

# 博士學位論文

|         |                                   |
|---------|-----------------------------------|
| 氏名(本籍)  | 坂田 優希(茨城県)                        |
| 学位の種類   | 博士 (工学)                           |
| 学位記番号   | 博甲第 155 号                         |
| 学位授与年月日 | 平成 31 年 3 月 31 日                  |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 4 条第 1 項                    |
| 学位論文題目  | 新規カチオン性カスケード環化反応の開発<br>および立体化学的考察 |

|        |                 |
|--------|-----------------|
| 論文審査委員 | 主査 南雲 紳史        |
|        | 副査 今村 保忠        |
|        | 〃 小林 元康         |
|        | 〃 及川 雅人(横浜市立大学) |
|        | 〃               |
|        | 〃               |
|        | 〃               |

工学院大学大学院

## 目次

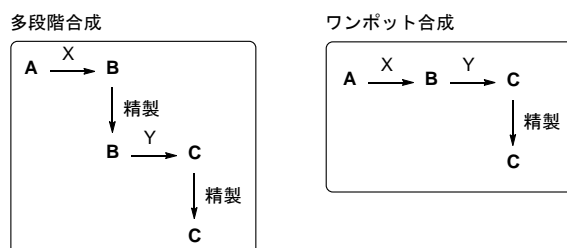
|  |    |
|--|----|
| 序論                                     | 1  |
| 本論                                     |    |
| 一章  5員環選択的 Prins 反応を起点としたカスケード環化反応     |    |
| 1. 研究背景                                | 7  |
| 2. ホモシンナミルアルコールの幾何配置および置換基効果に関する検討     |    |
| 2.1. 基質合成                              | 11 |
| 2.2. カスケード反応の検討                        | 11 |
| 3. ピロール・インドールアルデヒドを用いたカスケード反応の検討       | 17 |
| 4. 多環性化合物合成に関する検討                      | 20 |
| 二章  7員環形成を伴ったカスケード環化反応                 |    |
| 1. 研究背景                                | 24 |
| 2. 形式的な[5+2]型の分子内付加環化反応の検討             |    |
| 2.1. 基質合成                              | 25 |
| 2.2. カスケード反応の検討                        | 25 |
| 2.3. 生成物の立体化学に関する考察                    | 28 |
| 3. 7員環選択的オレフィン環化を伴ったカスケード反応の検討         |    |
| 3.1. 基質合成                              | 30 |
| 3.2. カスケード反応の検討                        | 31 |
| 三章  中員環アミン形成を伴ったカスケード環化反応              |    |
| 1. 研究背景                                | 34 |
| 2. カスケード環化反応の基質合成                      | 35 |
| 3. カスケード環化反応の最適条件探索                    | 36 |
| 4. 芳香環の置換様式によるカスケード環化反応への影響            | 37 |
| 5. 生成物における立体化学の決定                      | 39 |
| 6. 報告されているカスケード環化反応の立体化学               | 42 |
| 7. 反応機構解明のための検討  その1(協奏的 vs 段階的)       | 45 |
| 8. 反応機構解明のための検討  その2(熱力学的支配 vs 速度論的支配) | 48 |
| 9. 反応化学計算による反応経路探索                     | 50 |
| 10. カスケード環化反応の立体化学に関する考察               | 50 |
| 11. シクロファン合成反応の検討                      | 52 |
| 結論                                     | 56 |
| 参考文献                                   | 59 |
| 実験項                                    | 63 |

## 序論

有機合成化学の発展はめざましく、医薬品や農薬、液晶材料といった様々な機能性分子が効率的に合成できるようになり、カリチェミシン<sup>1)</sup>、タキソール<sup>2)</sup>、パリトキシシン<sup>3)</sup>など複雑な天然物も次々と全合成された。その背景には、クロスカップリング反応やアルケンメタセシスに代表される革新的な合成反応や複合金属錯体や有機分子触媒を始めとする新しいタイプの反応剤が開発されたことがある<sup>4)</sup>。しかし、様々な機能性材料を製品開発する上で、未だに機能評価に付す物質の合成工程が律速段階であることは否めない。他方、持続可能な未来社会を見据えたとき、有機合成に求められることは大きい。地球環境の保全という視点からは、副生成物や共生成物が極力発生しない化学反応の開発が求められ、限られた地球資源を見据えるとレアメタルや有機溶媒などの消費は極力抑えたい。超迅速化、超効率化がこれからの有機合成が挑戦しなければならない課題であろう。

ところで天然物や機能分子の多段階合成を進めるとき、各段階の終了後に共生成物、副生成物、余剰の試薬などを目的物から分離することが必要になる。そうした精製操作には通常大量の有機溶媒が必要となり、結果として過度の廃棄物が発生することになる。また、精製操作に要する時間は、反応時間以上にかかる場合が多い。したがって、律速段階となっている精製操作を省略できるようになれば、多段階合成はより効率的かつ迅速に進められるようになる。

こうした問題に対する解決策として、ワンポット反応<sup>5)</sup>とカスケード反応<sup>6-8)</sup>が挙げられる。ワンポット反応は同じ反応容器内で複数の変換を行う合成法である。通常の合成は1つの反応(**A**→**B**)を行った後、目的物(**B**)を精製してから次に変換(**B**→**C**)に進むことは既に述べた。これに対してワンポット反応は**A**から**C**を合成する時、**A**に試薬 **X** を加え **B** へと変換されたのを確認した後、同じ反応系内に新たに試薬 **Y** を加えることで **C** を合成する。精製操作はこれら全ての反応が終わった後に行うだけでよい。しかしながら、各段階の後に試薬を加えたり、場合によっては溶媒を別のものに入れ替たりといった操作が必要になる。

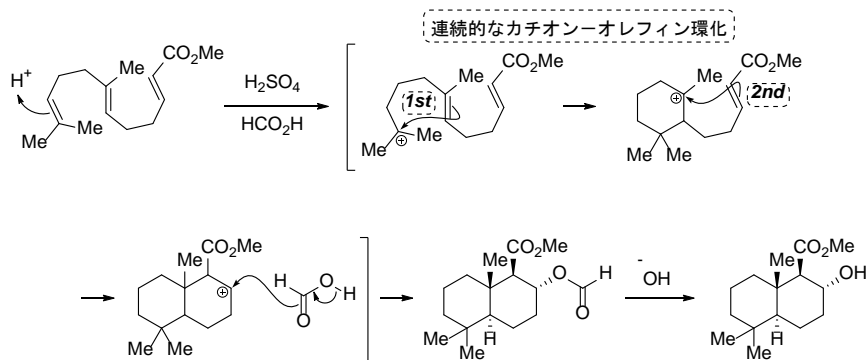


Scheme 1

一方、カスケード反応とは一つの反応操作で複数の素反応が連続的に起こる反応形式の総称である。第一の反応が引き金となって第二、第三の反応を連鎖的に引き起こすことから、試薬消費や廃棄物の削減に関して、ワンポット反応よりも優れている。また、反応操作の簡便さも利点の一つとして挙げられる。

カスケード反応は、主にラジカル性・アニオン性・カチオン性のものに分類することができる。このうち、カチオン性カスケード反応では、以下のような環化様式が重要な構成要素となる<sup>9)</sup>。すなわち、多官能性鎖状分子の活性化によりカルボカチオンが生じ、且つその近傍に二重結合が存在するとき、 $\pi$ 結合からカルボカチオンへの求核攻撃が起こる。これによる C-C 結合形成が一つの環を生み出すことになる。これをカチオン-オレフィン環化という。このとき新たに生じるカルボカチオンは、反応系内に共存する求核剤との結合、あるいは隣接するプロトンの脱離によって通常解消され中性分子となる。しかし、そのカチオン中間体の中にさらに別の二重結合が存在するとき、カルボカチオンはその二重結合との間で第二の環化を引き起こす。このようにカチオン性カスケード反応は、カチオン-オレフィン環化が連続的に起こる反応と考えることができ、第一の環化と続く第二の環化の懸け橋となるアルケンが基質設計において欠かせないものである。

カチオン性カスケード反応

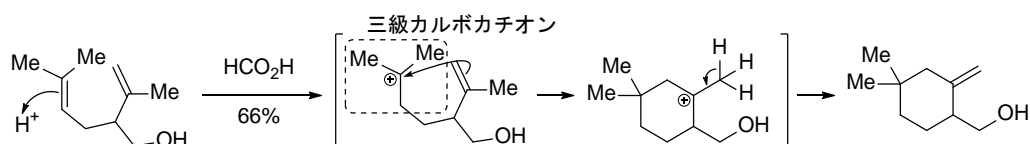


Scheme 2

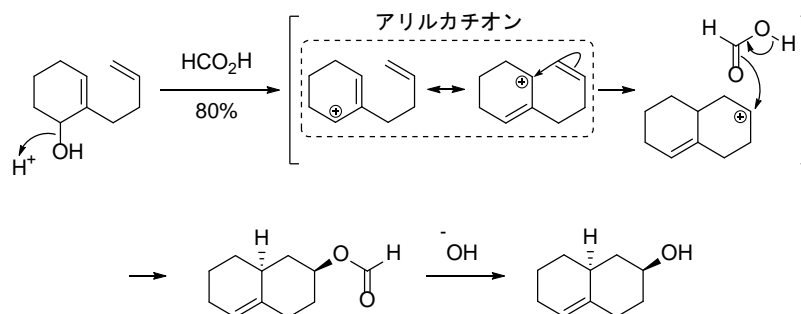
連続する二つの環化途中に生じるカルボカチオンの寿命が極端に短いと、実質的に二つの環化が同時に進むようになる。カルボカチオンを経るのを段階的機構というのに対し、カチオンの生成を待たず二つめの環化が進行するのを協奏的機構という。カスケード反応がどちらの機構をとるかは、カルボカチオンの安定性と二つめの環化に携わる求核基の反応性と関係する。環化が協奏的機構で進行する場合、生成する縮合環化合物の立体化学は基質中のアルケン構造に依拠する。すなわち、*E* 配置のアルケンからはトランス体、*Z* 配置のアルケンからはシス体が生成するのが一般的であり、このことに関しては三章において詳細に述べる。一方、段階的機構においては、このような立体特異性は担保されない。

カチオン性カスケード反応は、適当な官能基がブレンステッド酸やルイス酸と反応しカルボカチオンが生成することから始まる。その容易さは主に生じるカチオンの安定性によって決まる。カルボカチオンの安定性は隣接基によって大きく変わる。例えば、アルキル鎖からなるカルボカチオンは一級<二級<三級の順に安定性が増していくが、これは隣接するアルキル基の超共役による安定化を受けるためである。一般に実用に供し得るのは三級カルボカチオン<sup>10)</sup>のみであり、一級・二級カルボカチオンの生成は困難である。また、C-C 多重結合が隣接している場合には共鳴効果により安定化を受けることができるため、アルキル置換数の少ないカルボカチオンでも生成するようになる<sup>11)</sup>。

(1) 超共役による安定化



(2)  $\pi$  電子供与による共鳴安定化

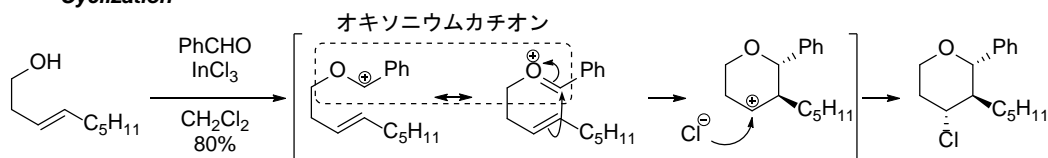


Scheme 3

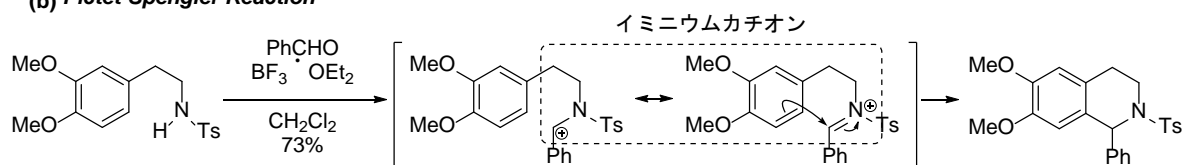
上記の他にカルボカチオンの安定化に寄与するものとしてヘテロ原子が挙げられる。すなわち、ヘテロ原子がもつ孤立電子対の供与によって隣接するカルボカチオンは共鳴安定化される。この安定化により、アルキル置換数の少ないカルボカチオンでも容易に取り扱えるようになる。実際にオキソニウム・イミニウムカチオン<sup>12-14)</sup>へのオレフィン環化反応はヘテロ環状化合物の合成に利用されている。例えば、環状エーテル化合物の合成法として Prins 環化反応<sup>15-16)</sup>、環状アミン化合物の合成法として Pictet-Spengler 反応<sup>17)</sup>が古くから知られている。

(3) 孤立電子対供与による共鳴安定化

(a) *Prins Cyclization*

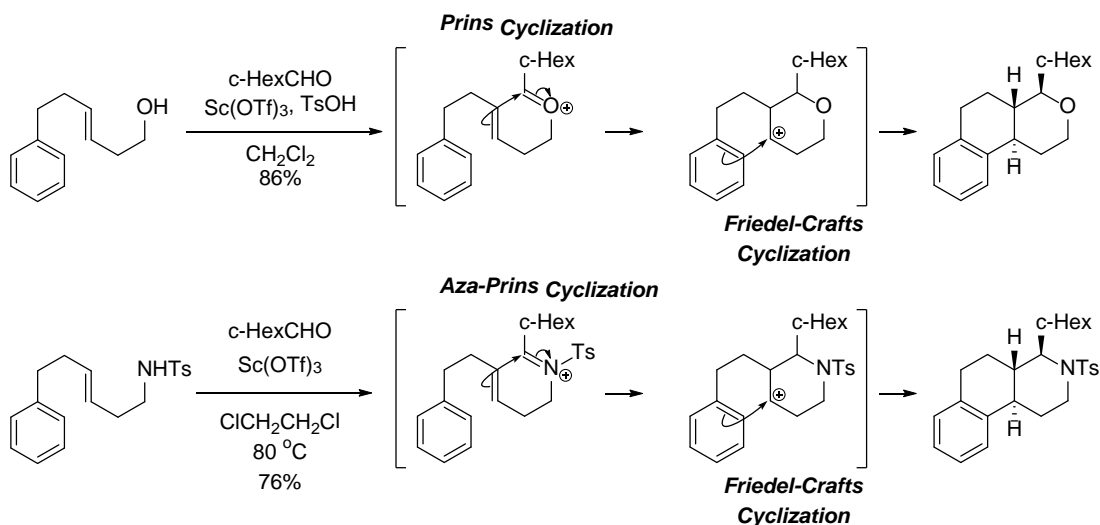


(b) *Pictet-Spengler Reaction*



Scheme 4

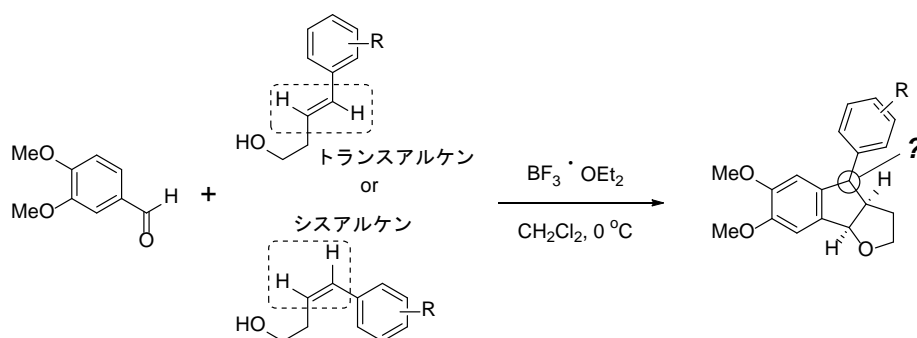
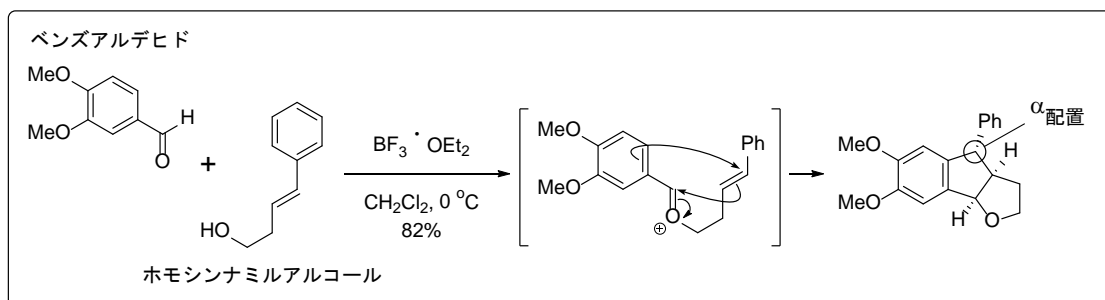
さらに、オキシニウム・イミニウムカチオンへのオレフィン環化を起点としたカスケード反応が報告されている<sup>18-19</sup>。以下に示した例では **Prins 環化** と **Friedel-Crafts 環化** からなるカスケード反応によってピラン環またはピペリジン環を有する多環性化合物を合成している<sup>20</sup>。



Scheme 5

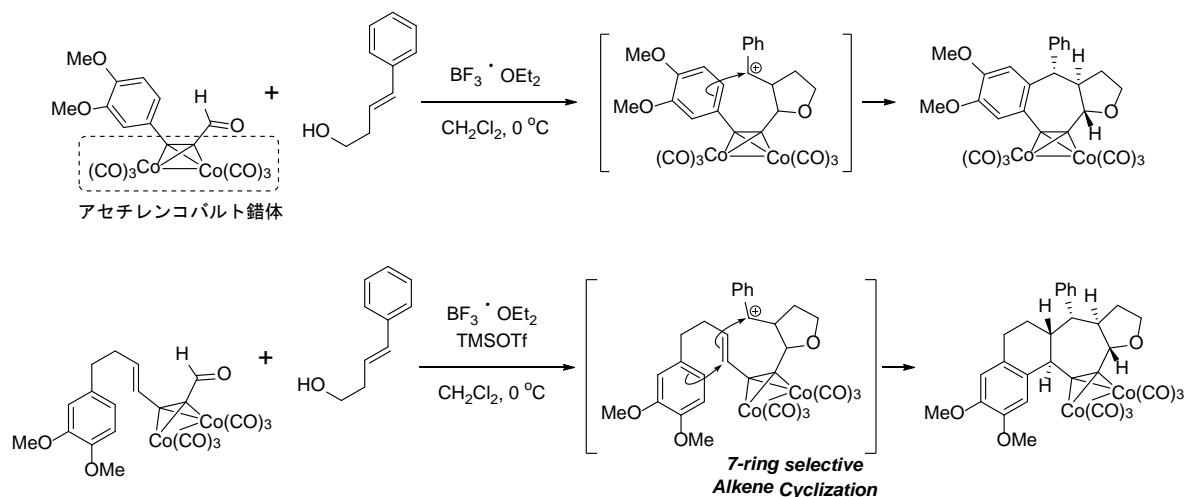
以上のようにカチオン性カスケード反応は多環性骨格の構築に極めて有用である。しかしながら、これまでに報告されているものの多くは 6 員環が連続した骨格を構築するものであり、天然由来の化合物がもつ構造の複雑さを考えれば検討の余地がある。例えば、5 員環の連続した骨格あるいは中員環を含む骨格、加えて酸素・窒素環を含む多環性骨格を合成出来ればカスケード反応は合成戦略において、より強力な手段となる。このような背景のもと著者はオキシニウム・イミニウムカチオンへのオレフィン環化を起点としたカスケード反応の開発に着手した。

一章では当研究室が開発した 5 員環選択的 Prins 反応を起点としたカスケード反応(下図枠内)において基質の一つであるホモシンナミルアルコールの幾何配置および芳香環上置換基が与える効果について検討したところ、これらが生成物の立体選択性に影響を与えることが分かった。



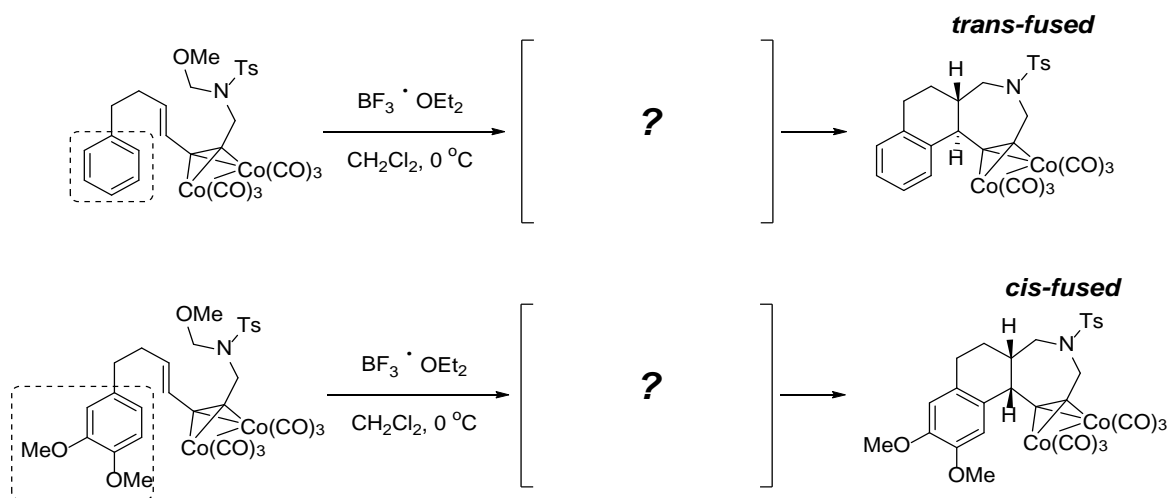
Scheme 6

二章ではアセチレンコバルト錯体を利用した 7 員環形成を伴ったカスケード反応を検討した。アセチレンコバルト錯体はアセチレン化合物にオクタカルボニルジコバルトを作用させることで容易に合成可能で、ユニークな性質を持っている。その性質についての詳細は二章で述べるが、7,8 員環などの中員環形成に利用できることが知られている。また、アルケンにアセチレンコバルト錯体を隣接させることで 7 員環選択的なオレフィン環化が進行し、より多環性の化合物が合成出来ることを見出した。



Scheme 7

三章ではアセチレンコバルト錯体を利用したカスケード反応による中員環アミンを含む多環性化合物の合成を検討した。その結果、生成物の縮環部における立体選択性が芳香環上置換基によって逆転することが分かった。この逆転現象がどのような機構で起きているのか解明すべく様々な検討を行い、それらの結果をもとに立体化学的考察を行った。



Scheme 8

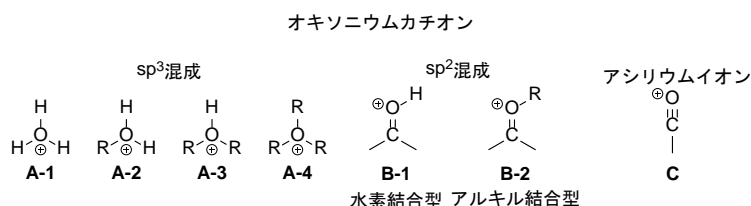


## 本論

## 一章 5 員環選択的 Prins 反応を起点としたカスケード環化反応

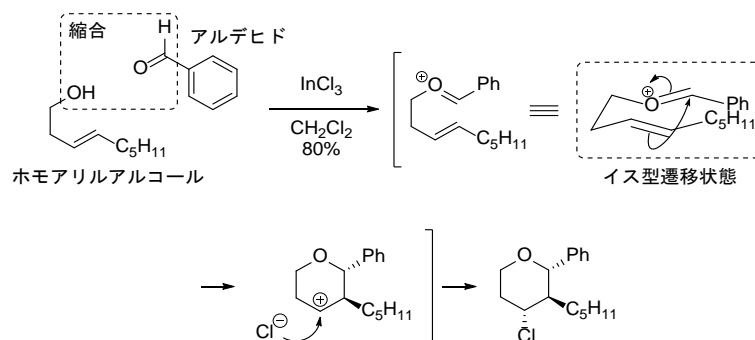
## 1. 研究背景

本章では、オキシニウムカチオンから始まる種々のカスケード環化反応について述べる。オキシニウムカチオンは三本の結合と形式的な陽電荷をもつ酸素中間体の総称で、結合様式によって幾つかのタイプ(**A-C**)が存在する。それらの中で、本章で述べるカスケード環化反応と特に関係するものは、アルキル結合型の  $\text{sp}^2$ 混成オキシニウムカチオン(**B-2**)である。このオキシニウムカチオンは、オキシカルベニウムイオン構造との共鳴関係にあるため安定で、カルボニル化合物とアルコールの脱水縮合から容易に生成する。同時にその共鳴は  $\text{sp}^2$ 炭素のルイス酸性を高め、種々の求核剤との反応を容易にする。カルボニル化合物の保護に利用されるアセタール化においては、もう1分子のアルコールがこのオキシニウムカチオンと反応する。



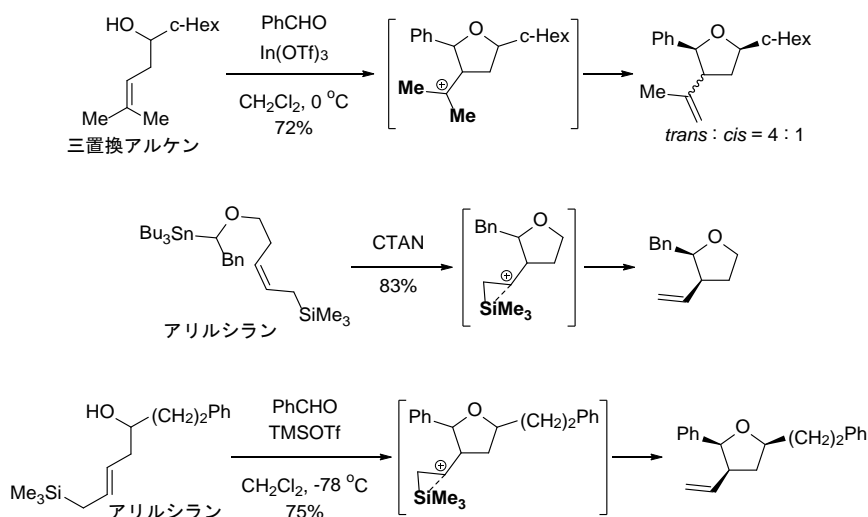
### Scheme 9

ところで、アルデヒドの反応相手としてホモアリルアルコールを用いた場合、生成するオキシニウムカチオンの分子内にはアルケンが共存する。そのアルケンとオキシニウムカチオンの間で起こる環形成を **Prins** 環化反応と呼ぶ。通常、この反応は安定なイス形遷移状態を経るため、位置選択的かつ立体選択的に多置換テトラヒドロピランを与える<sup>21)</sup>。しかしながら、こうした選択性は普遍的なものではなく、遷移状態の安定性以外の要因が関わることで異なる結果を示すこともある。



