), 7.14–7.28 (m, 15H). HRMS Found:  $m/z$  371.1720. Calcd for  $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{NS}$ : M, 371.1710.

**(Z)-N-Benzyl-1-(1-methylene-2-methylthio-3-phenyl-2-propenyl)pentylamine (11c-Z).** IR (neat) 1601, 1452  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=0.86$  (t, 3H,  $J=7.2$  Hz), 1.24–1.69 (m, 6H), 1.59 (bs, 1H), 2.11 (s, 3H), 3.55 (t, 1H,  $J=5.9$  Hz), 3.70 (d, 1H,  $J=12.9$  Hz), 3.87 (d, 1H,  $J=12.9$  Hz), 5.33 (s, 1H), 5.36 (s, 1H), 6.73 (s, 1H), 7.21–7.56 (m, 10H). HRMS Found:  $m/z$  351.2012. Calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NS}$ : M, 351.2022.

**(E)-N-Benzyl-1-(1-methylene-2-methylthio-3-phenyl-2-propenyl)pentylamine (11c-E).** IR (neat) 1601, 1456  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=0.79$  (t, 3H,  $J=6.9$  Hz), 0.85–1.45 (m, 6H), 1.56 (bs, 1H), 2.31 (s, 3H), 3.16 (t, 1H,  $J=5.9$  Hz), 3.42 (d, 1H,  $J=13.1$  Hz), 3.69 (d, 1H,  $J=13.1$  Hz), 5.45 (s, 1H), 5.53 (s, 1H), 6.18 (s, 1H), 7.13–7.35 (m, 10H). HRMS Found:  $m/z$  351.2037. Calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NS}$ : M, 351.2022.

**N-Benzyl-1-isopropyl-4-methyl-2-methylene-3-methylthio-3-pentenylamine (11d).** IR (neat) 1610, 1452  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=0.83$  (d, 3H,  $J=6.9$  Hz), 1.01 (d, 3H,  $J=6.9$  Hz), 1.48 (bs, 1H), 1.75–1.80 (m, 1H), 1.82 (s, 3H), 2.01 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 3.41 (d, 1H,  $J=2.7$  Hz), 3.62 (d, 1H,  $J=13.0$  Hz), 3.92 (d, 1H,  $J=13.0$  Hz), 4.93 (d, 1H,  $J=2.3$  Hz), 5.36 (d, 1H,  $J=2.3$  Hz), 7.22–7.40 (m, 5H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz)  $\delta=15.8$ , 16.8, 21.2, 22.4, 22.7, 29.6, 52.1, 65.2, 114.1, 126.7, 128.2, 128.2, 130.6, 137.3, 141.1, 146.2. HRMS Found:  $m/z$  289.1867. Calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NS}$ : M, 289.1866.

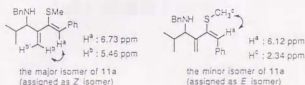
**N-Benzyl-4-methyl-2-methylene-3-methylthio-1-phenyl-3-pentenylamine (11e).** IR (neat) 1604, 1450  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=1.31$  (s, 3H), 1.81 (bs, 1H), 1.85 (s, 3H), 2.00 (s, 3H), 3.63 (d, 1H,  $J=13.3$  Hz), 3.73 (d, 1H,  $J=13.3$  Hz), 4.52 (s, 1H), 4.79 (s, 1H), 5.45 (s, 1H), 7.21–7.38 (m, 10H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz)  $\delta=16.4$ , 22.8, 23.1, 51.9, 64.8, 114.3, 126.8, 127.0, 128.0, 128.0, 128.3, 128.6, 136.5, 140.7, 141.8, 148.0. HRMS Found:  $m/z$  323.1689. Calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NS}$ : M, 323.1710.