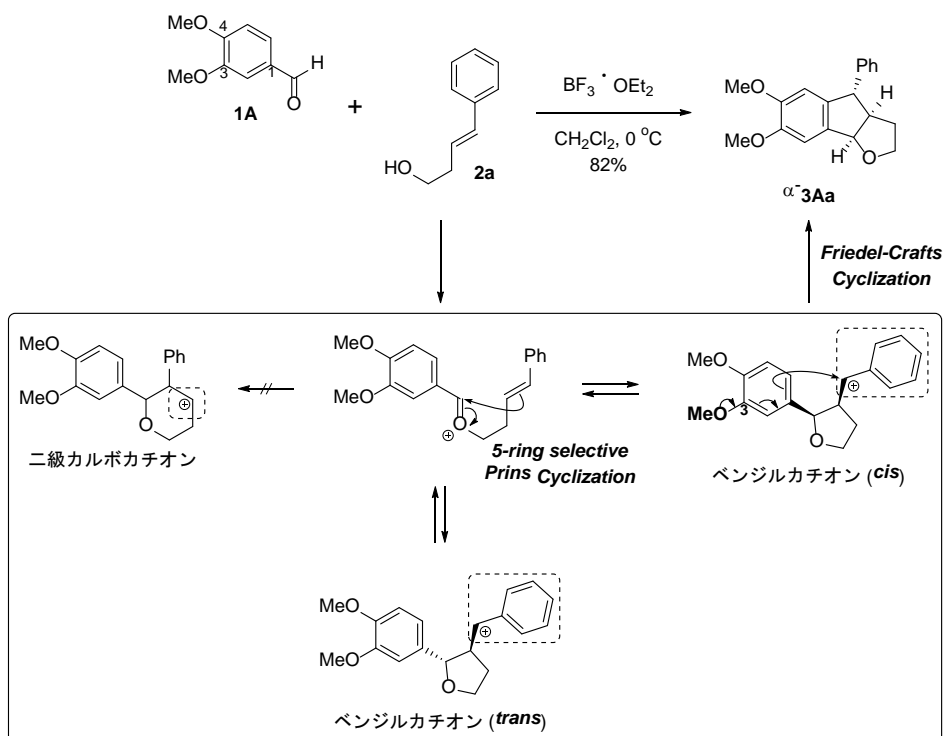
### Scheme 10

以下に示すのは 5 員環選択的な Prins 環化が進行するものの一例である。アルケン  
を三置換<sup>22)</sup>またはアリルシラン<sup>23-24)</sup>にすることで 5 員環形成が優先する。これらはい  
ずれも環形成後に生じるカルボカチオンの安定性からアルケンの反応位置を制御  
している。



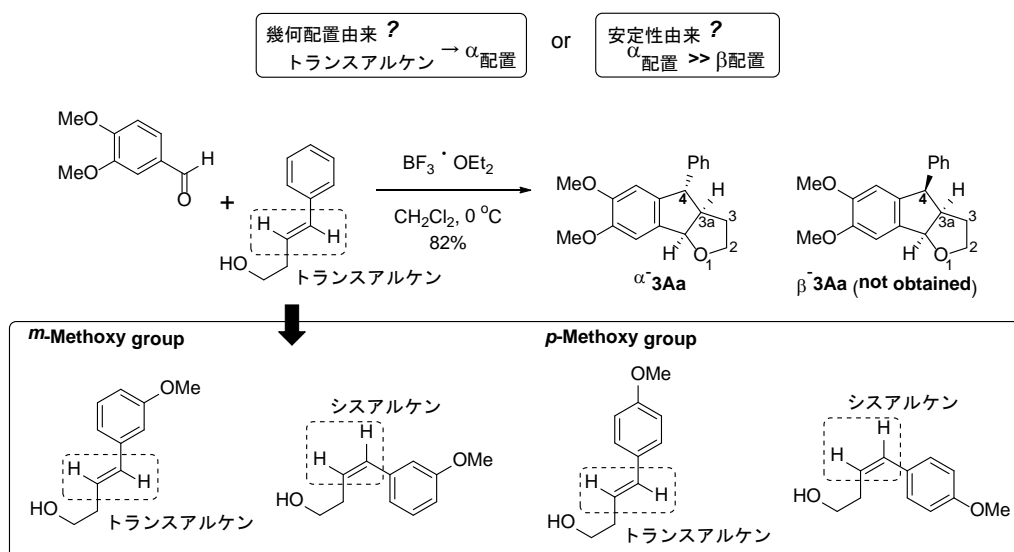
Scheme 11

これらに対し、当研究室では芳香環と共役したホモアリルアルコール **2a** とベンズ  
アルデヒド **1A** をルイス酸で処理すると、インデノフラン **3Aa** が生成するカスケード  
反応を見出している<sup>25-26)</sup>。すなわち、二種の基質の縮合により生じるオキソニウムカ  
チオンに対して分子内アルケンが求核付加する。この際、6 員環形成が進行した場合  
に生じる二級カルボカチオンよりも 5 員環形成後に生じるベンジルカチオンの方が  
安定なため、反応は 5 員環選択的に進行する。ここで生成するベンジルカチオンには  
シス体、トランス体の二種があり、オキソニウムカチオンからこれらへと至る経路は  
可逆的である。一般に 5 員環同士の縮環化合物はシス配置が安定であることから、シ  
ス体のベンジルカチオンとなった時のみ Friedel-Crafts 反応が進行する(下図枠内)。  
本反応におけるベンズアルデヒドの芳香環上置換基の効果に関しては既に十分な検  
討がされており、カスケード反応の進行には 3 位のアロキシ基が必須であることが  
分かっている。これは Friedel-Crafts 環化の進行にアロキシ基からの電子供与が必要  
となるためである。



Scheme 12

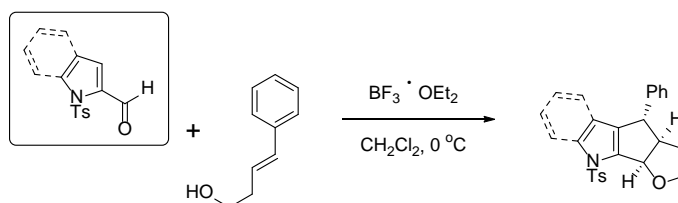
本反応はオレフィン環化の位置選択性の高さもさることながら、生成物の立体選択性においても優れており、C4 位が  $\alpha$  配置の環化体のみを与える。著者は、この立体選択性がアルケンの幾何配置由来のものなのか、あるいは生成物の安定性に由来するものなのかに興味を持っていた。そこで、以下に示した四種類の基質を用いてホモシンナミルアルコールの幾何配置および芳香環上置換基の効果に関して精査した。



Scheme 13

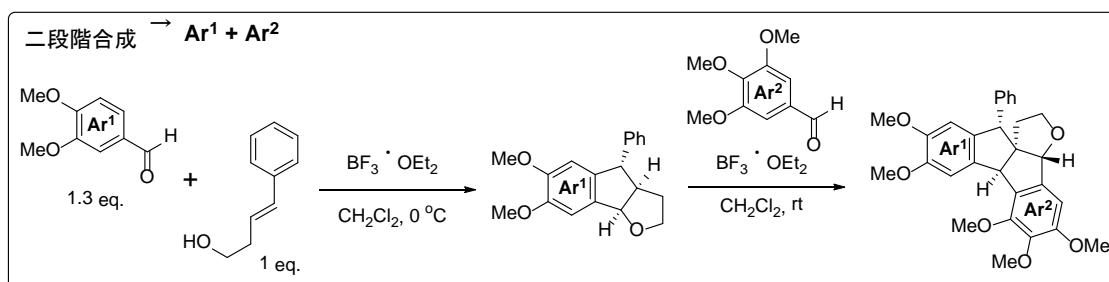
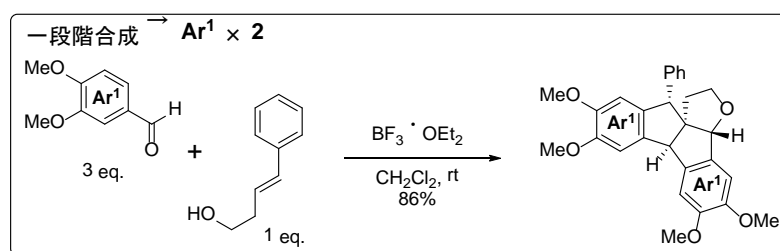
さらに、本反応の適用範囲拡大を目指して、ピロール・インドールアルデヒドを用

いたカスケード反応を検討した。



Scheme 14

また、本反応では基質であるベンズアルデヒドを過剰量用いた条件下では以下に示すような多環性化合物が生成する。本化合物の生成経路に関しては 4 節にて詳細に述べる。本反応の特徴は化合物中にアルデヒド由来の芳香環を二つ組み込めることにあるが、反応の性質的に二つの芳香環は同じ種類になる。そこで、本反応に多様性をもたせる目的で二種の異なる芳香環をもった多環性化合物を二段階で合成する方法を検討した。

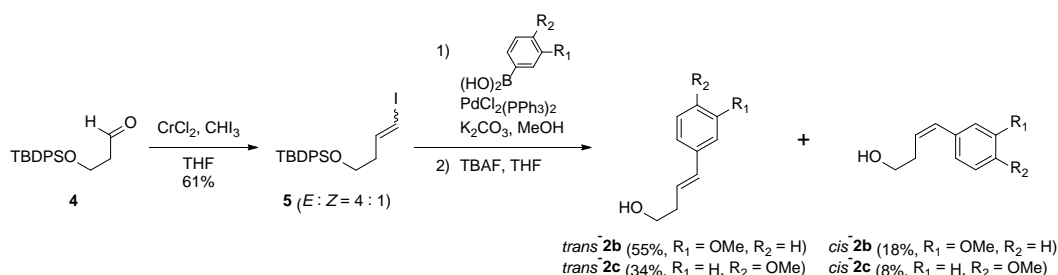


Scheme 15

## 2. ホモシンナミルアルコールの幾何配置および置換基効果に関する検討

### 2.1. 基質合成

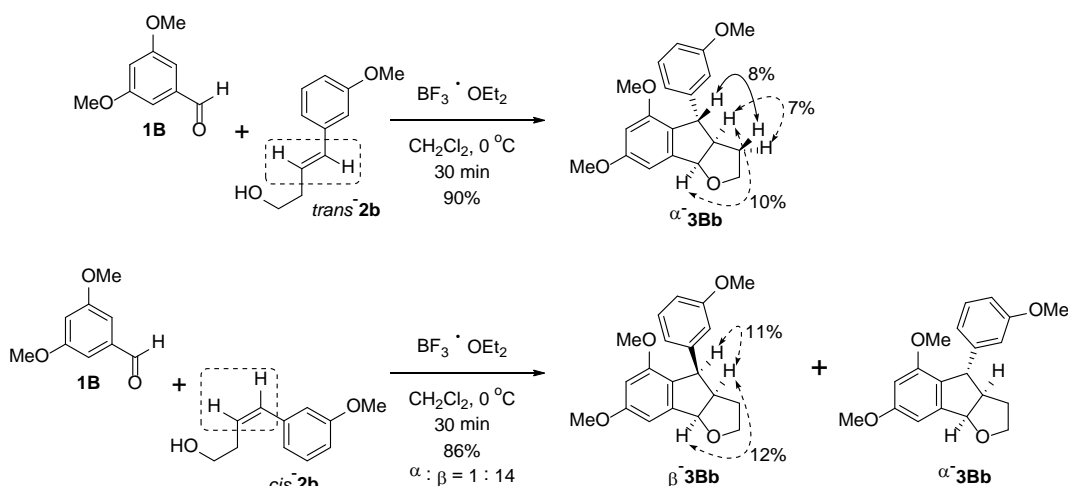
芳香環上に置換基を有するホモシンナミルアルコール **2b-c** の合成は次のようにして行った。アルデヒド **4** に高井反応を行いヨードアルケン **5** の *E/Z* 混合物を得た。この段階での *E/Z* の分離は困難であったため、混合物のままホウ酸ベンゼンとの鈴木カップリングを行った。得られたカップリング体のシリル基を除去し、ホモシンナミルアルコール **2b-c** へと変換した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、*trans*-**2b-c** と *cis*-**2b-c** をそれぞれ得た。



Scheme 16

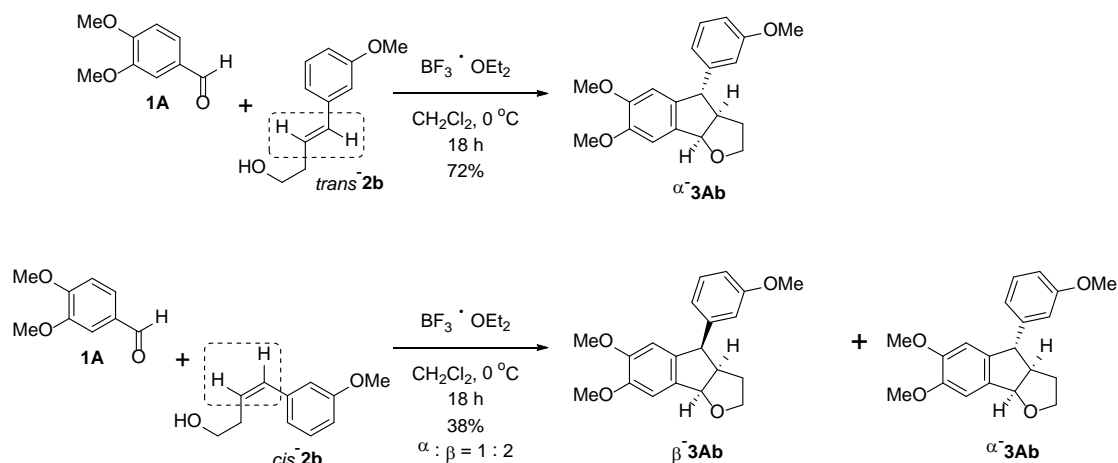
### 2.2. カスケード反応の検討

メタメトキシ体 **2b** でカスケード反応を検討した。*trans*-**2b** と 3,5-ジメトキシベンズアルデヒド **1B** をジクロロメタンに溶解し、氷冷下、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  を滴下したところ、反応はスムーズに進行し、インデノフラン  $\alpha$ -**3Bb** が生成した。同様の検討を *cis*-**2b** を用いて行ったところ、生成物の立体選択性は逆転し、インデノフラン  $\beta$ -**3Bb** を優先して与えた。また、環化体の  $\alpha, \beta$  配置に関しては Scheme 17 に示した NOE 測定の結果からそれぞれ決定した。



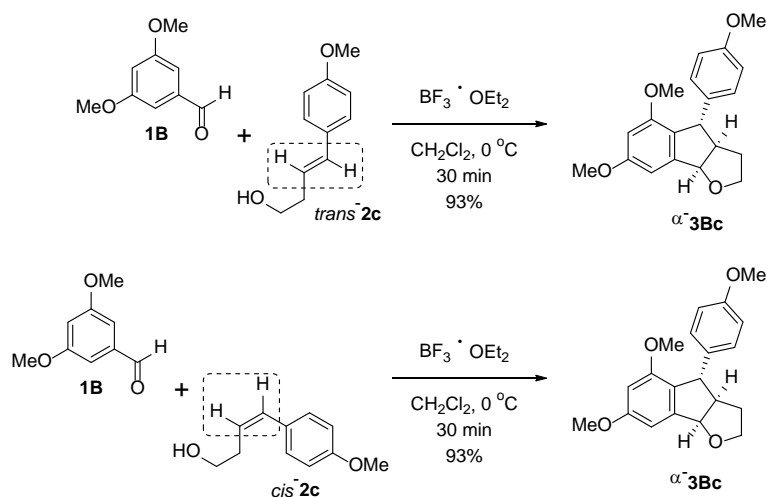
Scheme 17

また、同様の検討を **1A** で行ったところ、反応の進行は劇的に遅くなり、原料の消失に 18 時間を要した。生成物の立体配置に関しては *trans*-**2b** から  $\alpha$  配置のもののみが、*cis*-**2b** からは **1B** を用いた場合に比べ選択性は下がるものの  $\beta$  配置のものが優先して生成する結果となった。これらの結果から、本反応における生成物の立体化学は基質の幾何配置に由来することが示唆された。



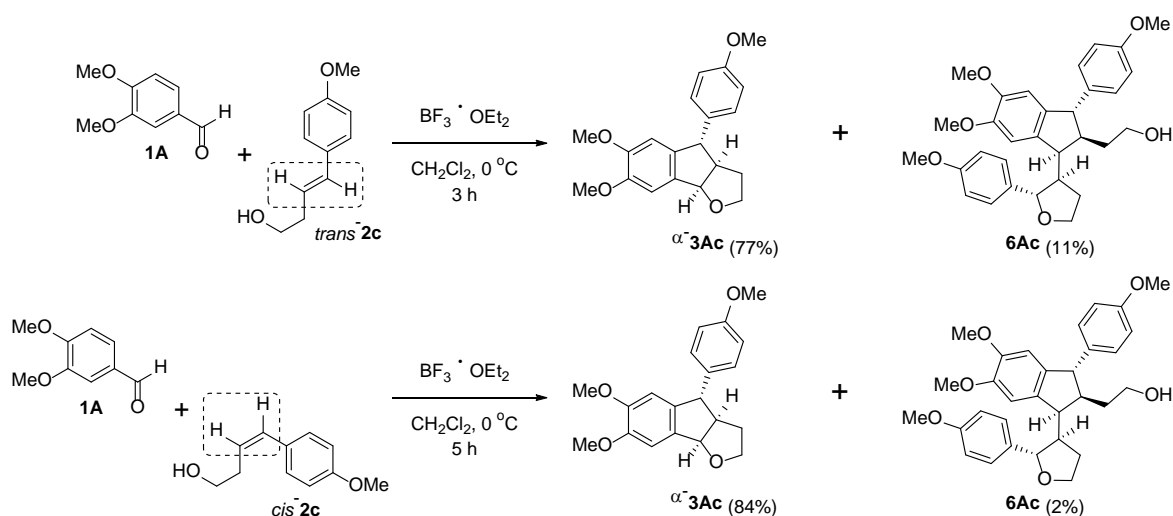
Scheme 18

続いて、パラメトキシ体 **2c** の検討結果を示す。同様にアルデヒド **1B** と *trans*-**2c** および *cis*-**2c** をそれぞれ反応させたところ、興味あることに幾何配置による立体選択性の逆転は起こらず、いずれも  $\alpha$ -**3Bc** を与える結果となった。



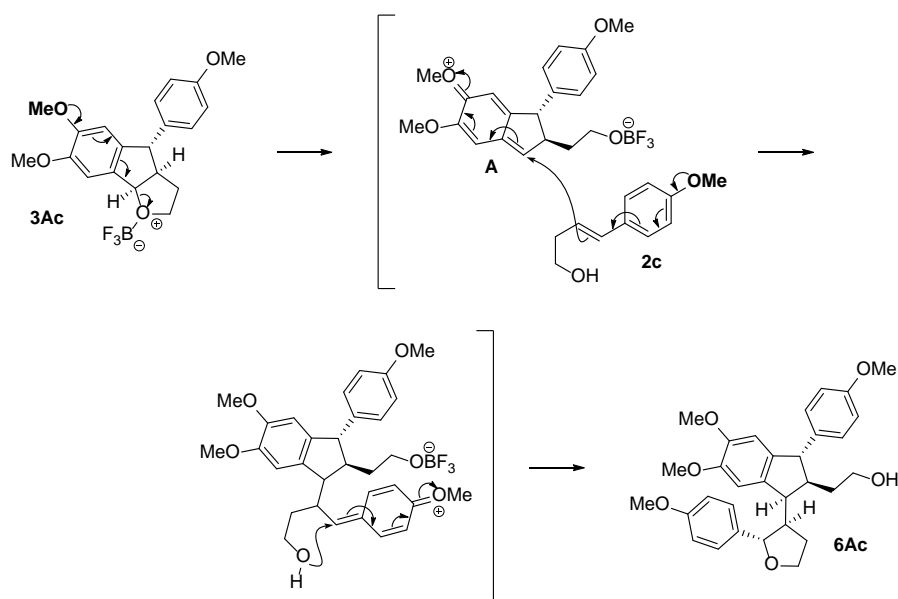
Scheme 19

また、**1A** を用いても基質の幾何配置に関係なく  $\alpha$  配置の生成物のみを与える結果は同じであったが、この場合に限ってはホモシンナミルアルコール由来の芳香環を二つつ化合物 **6Ac** を与えた。



Scheme 20

化合物 **6Ac** の生成経路は次のように考えている。まず、フラン環酸素が  $\text{BF}_3$  によって活性化することで環開裂が起こって **A** となる。この時、アルデヒド由来の芳香環上 4 位メトキシ基の電子供与が大事となる。このことに関しては 4 節で詳しく述べる。続いて、**A** に対するホモシンナミルアルコール **2c** の付加とフラン環形成が進行する。このような付加反応が起こるのは置換基のない **2a** やメタメトキシ体 **2b** に比べ、**2c** のアルケンがパラ位メトキシ基の電子供与効果によって高い反応性をもつためであると考えている。また、化合物 **6Ac** の構造および相対立体配置は X 線結晶構造解析により決定した(Figure 1)。



Scheme 21

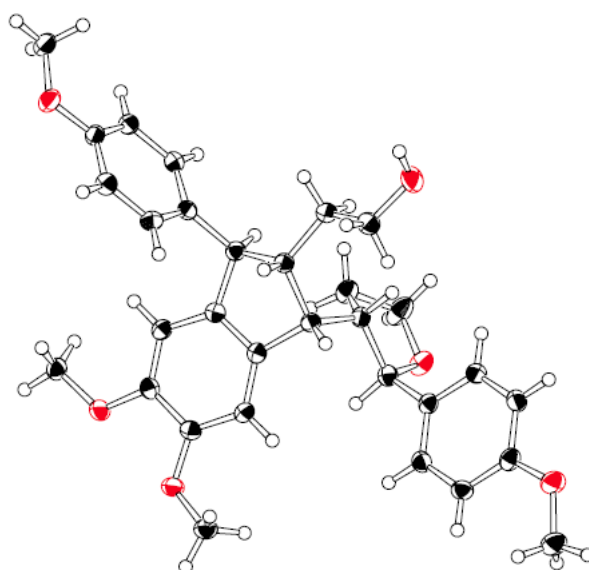
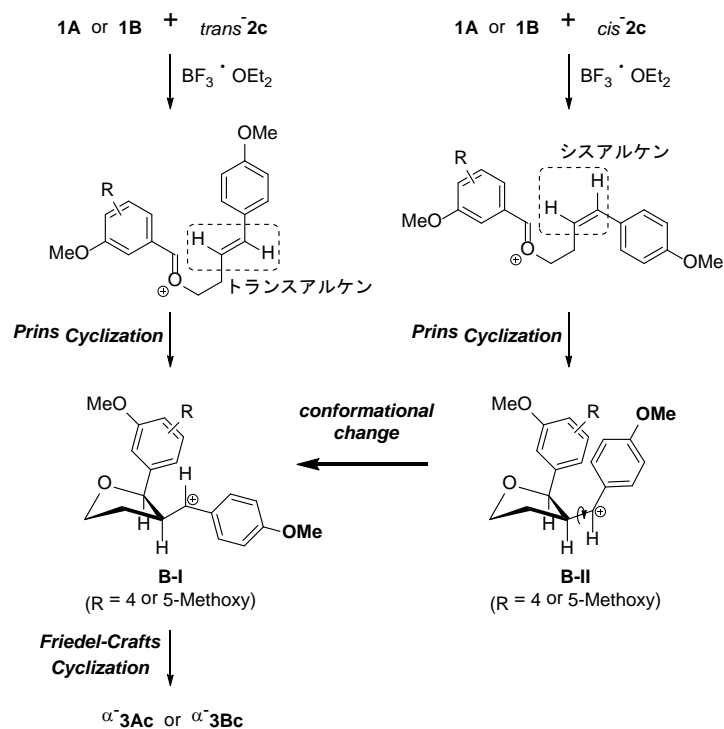


Figure 1

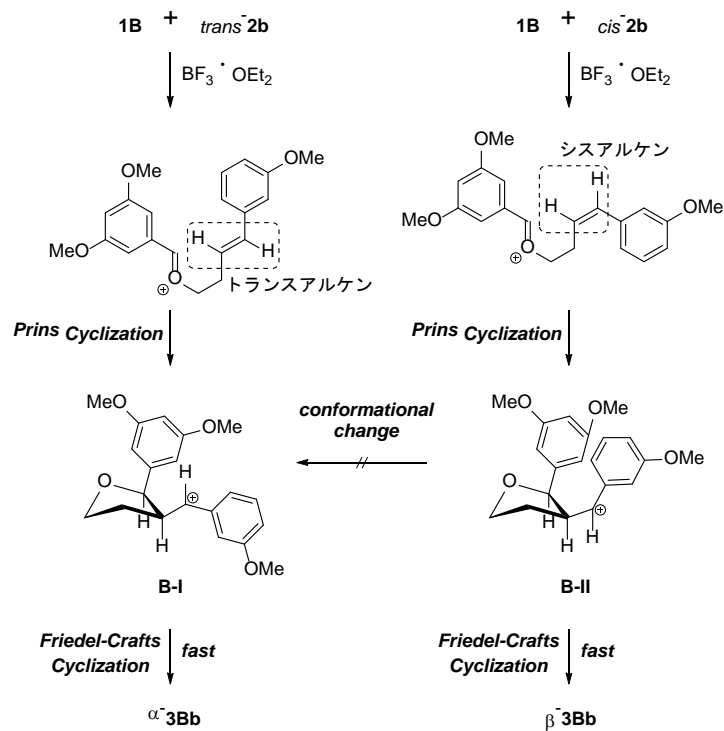
以上の結果から、ホモシンナミルアルコールの幾何異性および芳香環上置換基の効果と生成物の立体配置の関係を次のように考察した。まず、ホモシンナミルアルコール **2** の幾何配置の違いにより、Prins 環化後に生じるベンジルカチオンには **B-I** と **B-II** の二つが考えられる。この時、**2c** ではパラ位のメトキシ基の電子供与効果によってベンジルカチオンの寿命が長くなっているため、熱力学的により安定な方へと配座変換が起こり、 $\alpha$  体が優先して生成する。





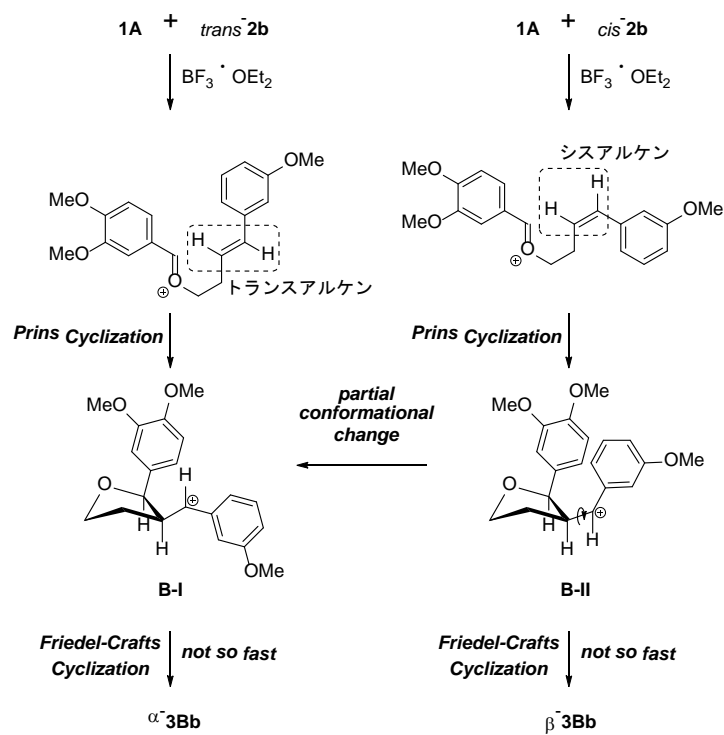
Scheme 22

一方、**2b** ではベンジルカチオンの安定性が **2c** に比べ低いために配座変換が起こる前に Friedel-Crafts 環化の進行が優先し、幾何異性に依存した生成物を与える。



Scheme 23

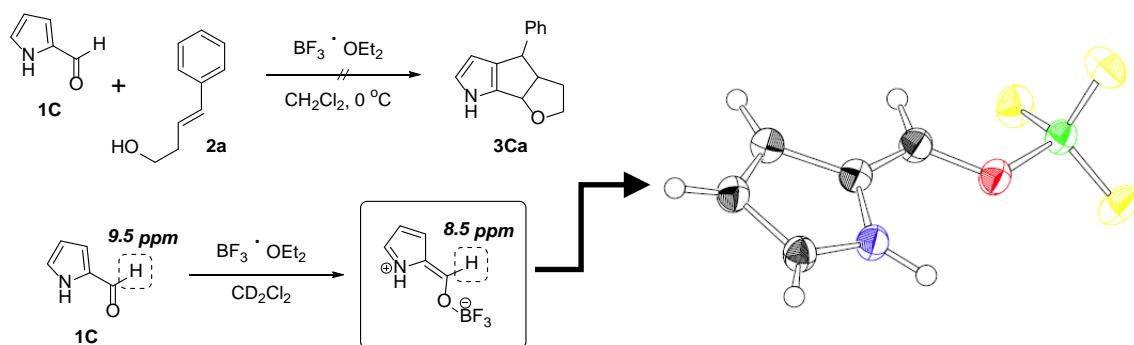
また、**1A** と **2b** では Friedel-Crafts 環化が **1B** を用いた場合に比べ遅く、一部配座変換が起こり、選択性が低下する。



Scheme 24

### 3. ピロール・インドールアルデヒドを用いたカスケード反応の検討

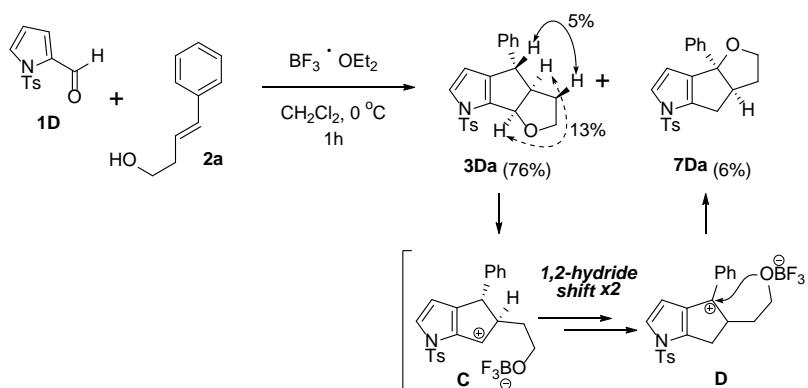
ピロール-2-アルデヒド **1C** をホモシンナミルアルコール **2a** と共にジクロロメタンに溶解し、氷冷下、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  を滴下したところ、**1C** は徐々に分解していき、**2a** のみが回収される結果となった。そこで、アルデヒド **1C** の分解過程を観察する目的で  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  中、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  を添加した状態で  $^1\text{H-NMR}$  を測定すると、興味あることに  $\text{BF}_3$  非添加時 9.5ppm に観測されていたアルデヒドのピークが 8.5ppm に高磁場シフトしているのがわかった。この現象は  $\text{BF}_3$  存在下、**1C** がエノール形態をとることを示しているものと考えた(Scheme 25)。また、 $\text{BF}_3$  を添加した状態で運良く単結晶が得られたため、X 線結晶構造解析を行ったところ、アルデヒド酸素に  $\text{BF}_3$  が配位した構造が得られた(Figure 2)。この結果からも  $\text{BF}_3$  存在下、**1C** がエノール形態をとることが支持された。



Scheme 25

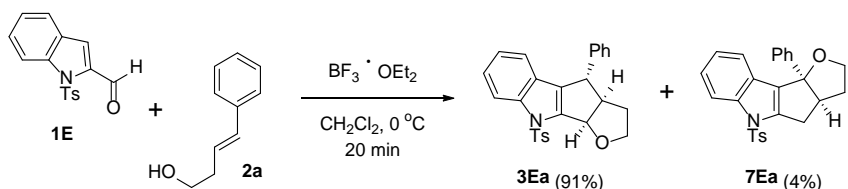
Figure 2

このエノール化はピロールが  $\pi$  電子過剰系芳香族であることに起因するものと考え、電子吸引性のある Ts 基で窒素原子を保護した **1D** でカスケード反応を検討した。その結果、反応はスムーズに進行し、ピロールとシクロペンタフランが縮環した三環性化合物 **3Da** が 76%、フラン環の縮環位置が異なる **7Da** が 6%の収率で生成した。化合物 **7Da** は **3Da** のフラン環が開裂した **C** から、二度の 1,2-ヒドリド転位を経て **D** となった後、再度フラン環形成が進行したものと考えている。また、**3Da** の相対立体配置は Scheme 26 に示した箇所に NOE 相関が確認されたことから決定した。



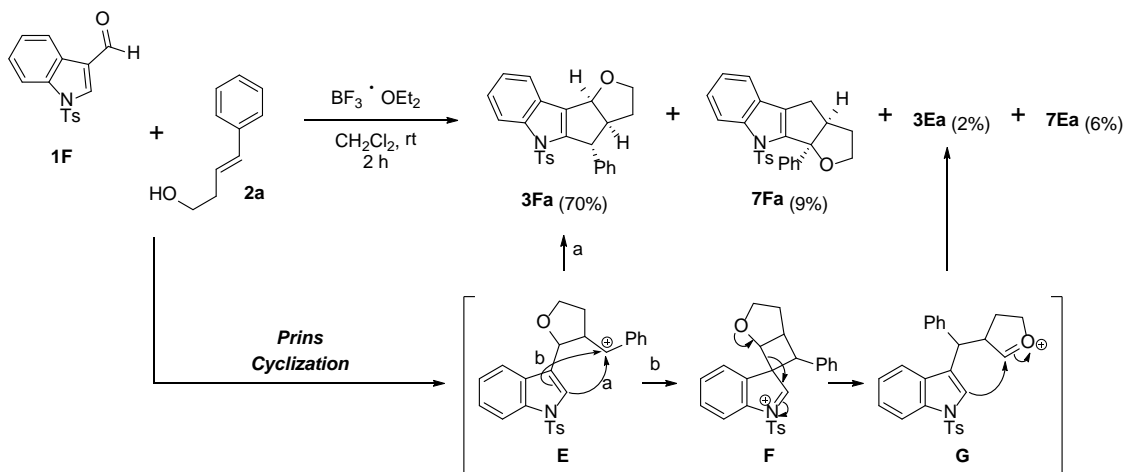
## Scheme 26

続いて、インドールアルデヒドに関してホルミル基の置換位置が異なる 5 種を用いてカスケード反応を検討した。まず、インドール 2 位置換体 **1E** のカスケード反応では三環性化合物 **3Ea** が収率 91% で生成した<sup>27)</sup>。また、ピロールアルデヒドと同様にフラン環の縮環位置が異なる **7Ea** を 4% の収率で与えた。



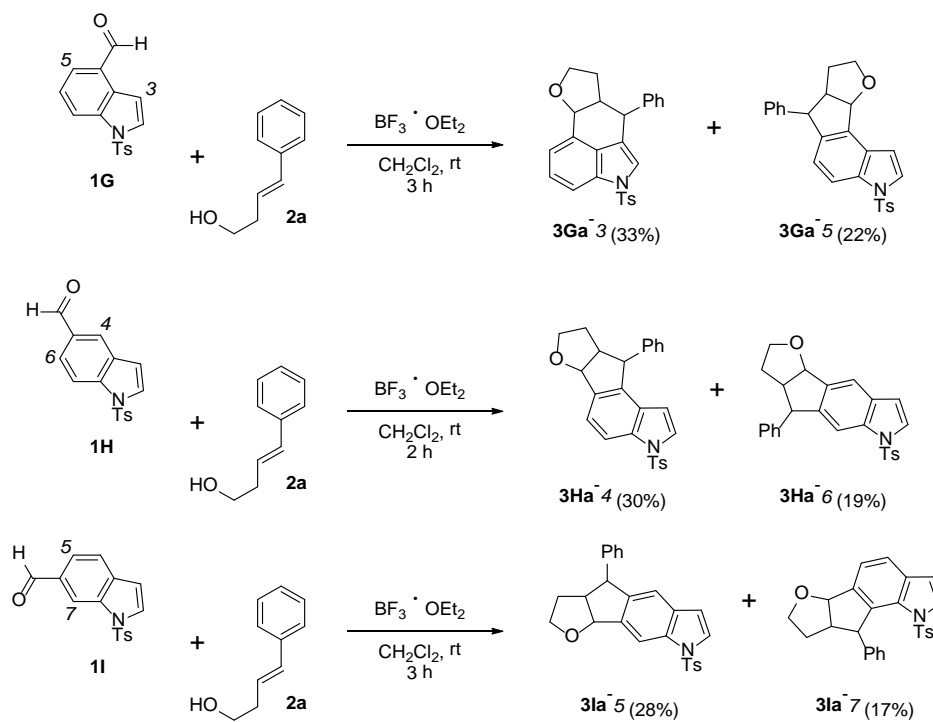
## Scheme 27

次に、インドール 3 位置換体 **1F** を用いた場合には三環性化合物 **3Fa** (70%) および **7Fa** (9%) が生成すると共に環化体 **3Ea** (2%)・**7Ea** (6%) の生成も確認された。これらの化合物の生成経路は次のように考えている。すなわち、Prins 環化後に生成するベンジルカチオン **E** に対してインドール 2 位が攻撃することで環化体 **3Fa** を与える (path a)。一方、インドール 3 位での攻撃が一部起こって **F** のようなスピロ中間体となる (path b)。続いて、**F** の環開裂によって生じるオキソニウムカチオン **G** に対してインドール 2 位が攻撃すると環化体 **3Ea** が生成する。



## Scheme 28

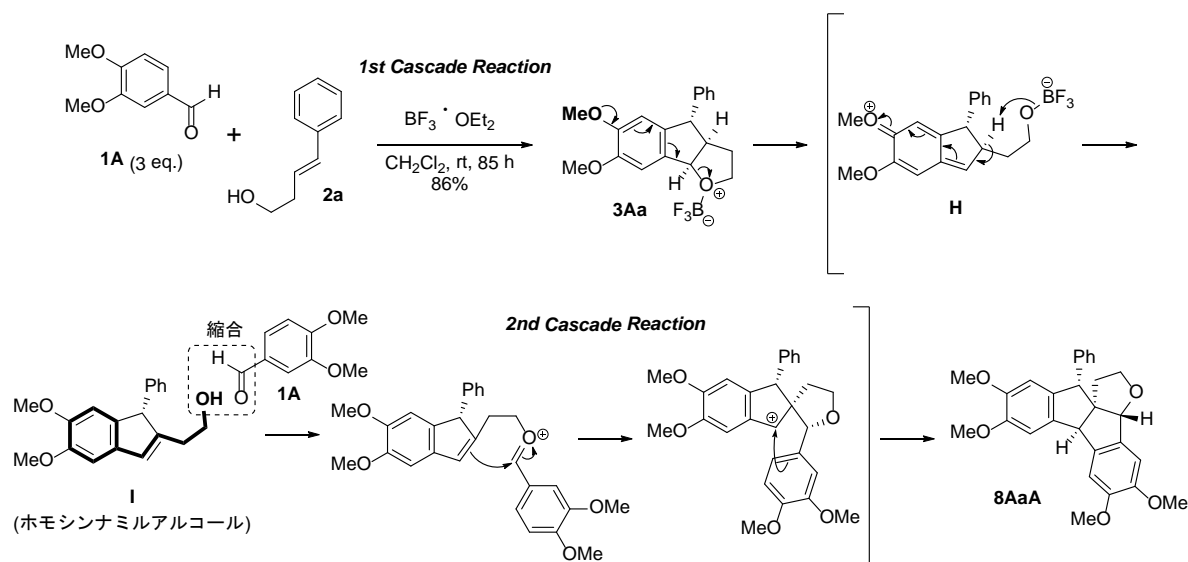
さらに、インドール 4-6 位置換体 **1G-I** を用いて検討したところ、いずれも二つの位置で Friedel-Crafts 環化が進行し、**1G** からは 3 位で反応した **3Ga-3** (33%) および 5 位で反応した **3Ga-5** (22%) が生成した。同様に **1H** からは **3Ha-4** (30%) および **3Ha-6** (19%)、**1I** からは **3Ia-5** (28%) および **3Ia-7** (17%) が生成した。



**Scheme 29**

#### 4. 多環性化合物合成法に関する検討

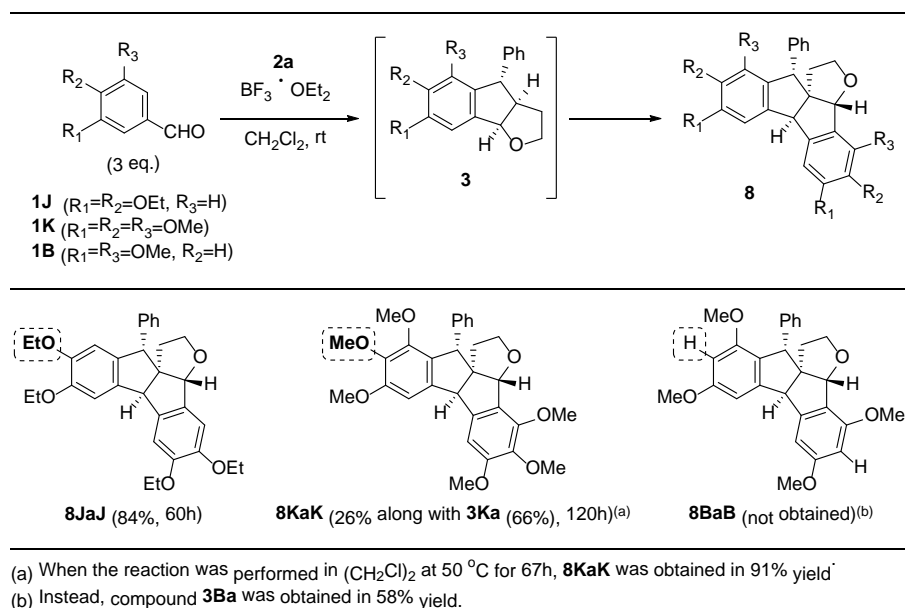
1 節で述べたように本カスケード反応ではアルデヒドを過剰量用いると多環性化合物が生成する。化合物 **8AaA** の生成経路は次のように考えられている。すなわち、カスケード反応により生成した環化体 **3Aa** のフラン環酸素が  $\text{BF}_3$  によって活性化されることで環開裂が起こって **H** となる。**H** は脱プロトン化によって **I** へと変換される。**I** はホモシンナミルアルコール構造を含んでいるため、系内に残存する **1A** と再度カスケード反応が起こるというものである。この二回目のカスケード反応の起点となるフラン環の開裂にはアルデヒド由来の芳香環上 4 位メトキシ基の電子供与が必要であるとされている。このことに関して精査する目的でベンズアルデヒドの置換様式を検討した。



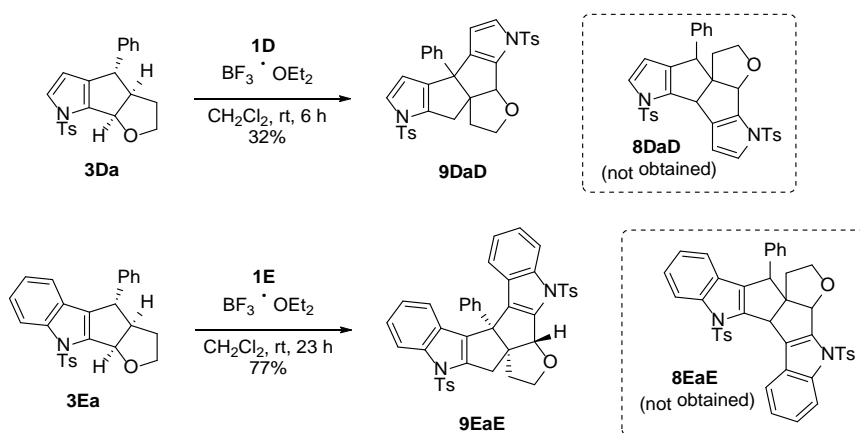
Scheme 30

検討結果を Table 1 に示す。3 当量の 3,4-ジエトキシベンズアルデヒド **1J** とホモシンナミルアルコールをジクロロメタンに溶解し、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  で滴下したところ、高収率で多環性化合物 **8JaJ** が生成した。同様の検討を 3,4,5-トリメトキシベンズアルデヒド **1K** を用いて行ったところ、反応の進行は非常に遅く、120 時間経過した段階で **8KaK** を 26% 与えるにとどまった。そこで、溶媒を 1,2-ジクロロエタン、反応温度を  $50^\circ\text{C}$  に変更したところ、反応はスムーズに進行し、高収率で **8KaK** が生成した。一方、3,5-ジメトキシベンズアルデヒド **1B** を用いた場合では多環性化合物 **8BaB** の生成は確認出来ず、三環性化合物 **3Ba** が生成するのみであった。以上の結果から、多環性化合物 **8** の生成にはアルデヒド由来の芳香環上 4 位の電子供与基が必要であることが支持された。

Table 1



続いて、ピロール・インドールアルデヒドから誘導した三環性化合物 **3Da**・**3Ea** を用いて多環性化合物の合成を検討した。環化体 **3Da** とピロールアルデヒド **1D** をジクロロメタンに溶解し、 $BF_3 \cdot OEt_2$  を滴下したところ、反応は複雑になったが、主生成物として多環性化合物 **9DaD** を与えた。興味あることに、生成物として予想していた **8DaD** はまったく得られなかった。同様の検討を **3Ea** と **1E** で行ったところ、高収率で多環性化合物 **9EaE** を与えた。この場合にも **8EaE** の生成は確認できなかった。化合物 **9EaE** の構造および相対立体配置は X 線結晶構造解析により決定した (Figure 3)。



Scheme 31

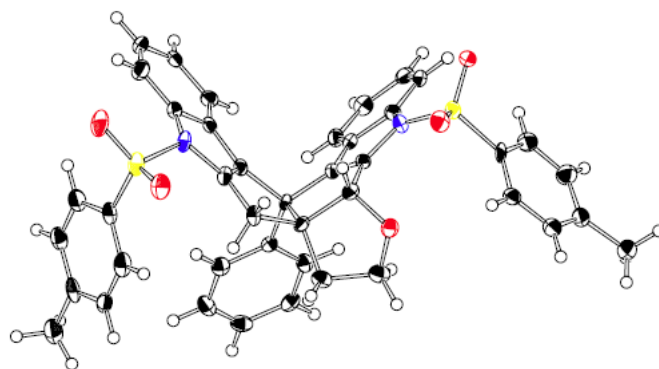
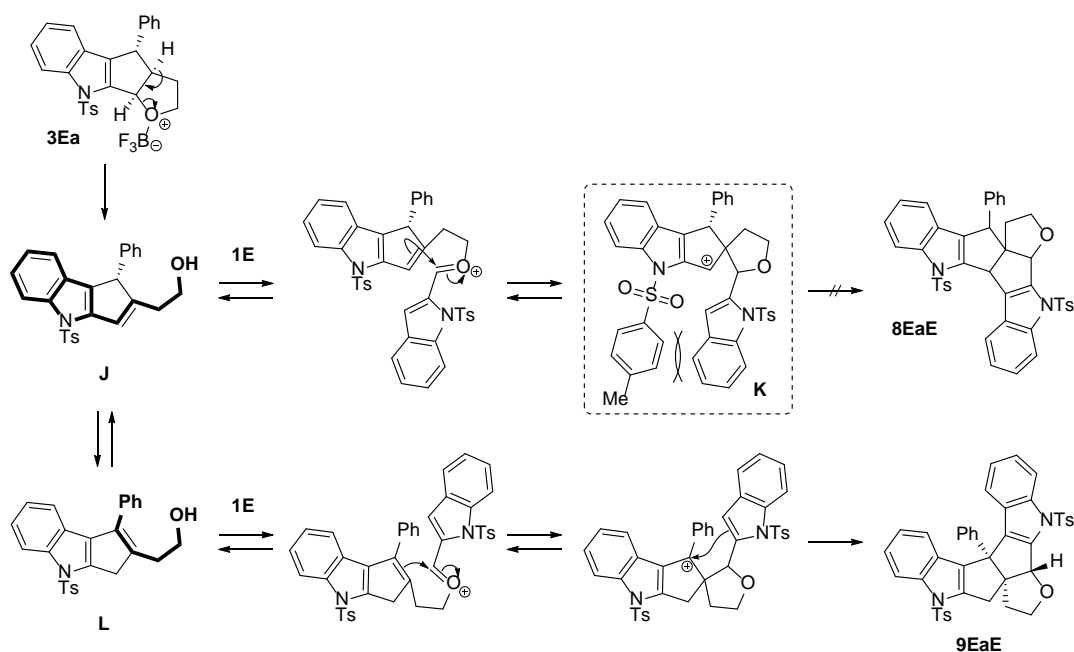


Figure 3

多環性化合物 **9EaE** の生成経路は次のように考えている。まず、**9Ea** のフラン環開裂と脱プロトン化が起こって芳香環と共役したホモアリルアルコール構造を含む **J** となる。**J** と **1E** が再度カスケード反応すれば **8EaE** となるが、**K** の Friedel-Crafts 環化は Ts 基との立体障害によって進行しない。そのため、**J** はアルケンの異性化によって **L** となり、**L** はホモシンナミルアルコール構造を含んでいるため、**1E** と再度カスケード反応が起こるといえるものである。



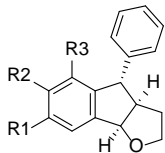
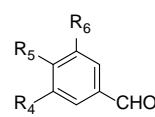
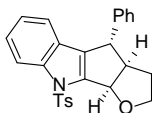
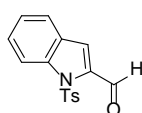
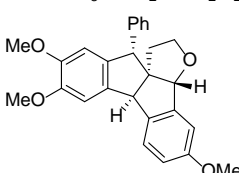
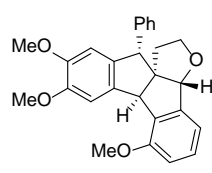
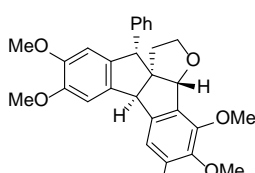
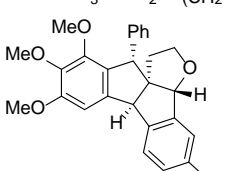
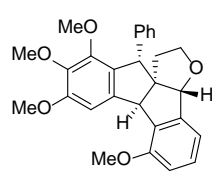
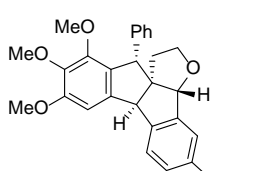
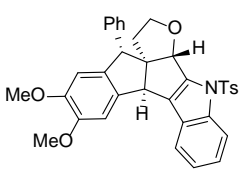
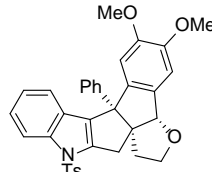
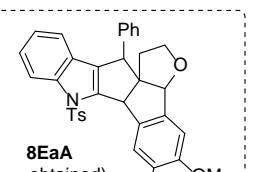
Scheme 32

次に、二種の異なる芳香環をもった多環性化合物の合成を検討した。すなわち、3,4-ジメトキシ環化体 **3Aa**、3,4,5-トリメトキシ環化体 **3Ka**、インドール環化体 **3Ea** を基質として種々のアリールアルデヒドとのカスケード反応を行った。検討結果を Table 2 に示す。3,4-ジメトキシ環化体 **3Aa** と 3-アニスアルデヒド **1L** の組み合わせでは多環性化合物 **8AaL** のパラ体を 79%、オルト体を 20%の収率で与え、3,4,5-トリメトキ



シベンズアルデヒド **1K** との組み合わせでは **8AaK** が高収率で生成した。また、3,4,5-トリメトキシ環化体 **3Ka** を用いる場合には 1,2-ジクロロエタン中、50℃で反応を行うことで、**1L** からは **8KaL** のパラ体を 66%、オルト体を 9%の収率で与え、**1A** からは **8KaA** が高収率で生成した。さらに、ヘテロアリール化合物との組み合わせでは **3Aa** とインドールアルデヒド **1E** から **8AaE** を 90%、インドール環化体 **3Ea** と **1A** から **9EaA** を 94%の収率で与えた。この場合も **8EaA** はまったく得られなかった。