**N-Benzyl-1-(3-methyl-1-methylene-2-methylthio-2-butenyl)pentylamine (11f).** IR (neat) 1608, 1454  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=0.87$  (t, 3H,  $J=7.2$  Hz), 1.26–1.42 (m, 6H), 1.59 (bs, 1H), 1.82 (s, 3H), 2.00 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 3.43 (dd, 1H,  $J=4.3$ ,

7.0 Hz), 3.68 (d, 1H,  $J=13.0$  Hz), 3.87 (d, 1H,  $J=13.0$  Hz), 4.85 (d, 1H,  $J=2.2$  Hz), 5.39 (d, 1H,  $J=2.2$  Hz), 7.22–7.37 (m, 5H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz)  $\delta=14.0$ , 16.6, 22.2, 22.8, 22.9, 28.3, 33.7, 51.7, 60.4, 114.0, 126.7, 128.1, 128.3, 130.1, 136.8, 141.4, 147.3. HRMS Found:  $m/z$  303.2039. Calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NS}$ :  $m/z$  303.2023.

*N*-Benzyl-2-methylene-3-methylthio-1-phenyl-3-butenylamine (11g). IR (neat) 1732, 1601, 1491, 1450  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta=1.62$  (bs, 1H), 2.16 (s, 3H), 3.09 (d, 2H,  $J=11.9$  Hz), 3.26 (d, 1H,  $J=11.9$  Hz), 4.58 (s, 1H), 4.76 (s, 1H), 5.12 (s, 1H), 5.44 (s, 1H), 5.57 (s, 1H), 7.20–7.48 (m, 5H). HRMS Found:  $m/z$  295.1376. Calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NS}$ :  $m/z$  295.1396.

**Assignment of the Stereochemistry of the Ene Products (11a–c).** The relative stereochemistry of the ene product 11a was determined by the NOESY spectra. In the major isomer, the NOE was observed between  $\text{H}^a$  and  $\text{H}^b$ , as shown in the following figure and it was assigned as *Z* isomer. On the other hand, in the minor isomer, the NOE was observed between  $\text{H}^a$  and  $\text{H}^c$ , and it was assigned as *E* isomer. The singlet signal of  $\text{H}^a$  proton appeared at 6.73 ppm in *Z* isomer and it appeared at 6.12 ppm in *E* isomer.



The relative stereochemistry of the other ene products 11b, c was assigned from the chemical shift of the proton corresponding to  $\text{H}^a$ . The major isomer, where the singlet signal of  $\text{H}^a$  appeared at lower field, was determined to be *Z* isomer and the minor isomer, where it appeared at higher field, was assigned as *E* isomer.

## References

- Reviews: "The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond," ed by S. Patai, John Wiley & Sons, Interscience, London (1970); R. W. Layer, *Chem. Rev.*, **63**, 439 (1963).
- G. Stork and S. R. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2178 (1963).
- H. Thies and H. Schoenenberger, *Chem. Ber.*, **89**, 1918 (1956).
- Reviews of  $\beta$ -lactam synthesis; D. J. Hart and D.-C. Ha, *Chem. Rev.*, **89**, 1447 (1989); P. Brownbridge, *Synthesis*, **1983**, 1; A. K. Mukerjee and A. K. Singh, *Tetrahedron*, **34**, 1731 (1978); N. S. Isaacs, *Chem. Soc. Rev.*, **1976**, 181; A. K. Mukerjee and A. K. Singh, *Synthesis*, **1975**, 547; A. K. Mukerjee and R. C. Srivastava, *ibid.*, **1973**, 327.
- D.-C. Ha, D. J. Hart, and T.-K. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4319 (1984); D. J. Hart and C.-S. Lee, *ibid.*, **108**, 6054 (1986), and references cited therein.
- T. Mukaiyama, H. Suzuki, and T. Yamada, *Chem. Lett.*, **1986**, 915; T. Yamada, H. Suzuki, and T. Mukaiyama, *ibid.*, **1987**, 293.
- N. Yamasaki, M. Murakami, and T. Mukaiyama, *Chem. Lett.*, **1986**, 1013.
- M. Wada, H. Aiura, and K. Akiba, *Tetrahedron Lett.*, **28**,

3377 (1987).