Table 2

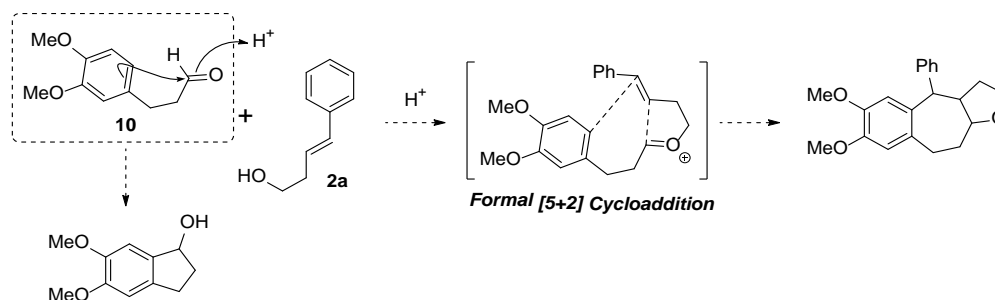
|  |  |  |            |                 |
|--|--|--|------------|-----------------|
|  <p><b>3Aa</b> (<math>R_1=R_2=\text{OMe}</math>, <math>R_3=\text{H}</math>)<br/> <b>3Ka</b> (<math>R_1=R_2=R_3=\text{OMe}</math>)</p> |  <p><b>1L</b> (<math>R_4=\text{OMe}</math>, <math>R_5=R_6=\text{H}</math>)<br/> <b>1A</b> (<math>R_4=R_5=\text{OMe}</math>, <math>R_6=\text{H}</math>)<br/> <b>1K</b> (<math>R_4=R_5=R_6=\text{OMe}</math>)</p> | +  | Conditions | → <b>8 or 9</b> |
|  <p><b>3Ea</b></p>  |  <p><b>1E</b></p>   |  |            |                 |
| Condition : $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ at rt   |  |  |            |                 |
|  <p><b>8AaL-p</b> (79%, 94 h)</p>   |  <p><b>8AaL-o</b> (20%, 94 h)</p>   |  <p><b>8AaK</b> (98%, 94 h)</p>        |            |                 |
| Condition : $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_2$ at 50 °C  |  |  |            |                 |
|  <p><b>8KaL-p</b> (66%, 89 h)</p>   |  <p><b>8KaL-o</b> (9%, 89 h)</p>  |  <p><b>8KaA</b> (76%, 89 h)</p>        |            |                 |
| Condition : $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ at rt   |  |  |            |                 |
|  <p><b>8AaE</b> (90%, 15 h)</p>   |  <p><b>9EaA</b> (94%, 13 h)</p>   |  <p><b>8EaA</b><br/>(not obtained)</p> |            |                 |

## 二章 7員環形成を伴ったカスケード環化反応

### 1. 研究背景

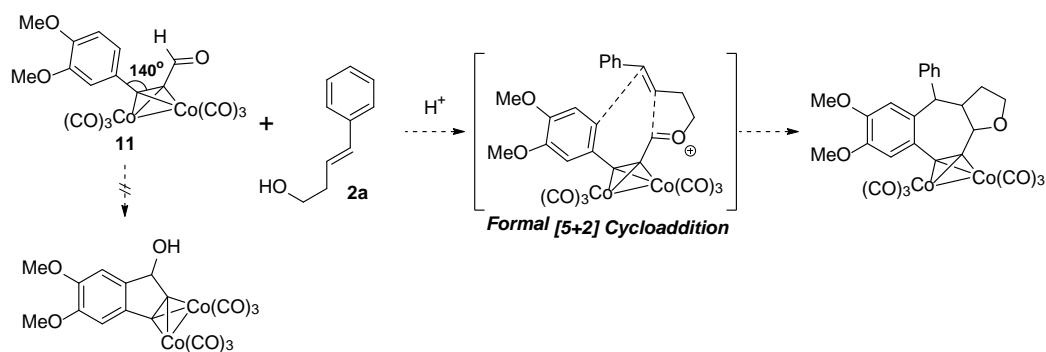
一般に 7,8 員環などの中員環形成はエントロピー的な要因により、5,6 員環形成に比べ、はるかに困難である。一方で顕著な生理活性を有する天然物の中には、中員環を含む多環性構造を母核とするものが存在する。そのため、そうした骨格を容易に構築できる手法の開発は重要課題の一つである。

著者は一章で述べた 5 員環選択的 Prins 反応を起点としたカスケード反応を中員環合成法へと応用できないかと考えた。すなわち、ベンズアルデヒドから 2 炭素増炭したフェニルプロパナール **10** を用いればホモシンナミルアルコール **2a** との形式的な[5+2]型の分子内付加環化反応によって 7 員環を含む三環性化合物が生成するという計画である。しかしながら、このような[5+2]型の付加環化反応では、しばしば 5 炭素ユニットの分子内反応との競合が問題となる<sup>28-29</sup>。



Scheme 33

著者は、この問題に対する解決策としてアセチレンコバルト錯体の利用を考えた<sup>30-31</sup>。アセチレンコバルト錯体はアセチレン化合物とオクタカルボニルジコバルトを混合することで容易に合成可能で、アルキン類の保護基として用いる他、Nicholas 反応<sup>32</sup>、Pauson-Khand 反応<sup>33</sup>の基質として広く利用されている。本錯体はシスオレフィンと類似した折れ曲がり構造をとっており、約 140 度と大きな結合角を持っている<sup>34</sup>。すなわち、アセチレンコバルト錯体を有するアルデヒド **11** を 5 炭素ユニットとして用いれば、その結合角の大きさから分子内反応による 5 員環形成は不利になるものと期待した。

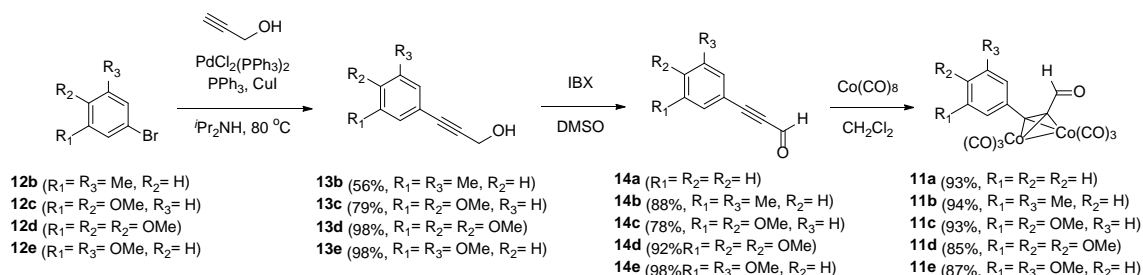


Scheme 34

## 2. 形式的な[5+2]型の分子内付加環化反応の検討

### 2.1. 基質合成

アセチレンコバルト錯体を有するアルデヒド **11** の合成は次のようにして行った。様々な置換様式のプロモベンゼン **12b-e** とプロパルギルアルコールの菌頭カップリングにより **13b-e** を得た後、IBX 酸化によりアルデヒド **14b-e** とした。合成品 **14b-e** および市販品 **14a** を  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  と反応させることでアセチレンコバルト錯体を有するアルデヒド **11a-e** を得た。



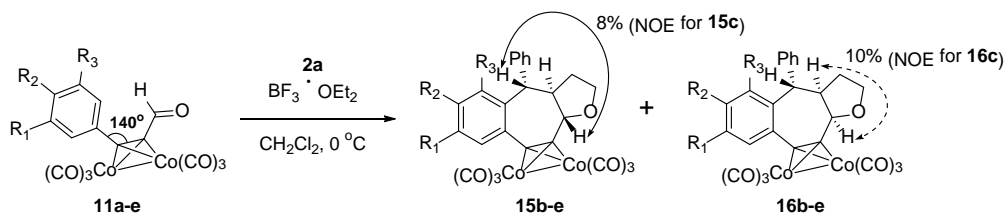
Scheme 35

### 2.2. カスケード反応の検討

置換基をもたない **11a** (1 eq.) と **2a** (1.2 eq.) を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  に溶解し、氷冷下、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (3 eq.) を滴下したところ、複雑な混合物を与えた(Entry 1)。次に、3,5 ジメチル体 **11b** を用いて同条件で 3 時間反応させたところ、縮環部がトランス配置の環化体 **15b** とシス配置の **16b** を収率 39%、生成比 30 : 1 の混合物として与えた(Entry 2)。さらに、同反応を室温にて行くと、環化体 **15-16b** を 62% の収率で与え、生成比は 7 : 1 となった(Entry 3)。続いて、3,4 ジメトキシ体 **11c** では氷冷下、反応はスムーズに進行し、1.5 時間で環化体 **15-16c** が収率 92% (**15c** : **16c** = 3 : 1) で生成した(Entry 4)。また、室温では反応は 30 分で完結し、収率 92%、生成比は 4 : 1 となった(Entry 5)。さらに、3,4,5-トリメトキシ体 **11d**、3,5-ジメトキシ体 **11e** においても反応はスムーズに進行し、環化体 **15-16d** (97%, 7 : 1)、**15-16e** (97%, 4 : 1) を与えた(Entry 6-7)。生成した 2 種の立体異性体はシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって分離可能で

あり、単離した **15** および **16** の相対立体配置は、それぞれ Table 4 に示した箇所に NOE 相関が観測されたことから決定した。

Table 3

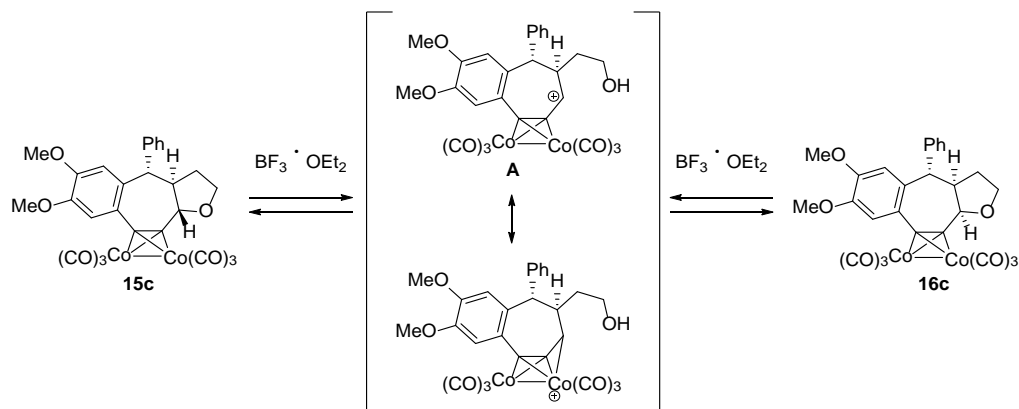


| Entry | Substrate                              | Temp. | Time (h) | 15 + 16 (%)     | 15 : 16 |
|-------|--|-------|----------|-----------------|---------|
| 1     | <b>11a</b> ( $R_1=R_2=R_3=H$ )         | 0 °C  |          | complex mixture |         |
| 2     | <b>11b</b> ( $R_1=R_3=Me$ , $R_2=H$ )  | 0 °C  | 3        | 39*             | 30 : 1  |
| 3     | <b>11b</b> ( $R_1=R_3=Me$ , $R_2=H$ )  | rt    | 3        | 62**            | 7 : 1   |
| 4     | <b>11c</b> ( $R_1=R_2=OMe$ , $R_3=H$ ) | 0 °C  | 1.5      | 92              | 3 : 1   |
| 5     | <b>11c</b> ( $R_1=R_2=OMe$ , $R_3=H$ ) | rt    | 0.5      | 92              | 4 : 1   |
| 6     | <b>11d</b> ( $R_1=R_2=R_3=OMe$ )       | 0 °C  | 1        | 97              | 7 : 1   |
| 7     | <b>11e</b> ( $R_1=R_3=OMe$ , $R_2=H$ ) | 0 °C  | 0.5      | 97              | 4 : 1   |

\* Substrate was recovered in 30% yield.

\*\* Substrate was recovered in 10% yield.

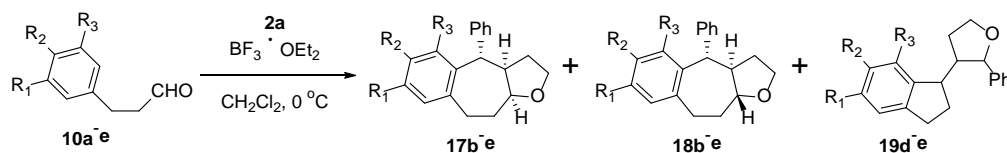
また、生成物の立体選択性に関して精査する目的で次のような実験を行った。すなわち、3,4 ジメトキシ体 **11c** のカスケード反応を開始 3 分で停止させたところ、この段階での環化体生成比は **15c** : **16c** = 5 : 1 であった。氷冷下で 1.5 時間反応させた際の環化体生成比が **15c** : **16c** = 3 : 1 (Table 3, Entry 4)であることから、生成したトランス体の一部がシス体へと異性化していることが示唆された。実際に単離した **15c** を室温にて再度酸処理すると、3 時間反応させた段階でトランス体 **15c** とシス体 **16c** の比率は約 2.5 : 1 となる。一方、**16c** においても徐々に異性化が進行し、12 時間ほどで同様の比率となる。異性化の経路についてはフラン環の開裂により生じるカチオン中間体 **A** を経由するものと考えている<sup>35)</sup>。すなわち、中間体 **A** は隣接するコバルト錯体の共役効果<sup>36)</sup>により安定化されるため、フラン環の開裂が起きやすくなっている。



Scheme 36

一方、対応するフェニルプロパナール **10a-e** を基質としてカスケード反応を検討したところ、3,5-ジメチル体 **10b** および 3,4-ジメトキシ体 **10c** からは高収率で 7 員環を含む三環性化合物 **17b-c** (*cis*-fused), **18b-c** (*trans*-fused) が生成したものの (Entry 2-3)、3,4,5-トリメトキシ体 **10d** や 3,5-ジメトキシ体 **10c** のように芳香環の反応性が比較的高いものからは、基質の分子内反応が進行した化合物 **19d-e** が生成した (Entry 4-5)。化合物 **19d-e** は二種の立体異性体の混合物として得られたが、その立体配置はまだ決定できていない。また、化合物 **17-18** の立体化学の決定法については後述する。

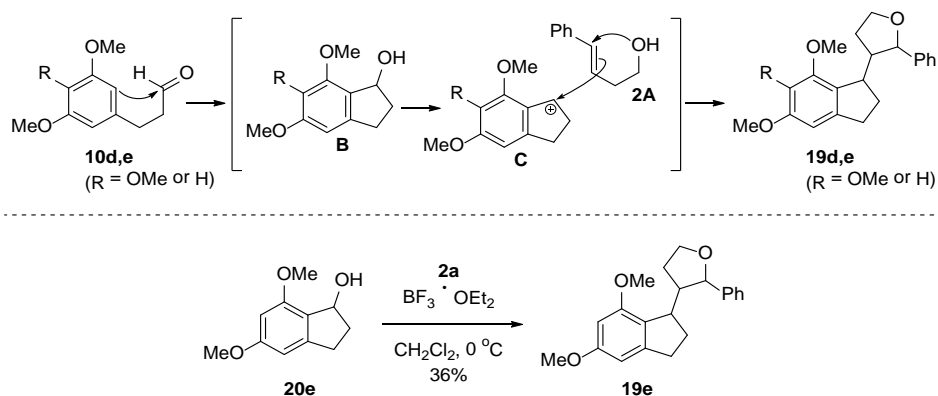
Table 4



| Entry | Substrate                           | Time   | Product (yield, ratio in mixture)                        |
|-------|-------------------------------------|--------|--|
| 1     | <b>10a</b> ( $R_1=R_2=R_3=H$ )      |        | complex mixture  |
| 2     | <b>10b</b> ( $R_1=R_3=Me, R_2=H$ )  | 1 h    | <b>17b</b> (62%), <b>18b</b> (26%)                       |
| 3     | <b>10c</b> ( $R_1=R_2=OMe, R_3=H$ ) | 30 min | <b>17c + 18c</b> (91%, 2.3 : 1)                          |
| 4     | <b>10d</b> ( $R_1=R_2=R_3=OMe$ )    | 15 min | <b>17d + 18d</b> (64%, 2.6 : 1) <b>19d</b> (20%, 2 : 1)* |
| 5     | <b>10e</b> ( $R_1=R_3=OMe, R_2=H$ ) | 15 min | <b>17e + 18e</b> (16%, 3.3 : 1) <b>19e</b> (44%, 1 : 1)* |

\* Ratios in parentheses indicate them of the two stereo isomers.

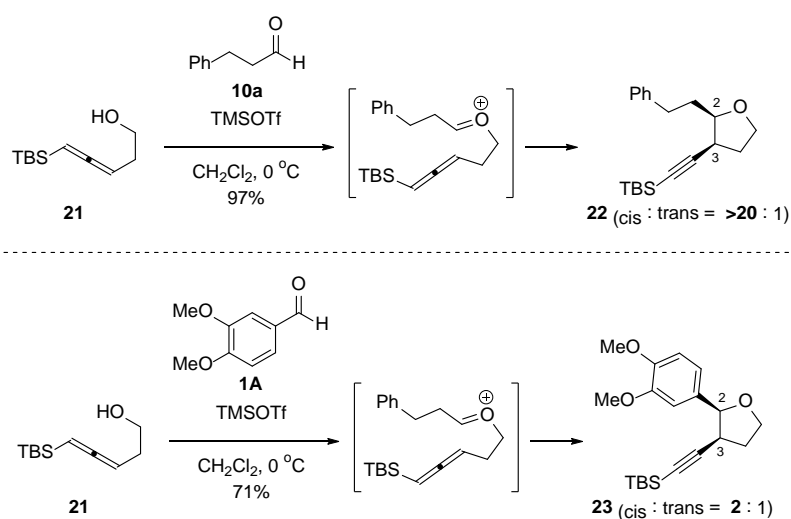
化合物 **19** の生成経路は次のように考えている。すなわち、フェニルプロパナール **10** の分子内 Friedel-Crafts 環化により、インダノール **B** が生成する。**B** は脱ヒドロキシ化により、ベンジルカチオン **C** となった後、アルケンの付加とフラン環形成が進行し、化合物 **19** となるというものである。さらに、別途合成したインダノール **20e** と **2a** を混合し、環化反応と同じ条件に付すと **19e** が生成することが分かった。この実験結果からも以下に示した反応経路が支持される。



Scheme 37

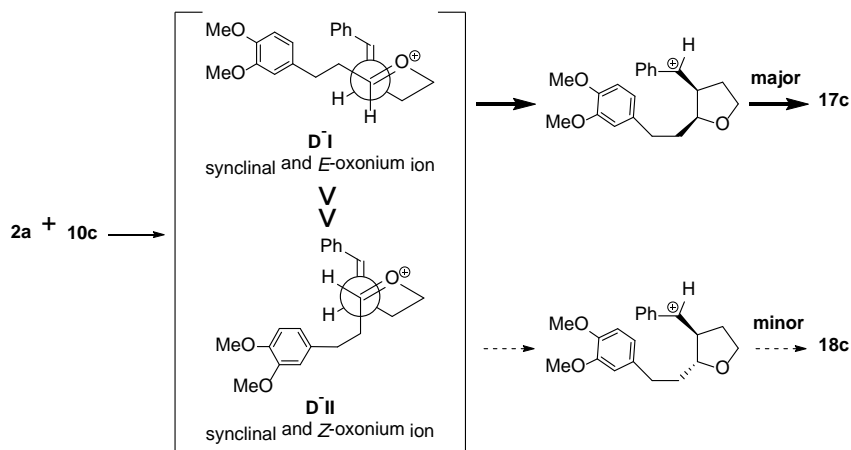
### 2.3. 生成物の立体化学に関する考察

フェニルプロパナール **10** とホモシンナミルアルコール **2a** を基質としたカスケード反応では、いずれも縮環部がシス配置の環化体 **17** を優先して与えており、基質 **11** を用いた場合とは生成物の縮環部における立体選択性が逆転していた。生成物の縮環部における立体配置は **Prins** 環化時の立体選択性に由来するものである。そこで、本反応と同様に二置換のホモアリルアルコールを用いた **Prins** 環化反応に関して調査したところ、一般にシス環化が優先する傾向にあることがわかった<sup>23-24)</sup>。大船らはアレニルシラン **21** と様々なアルデヒドとの **Prins** 環化反応により 2-3 位がシス配置のヒドロフランが優先して生成することを報告している<sup>37)</sup>。この立体選択性はシンクリナル遷移状態モデルで説明できると述べられている。すなわち、アレニルとオキソニウムカチオンがシンクリナルの関係となる立体配座で **Prins** 環化が進行するというものである。この時、オキソニウムカチオンは熱力学的に、より安定な *E* 型<sup>38)</sup>をとる。



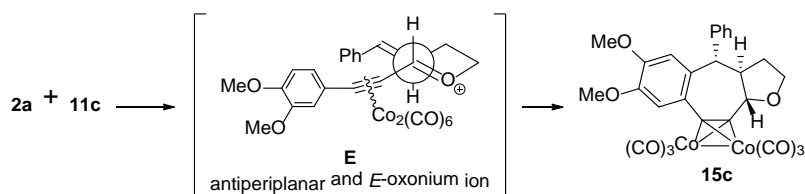
Scheme 38

フェニルプロパナール **10** とホモシンナミルアルコール **2a** のカスケード反応をシノクリナル遷移状態モデルに当てはめると、Prins 環化時の遷移状態は **D-I** と **D-II** の二つが考えられる。反応は安定な *E* 型オキソニウムカチオン **D-I** を通る経路で進行し、シス体 **17** が主生成物となる。



Scheme 39

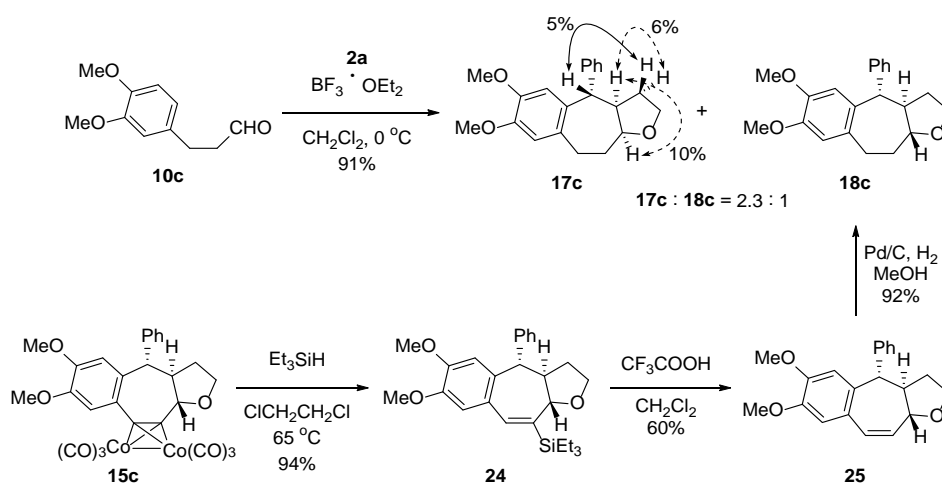
一方、3,4 ジメトキシベンゼンのような電子供与性の置換基をもつアルデヒドを用いた場合には、一部でアレンとオキソニウムカチオンがアンチペリプラナーの関係となる立体配座で Prins 環化が進行し、シス体とトランス体の混合物を与えることが述べられている (Scheme 38)<sup>37)</sup>。アセチレンコバルト錯体は電子供与性の置換基であることから、基質 **11** のカスケード反応はアンチペリプラナー遷移状態モデルに当てはめることができる。すなわち、Prins 環化は遷移状態 **E** を通る経路で進行し、トランス環化体 **15** が主生成物となる。



Scheme 40

ここで、環化体 **17-18** の立体化学の決定法について説明する。主異性体である環化体 **17c** に関しては NOE 測定により、Scheme 41 に示すような相関が観測されたことから縮環部がシス配置であると決定した。また、既に立体配置の分かっている環化体 **15c** のアセチレンコバルト錯体を Et<sub>3</sub>SiH により還元的に除去しビニルシランへと変換後<sup>39)</sup>、シリル基の除去、接触水素化によるアルケンの還元を行ったところ、**15c** から誘導した化合物と **18c** の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルは良い一致を示すことがわかった。

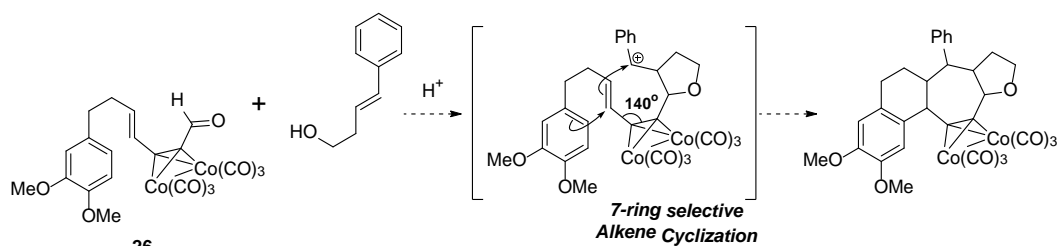
この実験結果から、環化体 **18c** は **15c** と同一の立体配置であると決定した。



Scheme 41

### 3. 7員環選択的オレフィン環化を伴ったカスケード反応の検討

より多環性の化合物合成を目指して次のようなカスケード反応を計画した。すなわち、中央部にアセチレンコバルト錯体と隣接したアルケンを組み込んだアルデヒド **26** を用いれば、5員環選択的 Prins 反応を起点として 7員環選択的オレフィン環化と Friedel-Crafts 環化が連続的に進行するというものである。第二の環化におけるアルケンの反応位置に関してはアセチレンコバルト錯体の結合角の大きさから、6員環形成は不利になるものと考えた。

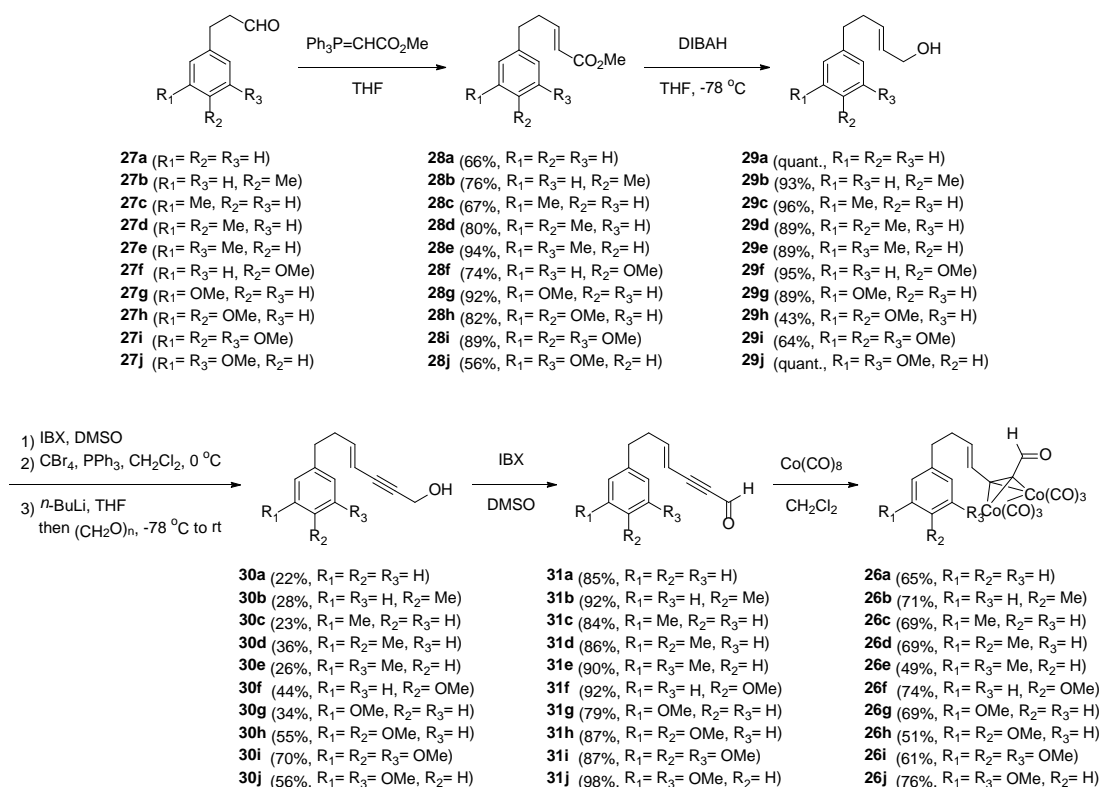


Scheme 42

#### 3.1. 基質合成

アルデヒド **26** の合成は次のようにして行った。様々な置換様式の芳香環をもつアルデヒド **27a-j** を Wittig 反応により不飽和エステル **28a-j** へと変換した後、DIBAH還元によりアリルアルコール **29a-j** とした。得られた **29a-j** を IBX 酸化、Corey-Fuchs アルキン合成の条件に付し、3 工程でエンイン **30a-j** を合成した後、IBX 酸化によりアルデヒド **31a-j** とし、Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>と反応させることでアセチレンコバルト錯体を有するアルデヒド **26a-j** を得た。



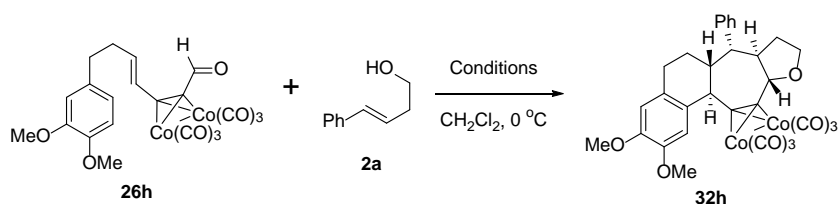


Scheme 43

### 3.2. カスケード反応の検討

まず、反応条件の最適化を行った。3,4-ジメトキシ体 **26h** (1.3 eq.) とホモシンナミルアルコール **2a** (1 eq.) をジクロロメタンに溶解し、氷冷下、各種ルイス酸を滴下したところ、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (3 eq.) を用いた場合には反応の進行が遅く、3 時間で多環性フラン **32h** を 37% の収率で与え、残りは原料回収となった (Entry 1)。一方、 $\text{TMSOTf}$  (3 eq.) を用いると、反応は非常に速く 20 分で完結したものの、分解も同時に起こり、環化体 **32h** の収率は中程度に留まった (Entry 3)。興味あることに、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (3 eq.) と  $\text{TMSOTf}$  (3 eq.) を混合<sup>40)</sup>したものを用いると、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  のみの場合に比べ反応の進行が速く、 $\text{TMSOTf}$  のみの場合に比べて収率が向上した (Entry 5)。比較として、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  および  $\text{TMSOTf}$  を 6 当量用いた条件でカスケード反応を行なったが、いずれも 3 当量用いたものと同じような結果となった (Entry 2,4)。以上の結果から、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  と  $\text{TMSOTf}$  を混合した場合には別のルイス酸が活性種として働いていることが示唆された。そこで、ルイス酸の混合に関して文献調査を行ったところ、これらを混合した場合に  $\text{BF}_2\text{OTf} \cdot \text{OEt}_2$  が生成することが報告されていた<sup>41-42)</sup>。これが活性種としてどのように優れているのか現在のところ分かっていないが、混合ルイス酸を用いる Entry 5 を本カスケード反応の最適条件とした。

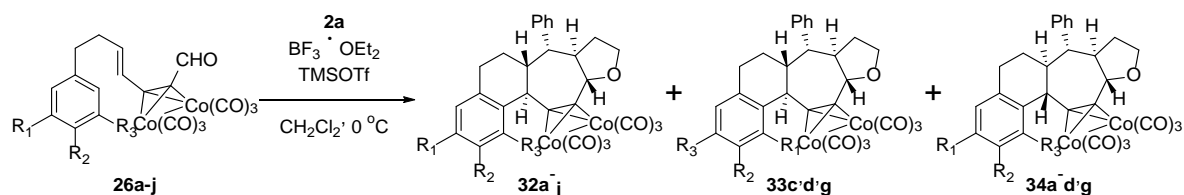
Table 5



| Entry | Lewis Acid (eq.)                                    | Time   | Yield (%) |
|-------|---|--------|-----------|
| 1     | BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub> (3)              | 3 h    | 37        |
| 2     | BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub> (6)              | 3 h    | 36        |
| 3     | TMSOTf (3)  | 20 min | 51        |
| 4     | TMSOTf (6)  | 20 min | 49        |
| 5     | BF <sub>3</sub> · OEt <sub>2</sub> (3) + TMSOTf (3) | 1 h    | 70        |

続いて、芳香環上の置換様式が異なるアルデヒド **26a-j** を用いてカスケード反応を検討した。芳香環上に置換基のないアルデヒド **26a** からは多環性フラン **32a** が 41%、その立体異性体 **34a** が 8% の収率で生成した。その他のアルデヒド **26b-j** を用いたところ、いずれも良好な収率で多環性フラン **32b-j** を主生成物として与えた。また、**26c,d,g** からは位置異性体 **33c,d,g** が少量生成した。

Table 6

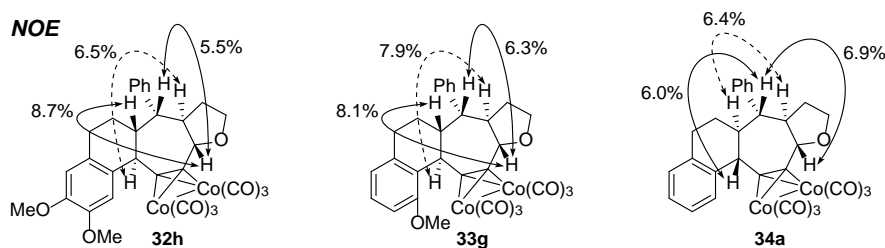


| Entry | Substrate  | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | Products (Yield, Ratio in mixture)                     |
|-------|------------|----------------|----------------|----------------|--|
| 1     | <b>26a</b> | H              | H              | H              | <b>32a</b> (41%) <b>34a</b> (8%)                       |
| 2     | <b>26b</b> | H              | Me             | H              | <b>32b</b> (57%) <b>34b</b> (9%)                       |
| 3     | <b>26c</b> | Me             | H              | H              | <b>32c</b> + <b>33c</b> (61%, 5 : 1) <b>34c</b> (12%)* |
| 4     | <b>26d</b> | Me             | Me             | H              | <b>32d</b> + <b>33d</b> (51%, 7 : 1) <b>34d</b> (8%)   |
| 5     | <b>26e</b> | Me             | H              | Me             | <b>32e</b> (56%)**                                     |
| 6     | <b>26f</b> | H              | OMe            | H              | <b>32f</b> (67%)                                       |
| 7     | <b>26g</b> | OMe            | H              | H              | <b>32g</b> (47%) <b>33g</b> (6%) <b>34g</b> (6%)       |
| 8     | <b>26h</b> | OMe            | OMe            | H              | <b>32h</b> (70%)                                       |
| 9     | <b>26i</b> | OMe            | OMe            | OMe            | <b>32i</b> (46%)                                       |
| 10    | <b>26j</b> | OMe            | H              | OMe            | <b>32j</b> (40%)                                       |

\* The product includes some minor isomer. The ratio is ca. 2 : 1.

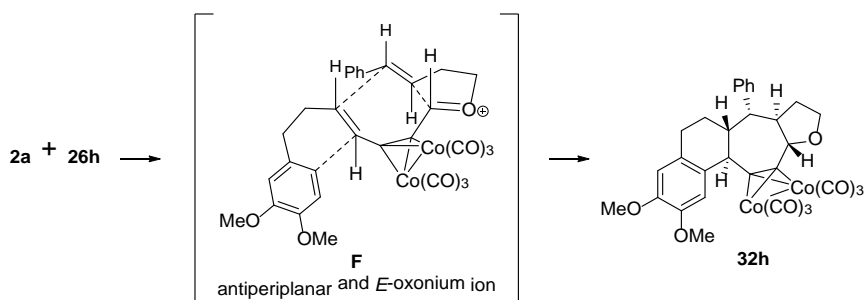
\*\* The product includes a trace amount of unidentified compound.

化合物 **32-34** の相対立体配置は、それぞれ Scheme 44 に示した箇所に NOE 相関が確認されたことから決定した。



**Scheme 44**

アルデヒド **26** のカスケード環化における生成物の立体化学に関しては次のように考えている。すなわち、2 節 3 項で述べたようにアセチレンコバルト錯体の影響からオキシニウムカチオンとアルケンはアンチペリプラナー配座をとり、中央部のアルケンが **F** のような向きとなる遷移状態から協奏的にカスケード環化が起こるというものである。



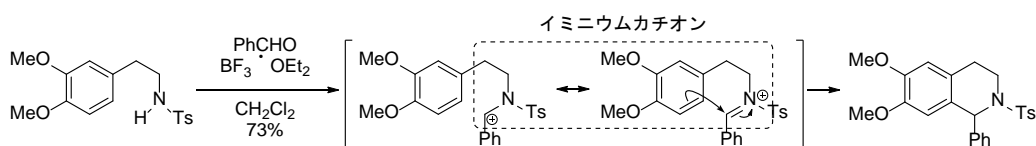
**Scheme 45**

### 三章 中員環アミン形成を伴ったカスケード環化反応

#### 1. 研究背景

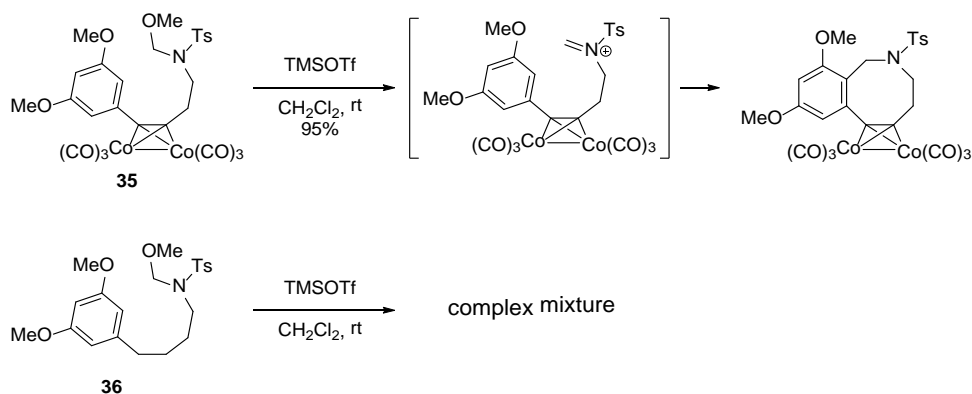
環状アミン化合物を合成する方法の一つとして Pictet-Spengler 反応が古くから知られている。この反応はイミニウムカチオンを経由する Friedel-Crafts タイプの環化反応であり、テトラヒドロイソキノリンを基本骨格とする医薬品や天然物合成に利用されてきた<sup>43)</sup>。また、中員環アミン合成に応用した例も少数報告されている。しかし、その多くが低収率であることから中員環構築にはあまり適していない。

##### Pictet-Spengler Reaction



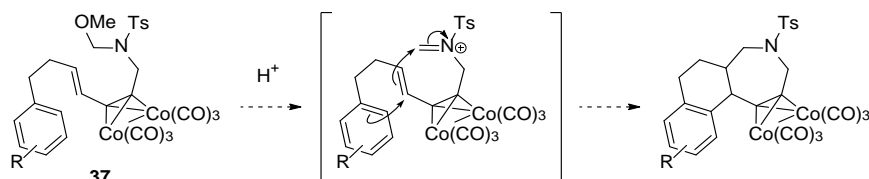
Scheme 46

これに対して当研究室ではアセチレンジコバルト錯体を利用した Pictet-Spengler 型の環化反応により、8 員環アミンを高収率で合成することに成功している<sup>44)</sup>。すなわち、アセチレンジコバルト錯体を有する基質 **35** を TMSOTf で処理すると、8 員環化合物を高収率で与えるのに対して基質 **36** を用いた場合には複雑な混合物を与えている。



Scheme 47

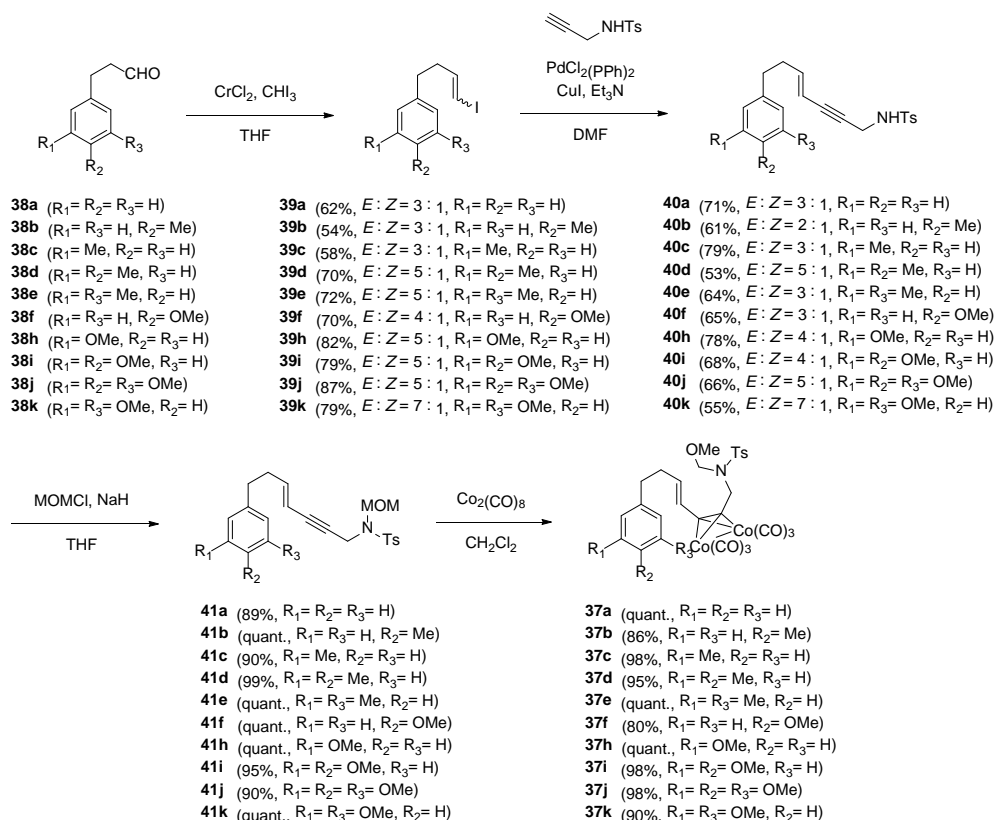
以上のような知見から著者はアセチレンジコバルト錯体を有するスルホンアミド **37** を基質としたカスケード反応を計画した。すなわち、イミニウムカチオンの発生を起点としてアルケンの中員環形成と Friedel-Crafts 環化が連続的に進行し、中員環アミンを含む三環性化合物が生成するというものである。



Scheme 48

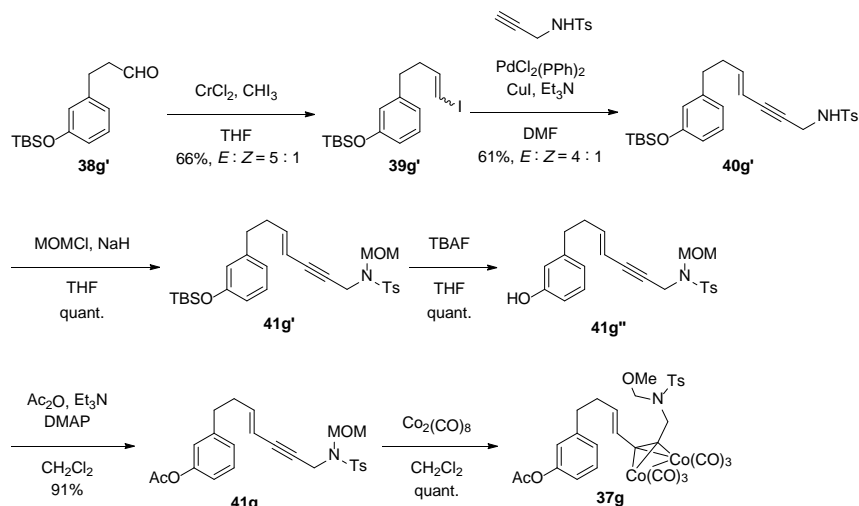
## 2. カスケード環化反応の基質合成

スルホンアミド **37** の合成は次のようにして行った。様々な置換様式のアリールプロパナール **38a-k** に高井反応を行いヨードアルケン **39a-k** の *E/Z* 混合物を得た。この段階での *E/Z* の分離は困難であったため、混合物のままプロパルギルトシルアミドとの菌頭カップリングに付しエンイン **40a-m** を得た。ここで高井反応由来の *E/Z* 混合物から *E* 体を分離した。得られた(*E*)-**40a-m** をメトキシメチル化し **41a-m** とした後、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  と反応させ基質 **37a-m** を得た。



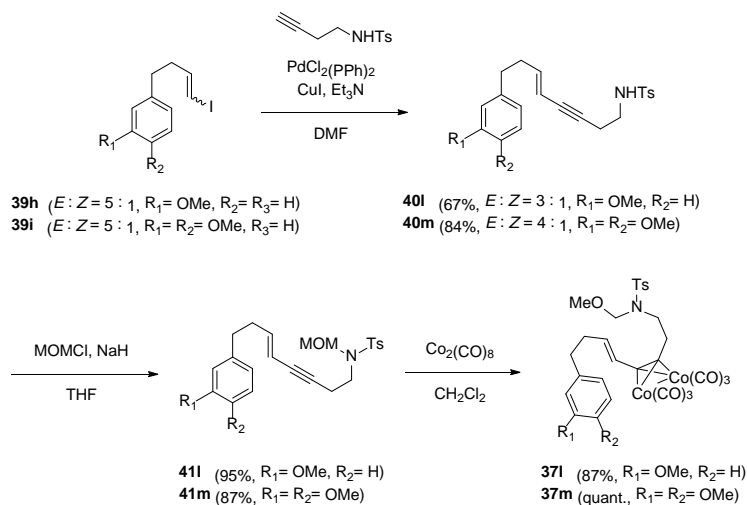
Scheme 49

続いて、TBSO 基が置換した **38g'** を上記と同様の手法によりメトキシメチル体 **41g'** まで導いた。これの TBS 基を除去、Ac 化によりアセトキシ体 **41g** とした後、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  と反応させ基質 **37g** を合成した。



Scheme 50

次に、ヨードアルケン **39h,i** の *EZ* 混合物をブチニルトシルアミドとの菌頭カップリングに付しエンイン **40l,m** の *EZ* 混合物を得た。混合物から *E* 体を分離し、メトキシメチル化した後、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  と反応させ基質 **37l,m** を得た。



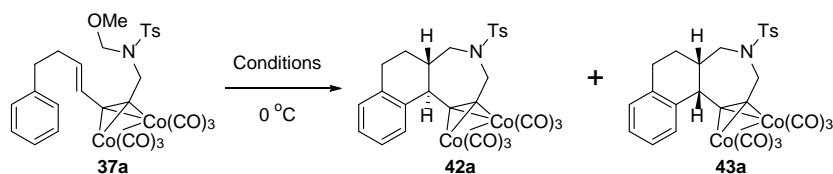
Scheme 51

### 3. カスケード環化反応の最適条件探索

芳香環上に置換基を持たない基質 **37a** を用いて反応条件の最適化を行った。まず、溶媒を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  とし、氷冷下、様々な酸を滴下した。その結果、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{AlMe}_3$  では反応は進行せず原料回収のみであった(Entry 1-2)。 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{TiCl}_4$  を用いると反応は進行し、縮環部がトランス配置の三環性化合物 **42a** をほぼ単一の異性体として与えた。しかしながら、いずれの場合も **42a** の収率は低く、この他に多数の構造不明物を与える結果となった(Entry 3-4)。次に、 $\text{TMSOTf}$ 、 $\text{TfOH}$  を用いたところ、高収率で三環性化合物を与えたが、わずかながらシス体 **43a** の生成が認められた(Entry 5-6)。続い

て、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  で検討したところ、2 当量用いることで反応はスムーズに進行し、高収率かつ高立体選択的にトランス体 **42a** を与えた(Entry 7-8)。そこで、酸を  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  とし、様々な溶媒を検討した。その結果、いずれも高収率で三環性化合物が生成し、 $\text{CH}_3\text{CN}$  以外は高いトランス選択性を示した(Entry 9-14)。中でも  $\text{CHCl}_3$  は生成物の立体選択性・収率共に優れていたが、反応の進行に 13 当量もの  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  が必要であったことから、Entry 8 を最適条件とした。

Table 7



| Entry | Acids                                 | Solvents                 | 42a + 43a (%)      | 42a : 43a |
|-------|---------------------------------------|--------------------------|--------------------|-----------|
| 1     | $\text{InCl}_3$ (1)                   | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | recovered SM (90%) |           |
| 2     | $\text{AlMe}_3$ (1)                   | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | recovered SM (95%) |           |
| 3     | $\text{AlCl}_3$ (2)                   | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 18                 | >50 : 1   |
| 4     | $\text{TiCl}_4$ (1)                   | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 35                 | >50 : 1   |
| 5     | $\text{TfOH}$ (1)                     | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 87                 | 16 : 1    |
| 6     | $\text{TMSOTf}$ (2)                   | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 92                 | 22 : 1    |
| 7     | $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (1)  | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 36*                | >50 : 1   |
| 8     | $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (2)  | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 92                 | >50 : 1   |
| 9     | $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (13) | $\text{CHCl}_3$          | 94                 | >50 : 1   |
| 10    | $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (2)  | $\text{CCl}_4$           | 82                 | >50 : 1   |
| 11    | $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (2)  | DCE                      | 90                 | >50 : 1   |
| 12    | $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (2)  | hexane                   | 81                 | >50 : 1   |
| 13    | $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (2)  | toluene                  | 91                 | >50 : 1   |
| 14    | $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (4)  | $\text{CH}_3\text{CN}$   | 95                 | 8 : 1     |

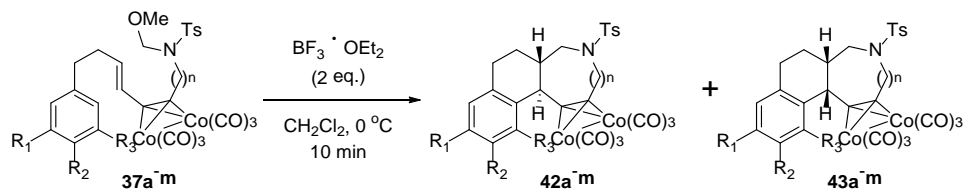
\* SM was recovered in 46% yield.