- M. Shibasaki, Y. Ishida, G. Iwasaki, and T. Iimori, *J. Org. Chem.*, **52**, 3489 (1987); T. Iimori and M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 2149 (1986); T. Iimori, Y. Ishida, and M. Shibasaki, *ibid.*, **27**, 2153 (1986).
- I. Ojima, S. Inaba, and M. Nagai, *Synthesis*, **1981**, 545; I. Ojima, S. Inaba, and K. Yoshida, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 3643; I. Ojima and S. Inaba, *ibid.*, **21**, 2077, 2081 (1980); J.-E. Dubois and G. Axiotis, *ibid.*, **25**, 2143 (1984).
- G. Guanti, E. Narisano, and L. Banfi, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4331 (1987).
- T. Mukaiyama, K. Kashiwagi, and S. Matsui, *Chem. Lett.*, **1989**, 1397.
- A. Y. Hayashi and K. Narasaka, *Chem. Lett.*, **1989**, 793; **1990**, 1295; b) Y. Hayashi, S. Nihata, and K. Narasaka, *ibid.*, **1990**, 2091.
- For preliminary communication of a part of this work, see: Y. Hayashi, T. Shibata, and K. Narasaka, *Chem. Lett.*, **1990**, 1693.
- The hydrolysis of ketene dithioacetals has been performed by several acid-catalysts ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $p$ -TsOH,  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ).<sup>20</sup> But the hydrolysis in  $\text{HCl-EtOH}$  soln was most successful in the case of the amino ketene dithioacetal 3a.
- N. Miyachi, F. Kanda, and M. Shibasaki, *J. Org. Chem.*, **54**, 3511 (1989).
- T. H. Chan and I. Fleming, *Synthesis*, **1979**, 761; H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.*, **54**, 1 (1982).
- There is no precedent of allylation of Schiff's bases using allyltrimethylsilane. The reactions using allylic organometal: G. E. Keck and E. J. Enholm, *J. Org. Chem.*, **50**, 146 (1985); Y. Yamamoto, T. Komatsu, and K. Maruyama, *ibid.*, **50**, 3115 (1985); Y. Yamamoto, S. Nishii, K. Maruyama, T. Komatsu, and W. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7778 (1986); Y. Yamamoto, *Acc. Chem. Res.*, **20**, 243 (1987). The reaction using pentacoordinated allylsilane: M. Kira, T. Hino, and H. Sakurai, *Chem. Lett.*, **1991**, 277.
- O. Achmatowicz, Jr. and M. Pietraskiewicz, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1981**, 2680; D. M. Tschae, E. Turos, and S. M. Weinreb, *J. Org. Chem.*, **49**, 5058 (1984); H. Braxmeier and G. Kresze, *Synthesis*, **1985**, 683.
- G. Demailly and G. Solladié, *J. Org. Chem.*, **46**, 3102 (1981); M. J. Melnick, A. J. Freyer, and S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 3891 (1988); L. F. Tietze and M. Bratz, *Synthesis*, **1989**, 439.
- B. M. Trost, W. C. Vladuchick, and A. J. Bridges, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3554 (1980).
- K. N. Campbell, C. H. Helbing, M. P. Florkowski, and B. K. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3868 (1948).
- K. N. Campbell, A. H. Sommers, and B. K. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 82 (1944).
- R. Kaya and N. R. Beller, *J. Org. Chem.*, **46**, 196 (1981).
- K. Narasaka, Y. Hayashi, H. Shimadzu, and S. Nihata, in preparation.
- G. A. Russell and L. A. Ochrymowicz, *J. Org. Chem.*, **35**, 764 (1970); J. A. Marshall and J. L. Bellstre, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 871; E. J. Corey and D. J. Beames, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5829 (1973); D. Seebach and R. Bärstinghaus, *Synthesis*, **1975**, 461.

## 謝 辞

本研究を行なうにあたり、終始御指導御鞭撻を賜りました、本学教授奈良坂紘一先生に心から感謝致します。

本実験を直接御指導して頂きました、当研究室助手林雄二郎博士に深く感謝致します。さらに、数々の有益な御助言を賜りました、当研究室助教授岩澤伸治博士、当研究室助手草間博之氏並びに奈良坂研究室の皆様には感謝致します。

また本学元素分析室の方をはじめ、化学教室の皆様方大変お世話になりました。謹んで御礼申し上げます。

最後になりましたが、絶えまない励ましを与えてくださった両親と友人達に感謝致します。

平成五年十二月

柴田 高範