#### 4. 芳香環の置換様式によるカスケード環化反応への影響

様々な置換様式の芳香環を有する基質 **37b-m** を用いて、置換基が本カスケード反応に与える影響を精査した。4-メチル体 **37b** でカスケード反応を行ったところ、トランス縮環体 **42b** ( $\text{dr} = 20 : 1$ ) を主生成物として与えた(Entry 2)。また、3 位にメチル基をもつ **37c,d** ではシス環化の割合が大幅に増えた(Entry 3-4)。驚くべきことに、3 位にメトキシ基をもつ **37h,i** では生成物の立体選択性が逆転し、シス縮環体 **43h** ( $\text{dr} = 4 : 1$ )、**43i** ( $\text{dr} = 6 : 1$ ) を主生成物として与えた(entry 8-9)。さらに、3,4,5-トリメトキシ体 **37j** では生成物の立体選択性が  $\text{cis} : \text{trans} = 12 : 1$  となり、シス選択性が飛躍的に向上した(Entry 10)。一方、4-メトキシ体 **37f** や 3-アセトキシ体 **37g** ではトランス縮環体 **42f,g** が優先して生成した(Entry 6-7)。意外な結果となったのは 3,5-ジメトキシ体 **37k** で、三環性化合物の生成は確認できず複雑な混合物を与えた(Entry 11)。このことに関しては 11 節で詳しく述べる。また、基質 **37l,m** のカスケード反応もス

ムーズに進行し、8 員環アミンを含む三環性化合物 **43l,m** を主生成物として与えた (Entry 12-13)。

Table 8



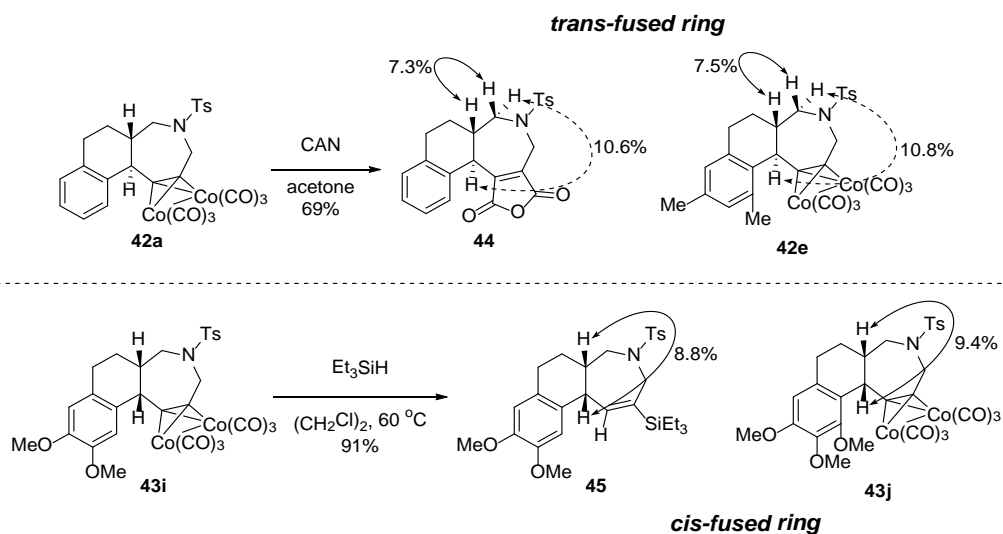
| Entry | Substrate  | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> | n | 42 + 43 (%)     | 42 : 43 |
|-------|------------|----------------|----------------|----------------|---|-----------------|---------|
| 1     | <b>37a</b> | H              | H              | H              | 1 | 92              | >50 : 1 |
| 2     | <b>37b</b> | H              | Me             | H              | 1 | 94              | 20 : 1  |
| 3     | <b>37c</b> | Me             | H              | H              | 1 | 99              | 5 : 1   |
| 4     | <b>37d</b> | Me             | Me             | H              | 1 | 90              | 2 : 1   |
| 5     | <b>37e</b> | Me             | H              | Me             | 1 | 91              | 16 : 1  |
| 6     | <b>37f</b> | H              | OMe            | H              | 1 | 94              | 28 : 1  |
| 7     | <b>37g</b> | OAc            | H              | H              | 1 | 75              | 11 : 1  |
| 8     | <b>37h</b> | OMe            | H              | H              | 1 | 70              | 1 : 4   |
| 9     | <b>37i</b> | OMe            | OMe            | H              | 1 | 84              | 1 : 6   |
| 10    | <b>37j</b> | OMe            | OMe            | OMe            | 1 | 86              | 1 : 12  |
| 11    | <b>37k</b> | OMe            | H              | OMe            | 1 | complex mixture |         |
| 12    | <b>37l</b> | OMe            | H              | H              | 2 | 68              | 1 : 5   |
| 13    | <b>37m</b> | OMe            | OMe            | H              | 2 | 84              | 1 : 3   |

\* This reaction was carried out by using 3.5 equiv. of  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$



## 5. 生成物における立体化学の決定

環化体 **42** および **43** の立体化学は次のようにして決定した。環化体 **42a** は谷野らの方法に従い、酸無水物 **44** へ変換した<sup>30)</sup>。化合物 **44** は Scheme 52 に示した 2 箇所 NOE 相関が確認されたことから、縮環部はトランス配置であると決定した。環化体 **43i** は  $\text{Et}_3\text{SiH}$  により還元的にコバルト錯体を除去し、ビニルシラン **45** へと導いた<sup>39)</sup>。化合物 **45** は核間プロトン同士の NOE 相関が観測されたことから、縮環部がシス配置であると決定した。また、環化体 **42e, 43j** の立体化学も NOE 測定により決定した。



Scheme 52

また、環化体 **42a** の  $^1\text{H-NMR}$  を注意深く解析してみると、興味あることにトランス縮環体 **42a** の芳香環上 5 位のプロトンが通常よりも大きく低磁場シフトしていることがわかった。一方、シス縮環体 **43i** の芳香環上 5 位プロトンのシフト値は通常領域であり、トランス体とシス体では芳香環上 5 位プロトンのシフト値に顕著な差が現れることがわかった(Figure 4)。この低磁場シフトはアセチレンコバルト錯体の配位子であるカルボニル基の環電流に芳香環上 5 位プロトンが巻き込まれることで起きるものと考えている。

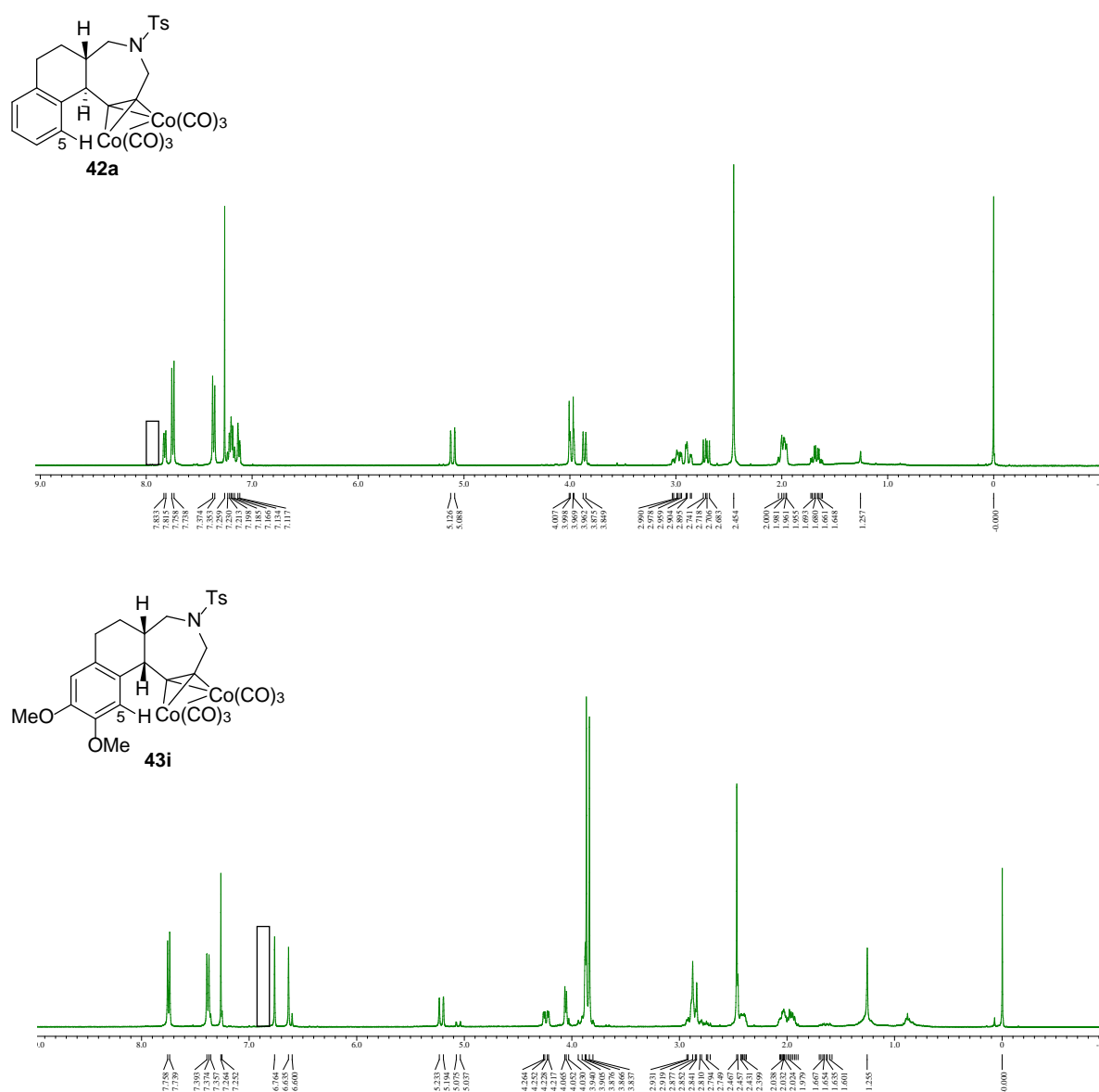


Figure 4

上記の解析結果から、その他の環化体は芳香環上 5 位プロトンのシフト値から立体化学を決定した。一例として、3,4-ジメチル体(**42d** : **43d** = 2 : 1)の  $^1\text{H}$ -NMR を示す。芳香環上 5 位プロトンのメジャーピークがマイナーピークに比べ、大きく低磁場シフトしていることから、主生成物はトランス体であると決定した(Figure 5)。

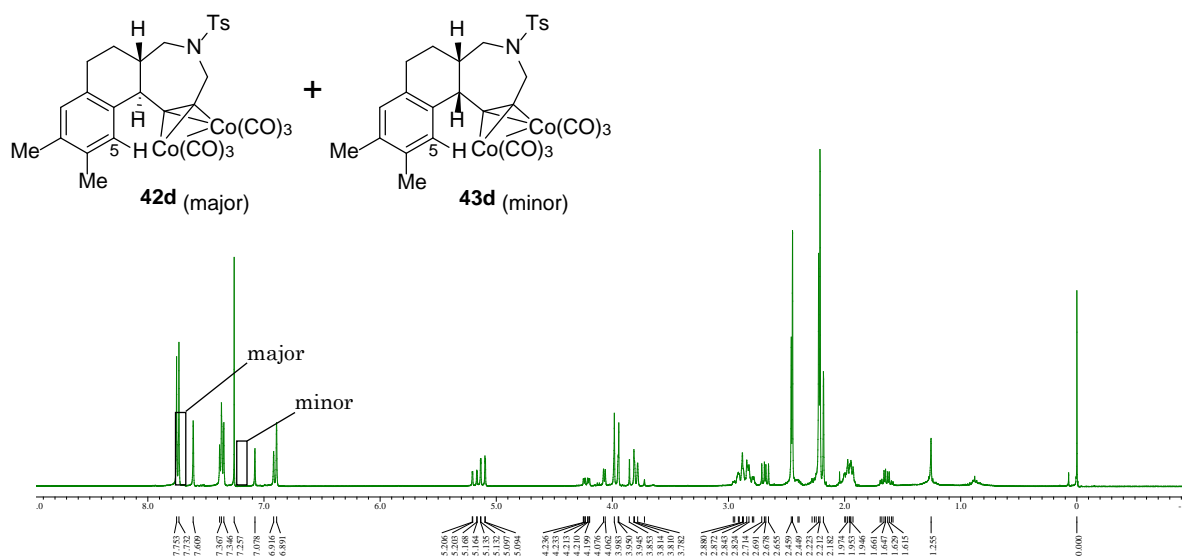
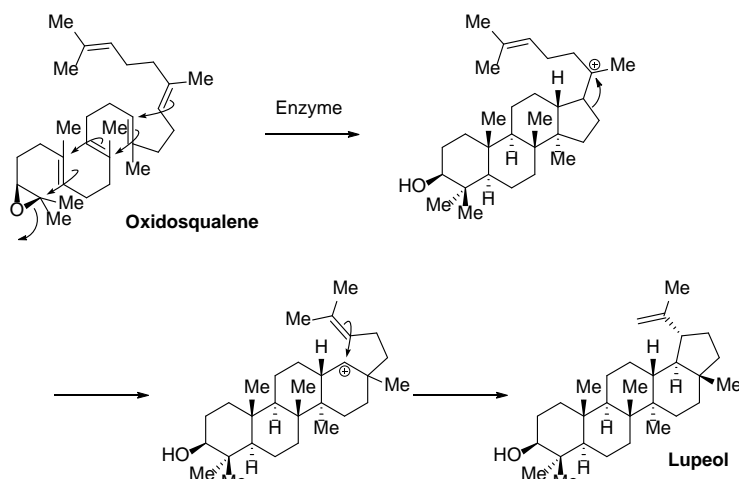


Figure 5

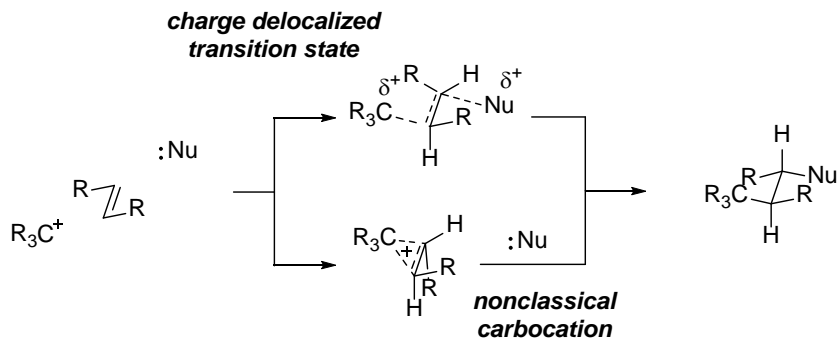
## 6. 報告されているカスケード環化反応の立体化学

自然界に広く存在するステロイドや環状テルペン類は鎖状イソプレノイドから一段階で生合成されることが知られている。例えば、ルペオールの生合成ではオキシドスクアレンの連続的なオレフィン環化により 5 つもの環が一挙に構築される。



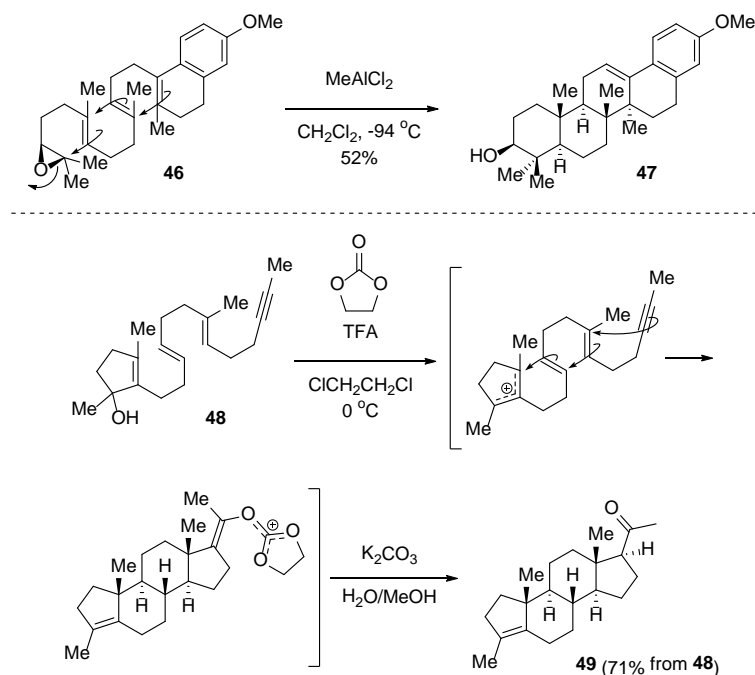
Scheme 53

上記のようなオレフィン環化は立体化学が厳密に制御された生成物を与えることが特徴の一つとして挙げられる。この立体制御に関して Eschenmoser-Stork<sup>45-46)</sup>らは次のような仮説を 1955 年に提唱している。すなわち、オレフィン環化はアルケンの求核付加と求核種による攻撃が同時に起こる協奏的な機構、あるいは非古典的なカルボカチオンを経由する段階的な機構によって立体特異的に進行するというものである。この説によれば、生成する縮環化合物の立体化学は基質中のアルケン構造に依拠し、*E*体のアルケンからはトランス配置、*Z*体のものからはシス配置を与えることになる。これをカチオン性カスケード反応で再現しようとする試みは古くから行なわれてきた<sup>47-52)</sup>。



Scheme 54

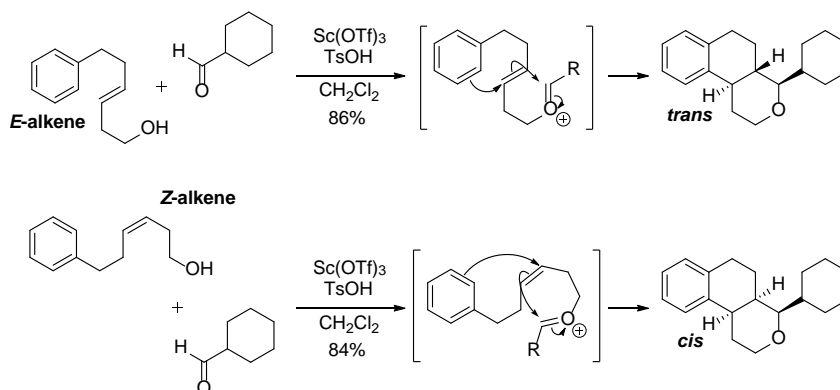
Corey らはエポキシド **46** を  $\text{MeAlCl}_2$  で処理するとカスケード反応が進行し、多環性化合物 **47** が生成することを 2008 年に報告している<sup>53)</sup>。Johnson らの 1971 年の報告ではアリルアルコール **48** のカスケード反応により多環性化合物 **49** が生成している<sup>54)</sup>。いずれのカスケード反応も *E* 体のアルケンからトランス縮環体が立体選択的に生成している。



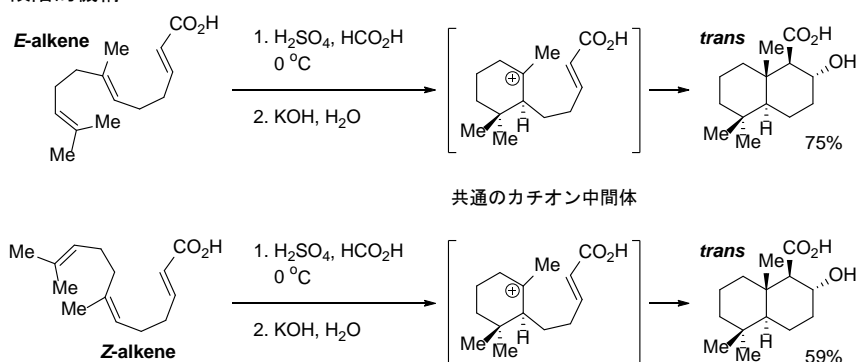
Scheme 55

2011 年、Reddy らは *E* 体および *Z* 体の基質を用いたカスケード反応により生成物の立体化学を比較しており、基質のアルケン構造に対応した立体配置の生成物を与えることが報告されている<sup>20)</sup>。一方、1957-1959 年に Eschenmoser らが報告した比較実験ではアルケンの *E/Z* に関係なくトランス縮環体が生成している<sup>55-56)</sup>。これはカルボカチオン中間体を経由する段階的機構で環化が進行したことによる結果である。

協奏的機構

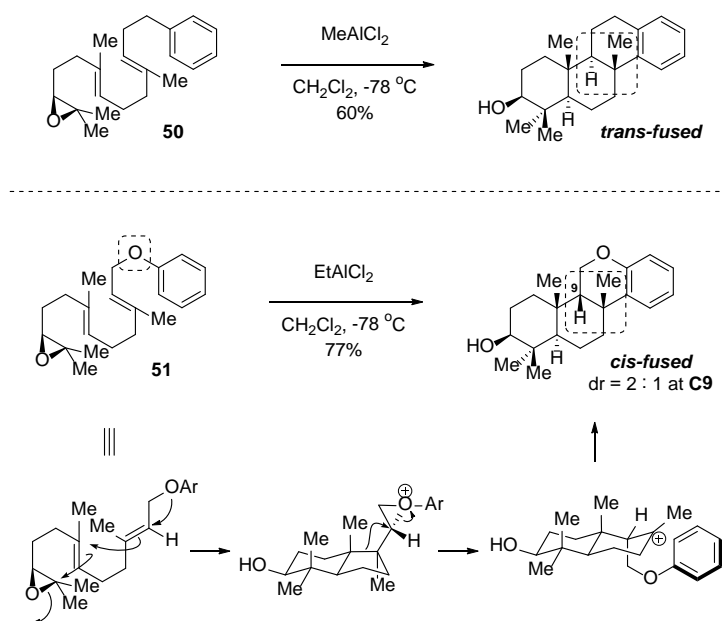


段階的機構



Scheme 56

稀にアルケン近傍の環境によって立体選択性が変化することがある。Corey らが報告したエポキシド **50** のカスケード反応は立体選択的に進行し、*E* 体の基質からトランス縮環体が生成する<sup>53)</sup>。一方、基質 **51** のカスケード反応では生成物の立体選択性が逆転し、シス縮環体を主生成物として与えている。この立体選択性の逆転は **51** のアルケン近傍にある酸素原子の影響によるものであると述べられている<sup>57)</sup>。すなわち、酸素原子の隣接基関与によってアルケンの環化は 5 員環形成が有利となり、6-5 員環の縮環構造をもつ反応中間体を与える。この中間体が骨格転位により、6-6 員環の環骨格となった後、Friedel-Crafts 環化反応が進行することでシス縮環の環化体が生成するというものである。

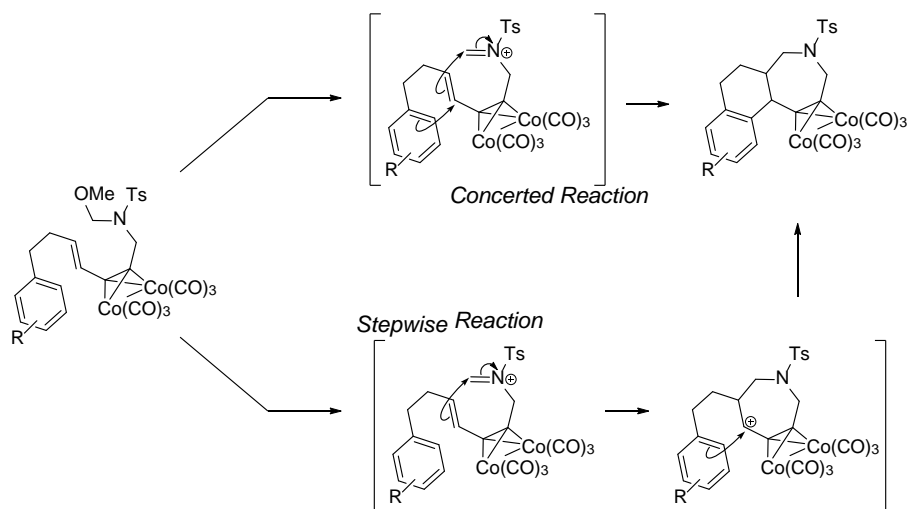


Scheme 57

以上のようにカチオン性カスケード反応は一般的に協奏的機構で進行し基質のアルケン構造に依拠した立体化学の生成物を与える。一方、カチオン中間体を経由する段階的機構では、このような立体特異性は担保されない。また、アルケン近傍の環境によって予想外の反応中間体が生成し立体選択性が変化することもある。しかしながら、著者の検討した **37** のカスケード反応のようにアルケンから遠く離れた芳香環上置換基の違いによって立体選択性が逆転するような例はこれまでに報告されていない。

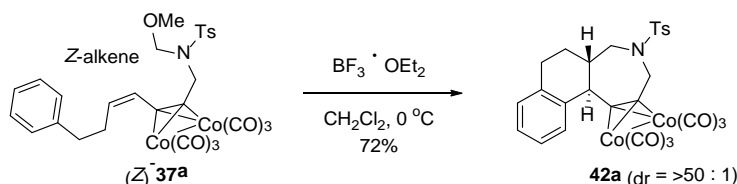
## 7. 反応機構解明のための検討 その1(協奏的 vs 段階的)

基質 **37** のカスケード反応は芳香環の置換様式によって生成物の立体選択性が逆転する。その傾向は芳香環上 3 位に置換基をもつ場合にシス環化の割合が高くなっている。すなわち、シス環化が優先するものはトランス環化が優先するものに比べて芳香環の反応性が高い。ここで、3,5-ジメチル体 **37e** に限っては、この傾向から外れている (Table 8, Entry 5)。これは、5 位メチル基とアセチレンコバルト錯体との立体障害が影響しているものと考えている。著者は、この逆転現象が何に起因しているものなのか解明するため様々な検討を行った。



Scheme 58

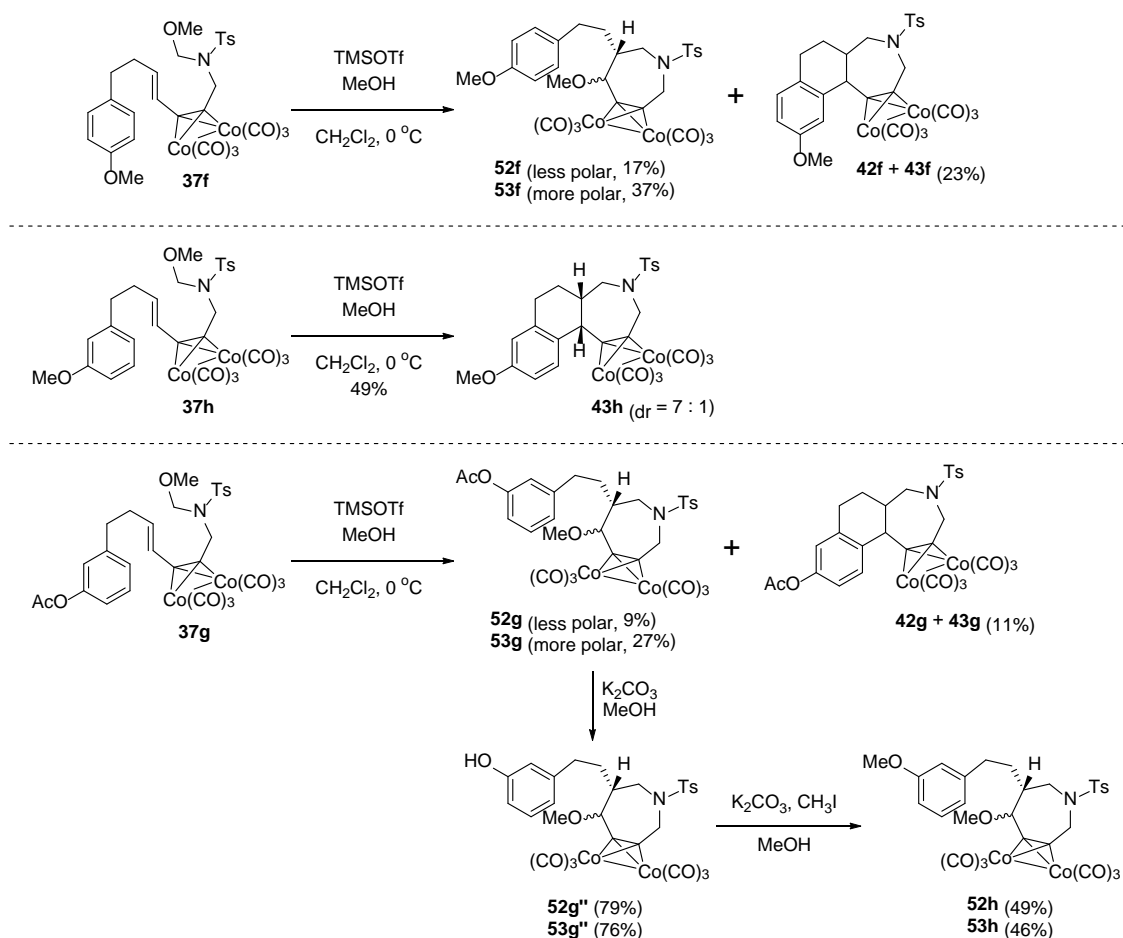
まず、確かめなければいけないのは、本カスケード反応の反応経路である。考えられる経路はアルケンの付加と芳香環の求核攻撃が同時に進行する協奏的機構と単環性のカチオン中間体を経由する段階的機構の二つがある(Scheme 57)。これを確かめるため、*(Z)*-**37a** のカスケード反応を行ったところ、*(E)*-**37a** と同じ立体選択性で三環性化合物が生成した(Scheme 58)。このことから、本カスケード反応は段階的な反応であることが示唆された。しかしながら、この実験結果ではアルケンが *Z* 体から *E* 体へ異性化した後、カスケード反応が進行する可能性が残る。



Scheme 59

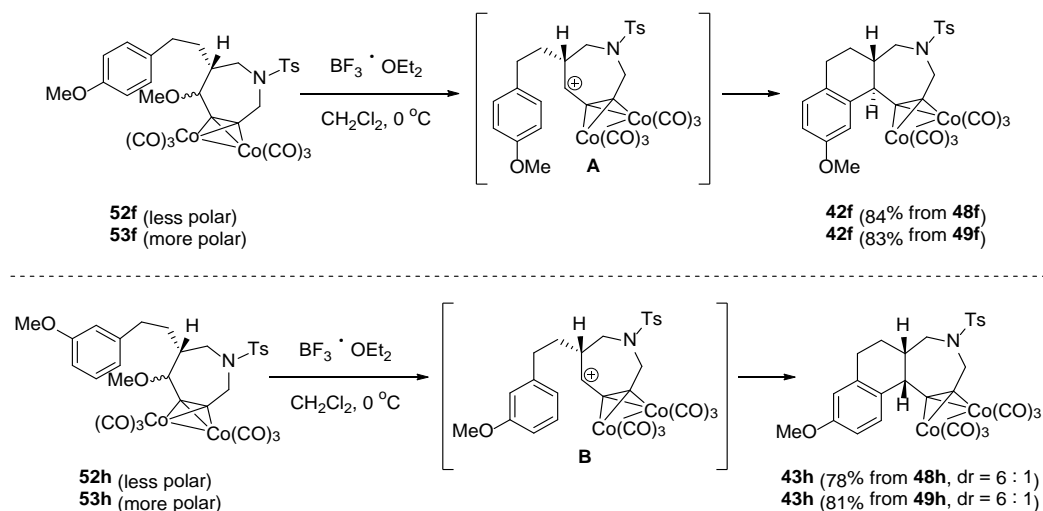
そこで、コバルト錯体の  $\alpha$  位にメトキシ基が置換した 7 員環化合物 **52-53f** および **52-53h** の分子内 Friedel-Crafts 環化反応を検討した。化合物 **52-53** の合成は次のようにして行った。スルホンアミド **37f** を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中、過剰のメタノール存在下、TMSOTf で処理することで 7 員環形成だけが起こった二種のエピマー**52f,53f** が生成した。これらはカラムクロマトグラフィーで分離できたが、それぞれの相対配置は決定できなかった。続いて、**37h** を同様の条件に付したところ、カスケード反応が進行した三環性化合物 **42-43h** のみを与えた。このことから、比較的活性化された芳香環をもつ基質では **48-49** の合成が困難であることが推察された。そこで、**37g** で同反応を行なったところ、7 員環形成だけが起こった二種のエピマー**52g,53g** を与えた。これらをカラムクロマトグラフィーで分離した後、それぞれアセチル基の除去、メチル化を行うことで **52h,53h** を合成した。





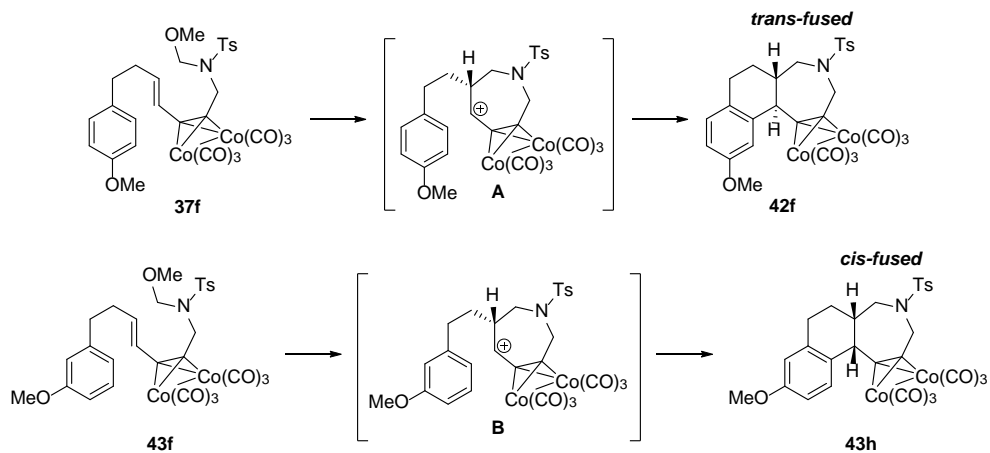
Scheme 60

4-メトキシ体 **52f** を  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  で処理したところ、分子内 Friedel-Crafts 環化が進行し、トランス縮環体 **42f** を与えた。続いて、エピマー **53f** を同様の条件に付したところ、同じくトランス縮環体 **42f** が生成した。このように二種のエピマー **52f, 53f** から同様の結果が得られたことから、これらの反応はカチオン中間体 **A** を経由して進行しているものと考えられる。同様の検討を 3-メトキシ体 **52h, 53h** で行ったところ、いずれもシス縮環体 **43h** を優先して与える結果となった。従って、これらの反応もカチオン中間体 **B** を経由して進行しているものと考えられる。



Scheme 61

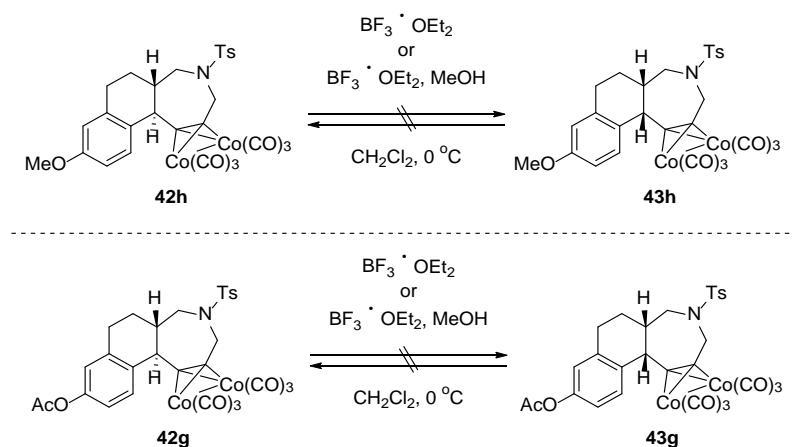
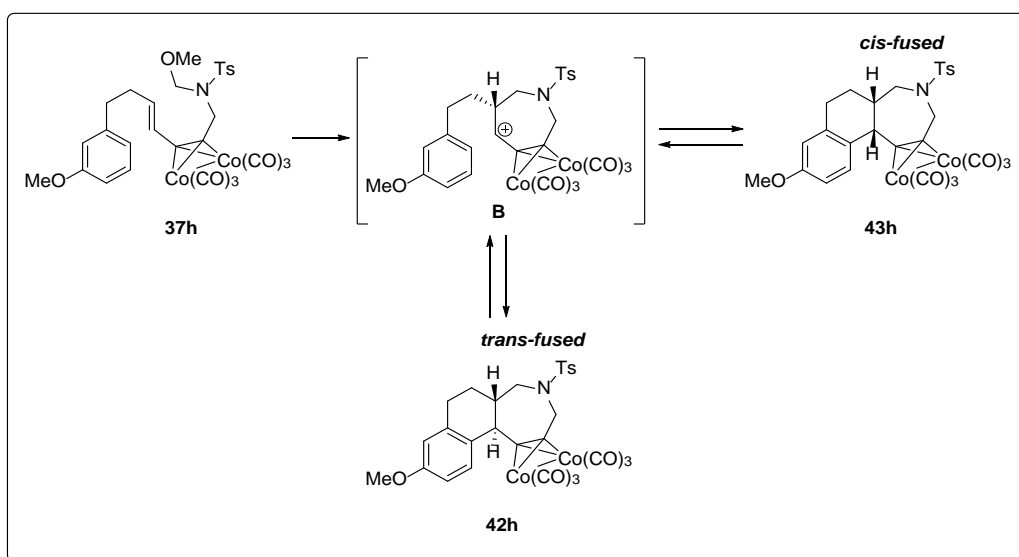
以上の分子内 Friedel-Crafts 環化における生成物の立体選択性の結果は **37f,37h** のカスケード反応の結果とほぼ一致している。このことから、本カスケード反応は生成物の立体選択性に関係なく、単環性カチオン中間体 **A・B** を経由する段階的機構であることが示唆された。



Scheme 62

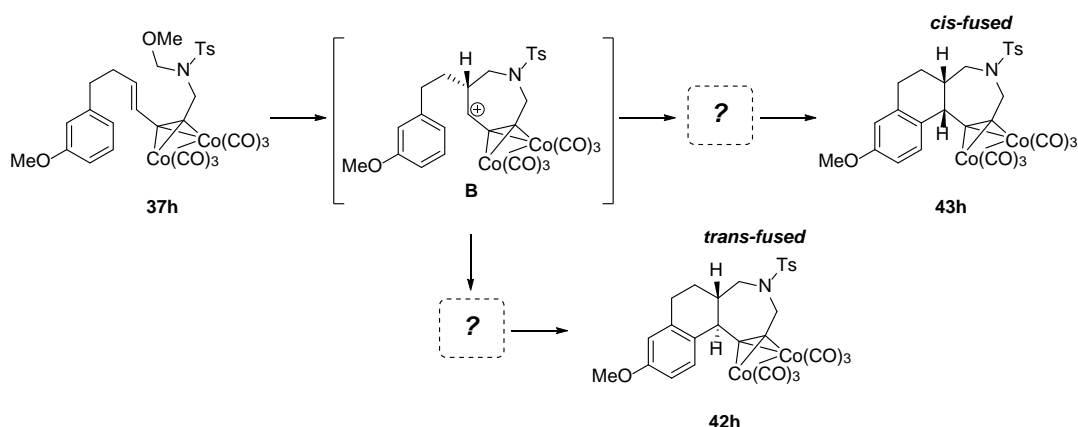
## 8. 反応機構解明のための検討 その2 (熱力学的支配 vs 速度論的支配)

著者は本カスケード反応が段階的機構であるならば、単環性カチオン中間体から生成物へ至る経路は可逆的であると考えた(下図枠内)。そこで、これを確かめるためトランス縮環体 **42** およびシス縮環体 **43** の異性化実験を行った。3-メトキシ体 **42h,43h** をそれぞれ酸処理したところ、異性化は確認できなかった。また、カスケード反応の共生成物である MeOH を添加した条件でも異性化は起こらなかった。同様の実験を 3-アセトキシ体 **42g,43g** でも行ったが、同じく異性化は確認できなかった。



**Scheme 63**

以上の結果からトランス縮環体 **42** およびシス縮環体 **43** がいずれも速度論支配の化合物であることを示している。このことから、トランス・シス縮環体のいずれかは単環性のカチオン中間体から直接生成するのではなく、さらに別の反応中間体を経た生成物であることが示唆された。



Scheme 64

## 9. 反応化学計算による反応経路探索

反応中間体を突き止めるため、DFT 計算(B3LYP/LANL2DZ)で単環性カチオン中間体 **A・B** の環化反応における反応経路を探索したところ、いずれの中間体からも速度論的にトランス環化が優先する結果となり、実験結果とは一致しなかった。しかし、中間体 **B** の構造最適化を行う過程で、いくつか得られた安定構造の中にトシル基が隣接基関与した中間体 **C** の存在を示唆するものがあった(Figure 6)。

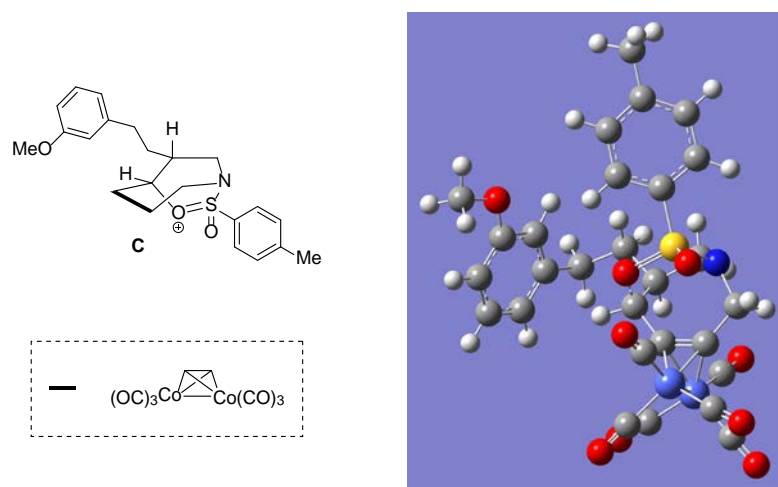
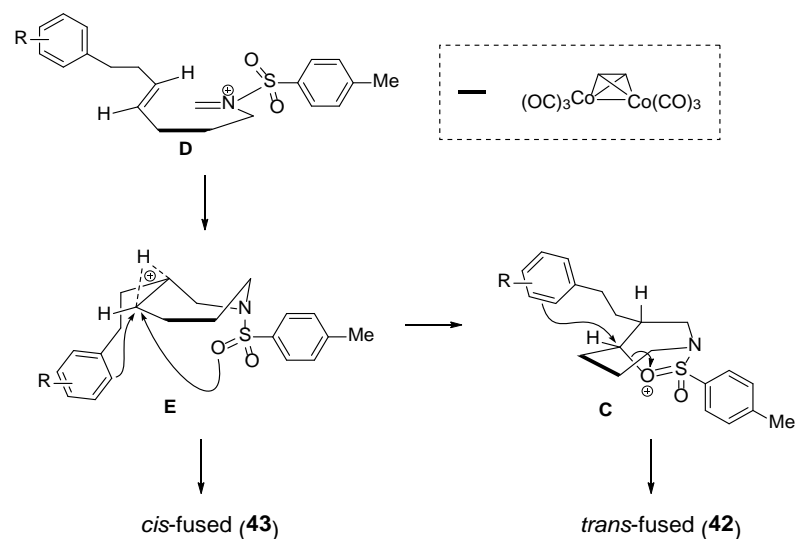


Figure 6

## 10. カスケード環化反応の立体化学に関する考察

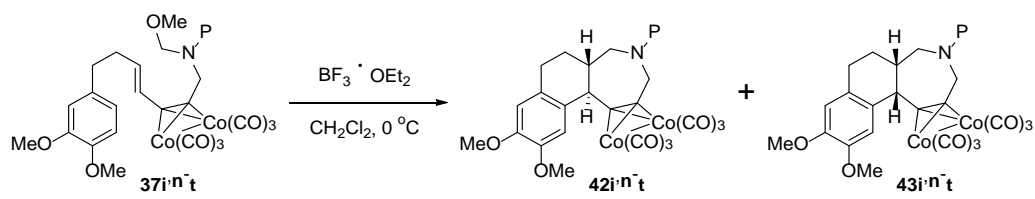
中間体 **C** を経由した反応経路を考えると本カスケード反応の生成物における立体選択性の逆転を次のようなメカニズムで説明できる。すなわち、イミニウムカチオン **D** の環化が進行してできるカルボカチオンを **E** のような非古典的カルボカチオンで考える<sup>58-59)</sup>。これに対してトシル基の攻撃と芳香環の攻撃が競争になる。反応性の高い芳香環は **E** で直接環化するためシス優先となる。一方、反応性の低いものは中間体 **C** を経由した後、環化が進行するためにトランス優先になる。



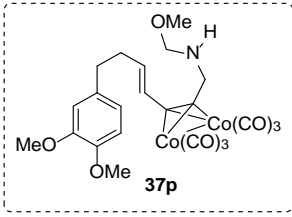
Scheme 65

上記の仮説を検証するため、窒素置換基を精査した。メシル体 **37n** でカスケード反応を行ったところ、シス縮環体 **43n** を主生成物として与え、その生成比はトシル体 **37i** のものと同じであった(Entry 2)。クロロメチルスルホン体 **37o** ではシス選択性がわずかながら向上した(Entry 3)。これは塩素の電子吸引効果により、スルホン酸素原子の電子密度が低下し、求核性が落ちたためではないかと考えている。続いて、窒素置換基の隣接基関与を決定づける確たる証拠を得るために窒素が無保護の **37p** での検討を考えた。しかしながら、無保護の窒素原子をメトキシメチル化するのが非常に困難であり、様々な方法を試したが **37p** を合成することは出来なかった。そこで、隣接基関与できるような  $sp^2$  性酸素原子をもたないフェニル置換体 **37q** でカスケード反応を行ったところ、生成物の立体選択性は逆転し、トランス縮環体 **42q** を主生成物として与えた(Entry 4)。この結果は著者の予想とは異なり、トシル基に比べフェニル基の方が隣接基関与による効果が強いことを示している。そこで、窒素に置換したフェニル基の電子密度の変化が生成物の立体選択性に影響を与えるか調査した。種々の電子吸引性基を用いて検討したところ、より強力な吸引性基であるほどシス環化の割合が増えることが分かった。これらの結果から、**37** のカスケード反応における生成物の立体選択性は窒素置換基によって劇的に変化することが明らかとなった。このことはトシル基が隣接基関与した反応中間体 **C** の存在を強く支持している。

Table 9

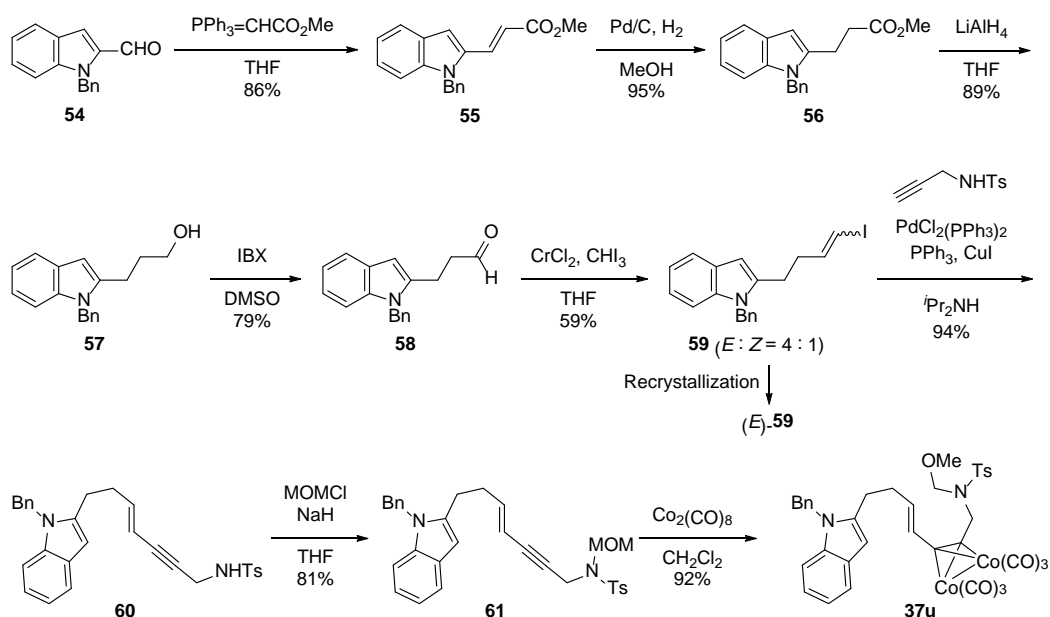


| Entry | Substrate  | P   | 42 + 43 (%) | 42 : 43 |
|-------|------------|---|-------------|---------|
| 1     | <b>37i</b> | Ts  | 84          | 1 : 6   |
| 2     | <b>37n</b> | Ms  | 94          | 1 : 6   |
| 3     | <b>37o</b> | ClCH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>             | 91          | 1 : 8   |
| 4     | <b>37q</b> | Ph  | 87          | 2 : 1   |
| 5     | <b>37r</b> | <i>p</i> -Cl-Ph                               | 83          | 1.3 : 1 |
| 6     | <b>37s</b> | <i>p</i> -CH <sub>3</sub> CO-Ph               | 92          | 1 : 1.7 |
| 7     | <b>37t</b> | <i>p</i> -CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> -Ph | 97          | 1 : 2   |



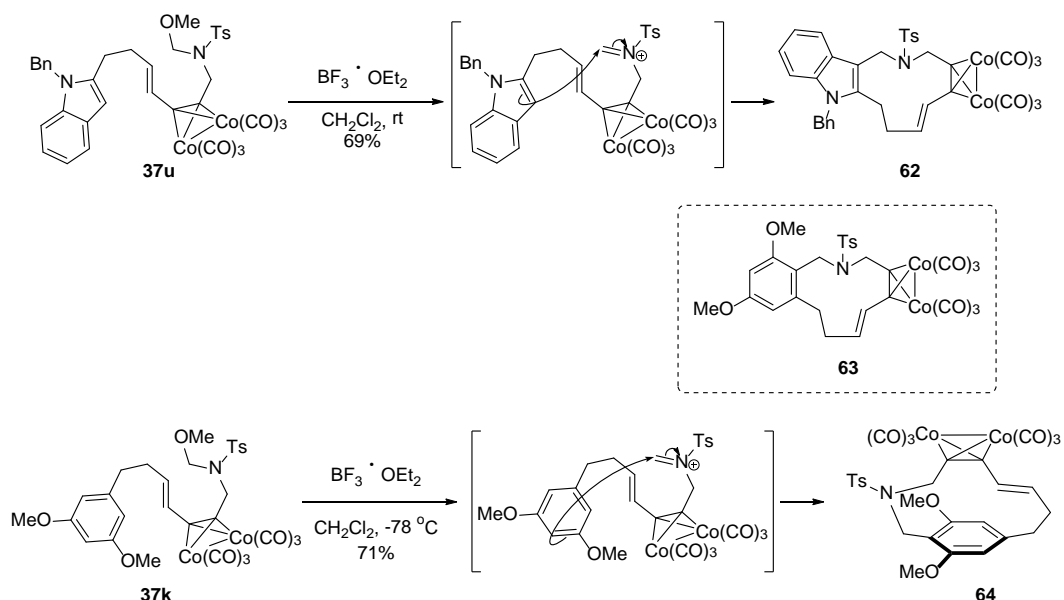
## 11. シクロファン合成反応の検討

これまでの検討では置換基によって芳香環の反応性を変化させてきた。著者は、より反応性の高い芳香環をもつ場合にカスケード反応にどのような影響があるかに興味を持っていた。そこで、末端に電子過剰系の芳香環であるインドールを有する基質 **37u** でのカスケード反応を計画した。基質 **37u** の合成は次のようにして行った。インドールアルデヒド **54** を Wittig 反応により不飽和エステル **55** とした後、接触水素化、 $\text{LiAlH}_4$ 還元を順次行いアルコール **57** を得た。**57** を IBX 酸化した後、高井反応によりヨードアルケン **59** の *E/Z* 混合物とした。これを再結晶により精製し *E* 体のみを分離した後、プロパルギルトシルアミドとの菌頭カップリングを行いエンイン **60** とした。**60** をメトキシメチル化した後、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ と反応させ基質 **37u** を得た。



## Scheme 66

インドール体 **37u** を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  に溶解し、室温にて  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  を滴下したところ、興味あることにインドールがイミニウムカチオンに直接攻撃した 11 員環化合物 **62** を良好な収率で与えた。ここで、3,5-ジメトキシ体 **37k** は前述したように、氷冷下、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  で処理すると複雑な混合物を与える (Table 7, Entry 11)。なぜ、**37k** に限って分解が起こるのか疑問であったが、インドール体 **37u** の反応結果から見るに **37k** からも **63** のような大員環化合物が生成し、それが分解しているのではないかと考えた。そこで、分解を避けるため  $-78^\circ\text{C}$  にて  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  を滴下すると、予期に反し 13 員環化合物 **64** を高収率で与えた。興味あることに、**64** はオルト位が空いているにも関わらずメトキシ基に挟まれたパラ位で環化が進行している<sup>60)</sup>。



## Scheme 67

化合物 **62** および **64** の構造は各種スペクトルデータから決定した。また  $^1\text{H-NMR}$  では化合物中に不斉中心がないにも関わらず、全てのメチレン水素のピークが非等価に観測されていた (Figure 7)。このことから、これらの化合物には面不斉があることが示唆された。

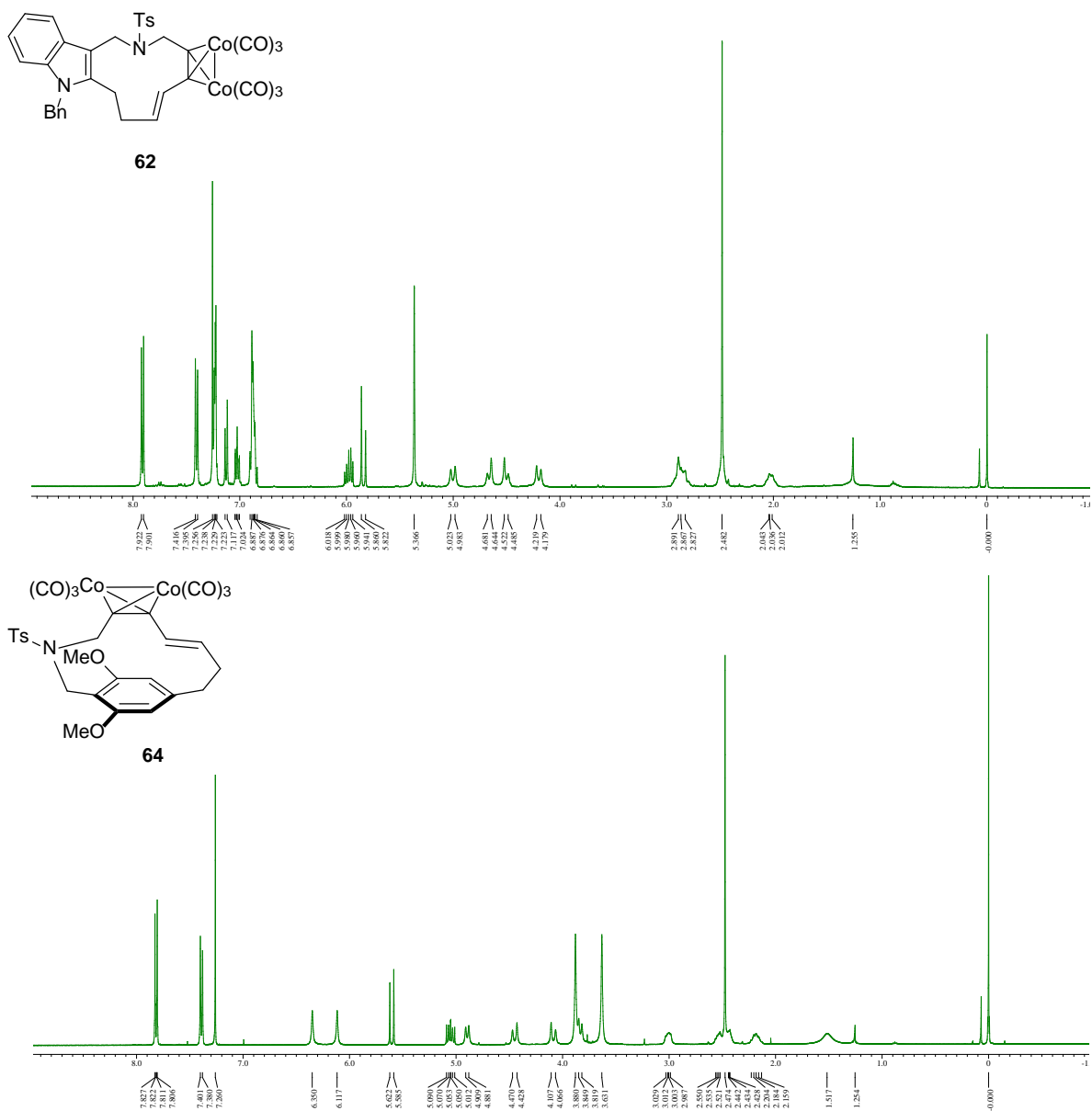


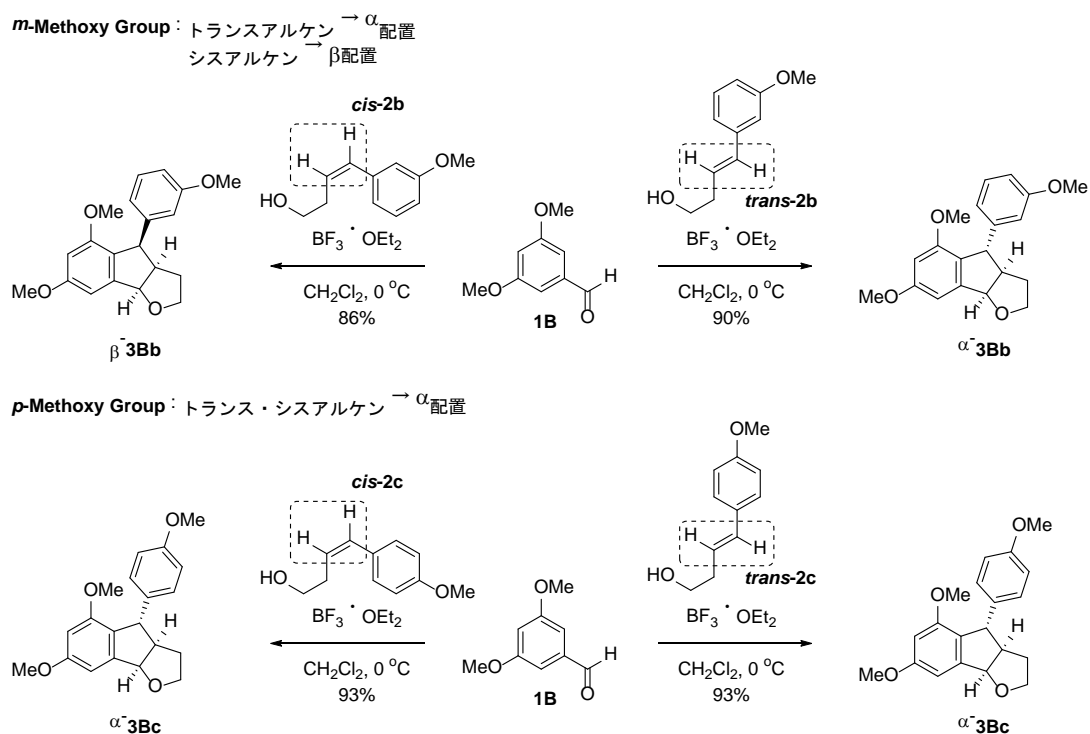
Figure 7

そこで、重 DMSO 中で温度可変実験を行ったところ、非等価に観測されていたピークは徐々にブロードをはじめ、環化体 **62** は 55 °C、**64** は 65 °C でピークが融合した。以上の結果から、これらの化合物が配座変換に必要なエネルギーを計算すると 15.8 kcal/mol (**62**)、16.2 kcal/mol (**64**) となり、残念ながら室温での光学分割は困難であることがわかった。今後、アルケンを三置換にするなどの構造修飾を行っていけば、光学分割も可能になるものと期待している。



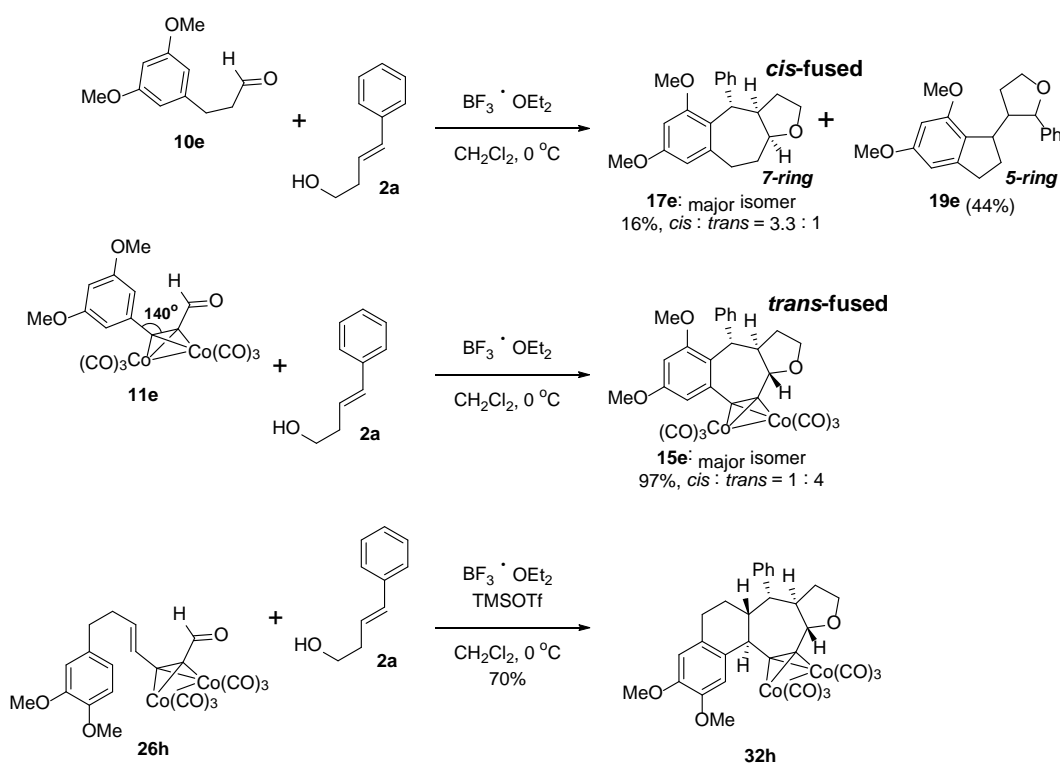
## 結論

一章では 5 員環選択的 Prins 反応を起点としたカスケード反応を検討した。基質の一つであるホモシンナミルアルコールに関して精査したところ、生成物の立体配置はアルケンの幾何配置に依存し、トランスアルケンからは  $\alpha$  配置、シスアルケンからは  $\beta$  配置のインデノフランが生成することが明らかとなった。一方、興味あることにホモシンナミルアルコールの芳香環上パラ位にメトキシ基を有する場合は、この置換基の電子供与効果により、アルケンの幾何配置に関係なく  $\alpha$  配置の環化体を与えることが分かった。



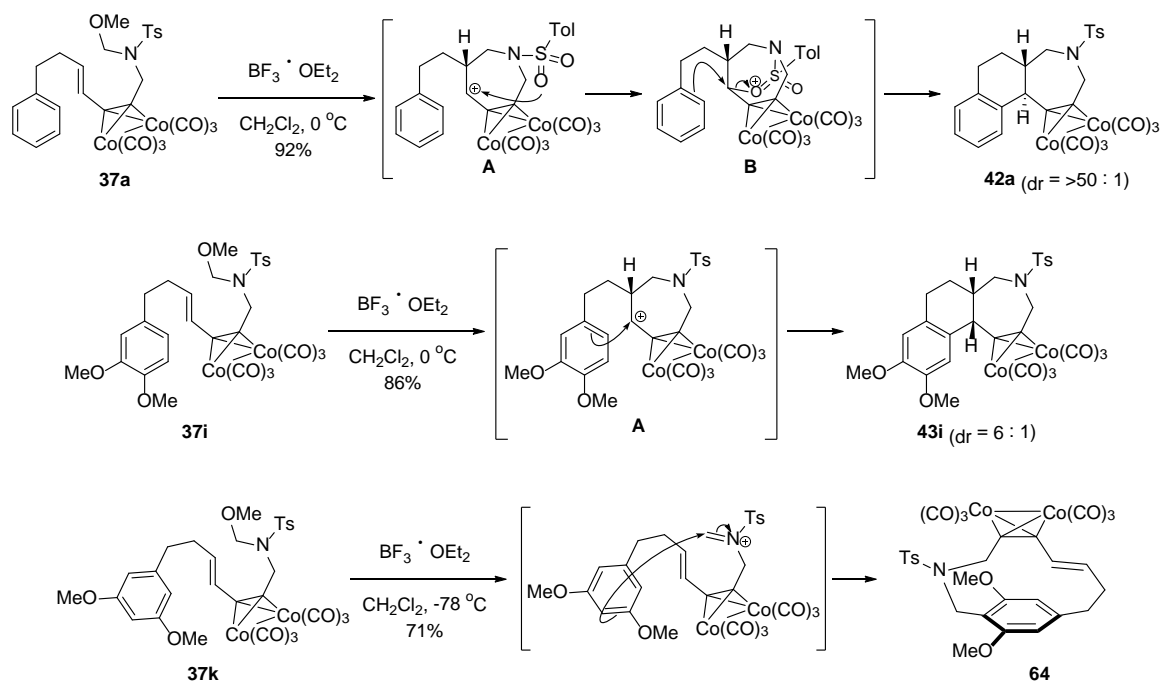
Scheme 68

二章では 5 員環選択的 Prins 反応を起点としたカスケード反応の応用として 7 員環を含む多環性化合物の合成を検討した。フェニルプロパナール **10** を基質とした場合には 7 員環成績体の他に基質 **10** の分子内反応が進行した 5 員環成績体 **19** が生成した。これに対して基質 **10** ではアセチレンコバルト錯体の特性によって基質の分子内反応を抑えることに成功した。また、アセチレンコバルト錯体の有無により、生成物の縮環部における立体選択性が逆転することが明らかとなった。さらに、アセチレンコバルト錯体と隣接したアルケンを含む基質 **26** からは 7 員環選択的オレフィン環化を伴った、より多段階のカスケード反応によって良好な収率で四環性化合物 **32** が生成した。



Scheme 69

三章では、イミニウムカチオンの発生を起点としたカスケード反応を検討したところ、アセチレンコバルト錯体を有する基質 **37** から中員環アミンを含む三環性化合物が高収率で生成した。興味あることに生成物の縮環部の立体配置は芳香環の置換様式によって逆転することがわかった。種々の検討結果から、本反応は生成物の立体選択性に関係なく、単環性のカチオン中間体 **A** を経由して進行しており、トランス環化体 **42** は窒素上置換基が隣接基関与した **B** のような反応中間体を通る経路で生成することが示唆された。さらに、より活性化された芳香環をもつ **37k** ではイミニウムカチオンへの大員環形成が生起し、面不斉を有するパラシクロファン化合物 **64** が生成することを見出した。化合物 **64** は基質分子内にトランスアルケンがあるにも関わらず芳香環の攻撃が優先している点や、反応位置がパラ位であることなど化学的な現象として非常に興味深い。現段階では、これらが何に起因するものなのかわかっていないが、今後詳細な検討を行っていくことで、より大きな展開が望めるものと期待している。



Scheme 70

著者が開発したカチオン性カスケード環化反応は酸素環や窒素環あるいは中員環を含む様々な多環骨格を一段階で合成できる。本研究成果は多環骨格を持つ天然物や医薬品のリード化合物などの短段階合成に貢献するものと期待している。

## 参考文献および注釈

- 1) (a) R. D. Groneberg, T. Miyazaki, N. A. Stylianides, T. J. Schulze, W. Stahl E. P. Schreiner, T. Suzuki, Y. Iwabuchi, A. L. Smith, K. C. Nicolaou, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 7593-7611.  
(b) A. L. Smith, E. N. Pitsinos, C.-K. Hwang, Y. Mizuno, H. Saimoto, G. R. Scarlato, T. Suzuki, and K. C. Nicolaou, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 7612-7624.  
(c) K. C. Nicolaou,\* C. W. Hummel, M. Nakada, K. Shibayama, E. N. Pitsinos, H. Saimoto, Y. Mizuno, K.-U. Baldenius, and A. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 7625-7635.
- 2) (a) R. A. Holton, C. Somoza, Hyeong-Baik Kim, F. Liang, R. J. Biediger, P. D. Boatman, M. Shindo, C. C. Smith, S. Kim, H. Nadizadeh, Y. Suzuki, C. Tao, P. Vu, S. Tang, P. Zhang, K. K. Murthi, L. N. Gentile, J. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 1597-1598.  
(b) R. A. Holton, C. Somoza, Hyeong-Baik Kim, F. Liang, R. J. Biediger, P. D. Boatman, M. Shindo, C. C. Smith, S. Kim, H. Nadizadeh, Y. Suzuki, C. Tao, P. Vu, S. Tang, P. Zhang, K. K. Murthi, L. N. Gentile, J. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 1599-1600.
- 3) (a) R. W. Armstrong, Jean-Marie Beau, S. H. Cheon, W. J. Christ, H. Fujioka, Won-Hun Ham, L. D. Hawkins, H. Jin, S. H. Kang, Y. Kishi, M. J. Martinelli, W. W. McWhorter, Jr., M. Mizuno, M. Nakata, A. E. Stutz, F. X. Talamas, M. Taniguchi, J. A. Tino, K. Ueda, J. Uenishi, J. B. White, M. Yonaga, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 7530-7533.  
(b) E. M. Suh, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 11205-11206.
- 4) A. M. Armaly, Y. C. DePorre, E. J. Groso, P. S. Riehl, C. S. Schindler, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 9232-9276.
- 5) Y. Hayashi, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 866.
- 6) L. F. Tietze, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 115-136.
- 7) K. C. Nicolaou, T. Montagnon, S. A. Snyder, *Chem. Commun.*, **2003**, 551-564.
- 8) K. C. Nicolaou, D. J. Edmonds, P. G. Bulger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 7134.
- 9) G. Stork, A. W. Burgstahler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 5068.
- 10) H. Grutter, H. R. Vogt, H. Schinz, *Helv. Chim. Acta.*, **1954**, *86*, 1972.
- 11) W. S. Johnson, W. H. Lunn, K. J. Fitzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *77*, 5068.
- 12) B. Godoi, R. F. Schumacher, G. Zen, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 2937-2980.

- 13) J. Royer, M. Bonin, L. Micouin, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 2311-2352.
- 14) P. Wu, T. E. Nielsen, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 7811-7856.
- 15) J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, G. G. K. S. Narayana Kumar G. M. Reddy, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 4903.
- 16) C. St. J. Barry, S. R. Crosby, J. R. Harding, R. A. Hughes, C. D. King, G. D. Parker, C. L. Willis, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 2429.
- 17) E. D. Cox, J. M. Cook, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 1797-1842.
- 18) J. S. Yadav, P. P. Chakravarthy, P. Borkar, B. V. S. Reddy, A. V. S. Sarma, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, *50*, 5998.
- 19) L. E. Overman, L. D. Pennington, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 7143-7157.
- 20) B. V. S. Reddy, P. Borkar, J. S. Yadav, B. Sridhar, R. Gree, *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 7677.
- 21) X. F. Yang, J. T. Mague, C. J. Li, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 739.
- 22) T. P. Loh, Q. Y. Hu, K. T. Tan, H. S. Cheng, *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 2669.
- 23) C. Chen, P. S. Mariano, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 3252.
- 24) F. Peng, D. G. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 3070.
- 25) Y. Suzuki, T. Niwa, E. Yasui, M. Mizukami, M. Miyashita, S. Nagumo, *Tetrahedron Lett.*, **2012**, *53*, 1337.
- 26) 同時期に芳香環と共役したホモアリルアルコール **2a** を用いたカスケード環化反応を報告している。A. C. Spivey, L. Laraia, A. R. Bayly, H. S. Rzepa, A. J. P. White, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 900.
- 27) T. Yokosaka, H. Nakayama, T. Nemoto, Y. Hamada, *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 2978-2981.
- 28) K. E. O. Ylijoki, J. M. Stryker, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 2244-2266.
- 29) Xin. Liu, Ya-Jian Hu, Jian-Hong Fan, Jing Zhao, Shaoping Li Chuang-Chuang Li, *Org. Chem. Front.*, **2018**, *5*, 1217-1228.
- 30) K. Tanino, T. Shimizu, M. Miyama, I. Kuwajima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 6116.
- 31) K. Tanino, F. Kondo, T. Shimizu, M. Miyashita, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 2217.
- 32) B. J. Teobald, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *58*, 4133-4170.
- 33) J. B. Urgoiti, L. Anorbe, L. P. Serrano, G. Dominguez, J. P. Castell, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, *33*, 32.
- 34) W. G. Sly, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 18.
- 35) C. Olier, S. Gastaldi, G. Gilb, M. P. Bertrand, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 7801-7804.
- 36) O. Kuhn, D. Rau, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 900-907.
- 37) T. Okada, A. Shimoda, T. Shinada, K. Sakaguchi, Y. Ohfuné, *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 6130.

- 38) D. Cremer, J. Gauss, R. F. Childs, C. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 2435.
- 39) S. Hosokawa, M. Isobe, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 2609.
- 40) K. Horita, Y. Sakurai, M. Nagasawa, O. Yonemitsu, *Chem. Pharm. Bull.*, **1997**, *45*, 1558.
- 41) E. L. Myers, C. P. Butts, V. K. Aggarwal, *Chem. Commun.*, **2006**, 4434-4436.
- 42) N. A. Morra, B. L. Pagenkopf, *Synthesis*, **2008**, *4*, 511-514.
- 43) C. C. Silveira, A. S. Vieira, T. S. Kaufman, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 7545.
- 44) M. Mizukami, H. Saito, T. Higuchi, M. Imai, H. Bando, N. Kawahara, S. Nagumo, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 7228.
- 45) A. Eschenmoser, L. Ruzicka, O. Jeger, D. Arigoni, *Helv. Chim. Acta.*, **1955**, *38*, 1890.
- 46) G. Stork, A. W. Burgstahler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 5068.
- 47) R. L. Snowden, Jean-Claude Eichenberger, S. M. Linder, P. Sonnay, C. Vial, K. H. Schulte-Elte, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 955-960.
- 48) S. Nakamura, K. Ishihara, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 8131-8140.
- 49) K. Ishihara, H. Ishibashi, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 3649.
- 50) R. A. Yoder, J. N. Johnston, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 4730-4756.
- 51) J. A. Feducia, M. R. Gagne, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 592-599.
- 52) S. A. Snyder, D. S. Treitler, A. P. Brucks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 14303-14314.
- 53) K. Surendra, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 8865.
- 54) W. S. Johnson, M. B. Gravestock, R. J. Parry, R. F. Myers, T. A. Bryson, D. H. Miles, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 4330.
- 55) P. A. Stadler, A. Nechvatal, A. J. Frey, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta.*, **1957**, *40*, 1373.
- 56) A. Eschenmoser, D. Felix, M. Gut, J. Meier, P. Stadler, in *CIBA Foundation Symposium on the Biosynthesis of Terpenes and Steroids*, Wolstenholme, G. E. W., O'Connor, M., Eds., J. & A. Churchill: London, **1959**, p217.
- 57) R. A. Shenvi, E. J. Corey, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 3548.
- 58) V. P. Reddy, G. Rasul, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 3076-308.
- 59) H. S. Andrei, N. Solc, O. Dopfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 395.
- 60) S. P. Roche, S. S. Samanta, M. M. J. Gosselin, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 2632.



## 実験項

### 測定機器

- $^1\text{H}$ -NMR および  $^{13}\text{C}$ -NMR は日本電子の JNM-ECZ-400 あるいは JNM-ECX-400 を使用し、それぞれ 400MHz および 100MHz にて測定した。 $^1\text{H}$ -NMR の化学シフトはテトラメチルシラン ( $\delta = 0$  ppm)を内部標準として解析した。 $^{13}\text{C}$ -NMR の化学シフトは重クロロホルム ( $\delta_{\text{C}} = 77.0$  ppm)あるいは重ベンゼン ( $\delta_{\text{C}} = 128.0$  ppm)を内部標準として解析した。シグナルの多重度は、s: singlet, d: doublet, t: triplet, q: quartet, quin: quintet, m: multiplet, br: broad の略語を用いて示した。
- IR は日本分光の FT/IR-4100 で測定した。
- 融点測定にはヤナコグループの微量融点測定装置 MP-S3 を使用した。
- MS スペクトルは日本電子の JMS-GCmateII (EI-MS)および JMS-700 (FAB,ESI-MS)で測定した。

### カラムクロマトグラフィー

- 充填剤には関東化学の Silica Gel 60N (spherical, neutral)あるいは Merck の Aluminum oxide 90 active basic を使用し、展開溶媒は一級のものを用いた。

### 反応溶媒

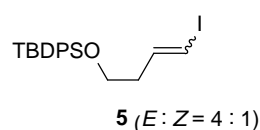
- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ および THF は脱水処理されたものを関東化学で購入し、それ以上精製せずに使用した。その他の溶媒は全て特級のものを用いた。



## 一章 5 員環選択的 Prins 反応を起点としたカスケード環化反応

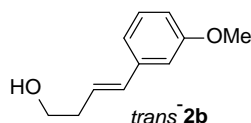
### Scheme 16

アルデヒド **4** (3.15 g, 10.1 mmol) を THF (100 mL) に溶解し、氷冷下、CHI<sub>3</sub> (3.99 g, 10.1 mmol)、CrCl<sub>2</sub> (7.44 g, 60.9 mmol) を加えた。アルゴン雰囲気下、室温で 13 時間攪拌した後、H<sub>2</sub>O を加えて反応を停止させ、Et<sub>2</sub>O でセライトろ過した。ろ液を酢酸エチルで抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(hexane : AcOEt = 19 : 1) で精製し、ヨードアルケン **5** (2.67 g, 61%) を *E/Z* 混合物(*E* : *Z* = 4 : 1) として得た。



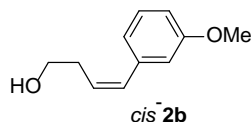
**5**: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.68-7.64 (4H, m, *E* + *Z*), 7.46-7.33 (6H, m, *E* + *Z*), 6.53 (1H, dt, *J* = 14.4, 7.6 Hz, *E*), 6.32-6.26 (2H, m, *Z*), 6.06 (1H, dt, *J* = 14.8, 1.6 Hz, *E*), 3.74 (2H, t, *J* = 6.4 Hz, *Z*), 3.68 (2H, t, *J* = 6.4 Hz, *E*), 2.41 (2H, q, *J* = 6.4 Hz, *Z*), 2.28 (2H, dq, *J* = 1.2, 6.4 Hz, *E*) 1.05 (9H, s, *Z*), 1.04 (9H, s, *E*); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 143.2 (CH, *E*), 138.2 (CH, *Z*), 135.5 (4C, CH, *E* + *Z*), 133.6 (2C, C, *E* + *Z*), 129.6 (2C, CH, *E* + *Z*), 127.7 (4C, CH, *E*), 127.6 (4C, CH, *Z*), 83.8 (CH, *Z*), 76.6 (CH, *E*), 62.3 (CH<sub>2</sub>, *E*), 61.9 (CH<sub>2</sub>, *Z*), 39.1 (CH<sub>2</sub>, *E*), 38.1 (CH<sub>2</sub>, *Z*), 26.8 (CH<sub>3</sub>, *E* + *Z*), 19.2 (C, *Z*), 19.1 (C, *E*); IR (film) 2930, 2857, 1609, 1589, 1472, 1427, 1111, 703 cm<sup>-1</sup>; HRMS (FAB, double-focusing) calcd for C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>IOSi [M+H]<sup>+</sup> 437.0798, found 437.0817.

ヨードアルケン **5** (1 eq.) を MeOH に溶解し、室温にて 3- or 4-Methoxyphenyl boronic acid (2 eq.)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5 eq.)、PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) (0.05 eq.) を加えた。アルゴン雰囲気下、50 °C で一晩攪拌した後、反応混合物に H<sub>2</sub>O を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去し、残渣をショートカラムした。得られた粗生成物を THF に溶解し、氷冷下、TBAF (1.0 M THF solution, 1.5 eq.) を加えた。アルゴン雰囲気下、室温にて一晩攪拌した後、溶媒を留去、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで注意深く精製し、*trans*-**2b** と *cis*-**2b** または *trans*-**2c** と *cis*-**2c** を得た。

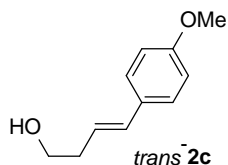


*trans*-**2b**: 0.388 g, 34%; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.21 (1H, t, *J* = 7.6 Hz), 6.95 (1H, d, *J* = 7.6 Hz), 6.89 (1H, t, *J* = 2.0 Hz), 6.77 (1H, d, *J* = 8.4 Hz), 6.46 (1H, d, *J* = 16.0 Hz), 6.20

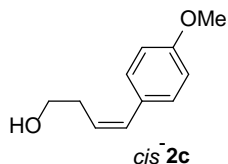
(1H, dt,  $J = 16.0, 7.2$  Hz), 3.80 (3H, s), 3.75 (2H, brt,  $J = 6.0$  Hz), 2.47 (2H, qd,  $J = 6.4, 1.6$  Hz);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  160.0 (C), 138.6 (C), 132.1 (CH), 129.3 (CH), 126.7 (CH), 118.6 (CH), 112.6 (CH), 111.2 (CH), 61.8 ( $\text{CH}_2$ ), 55.0 ( $\text{CH}_3$ ), 36.2 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3358, 2938, 2884, 1599, 1578, 1489, 1466, 1433, 1288, 1263, 1155, 1045, 968, 773, 689  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$   $[\text{M}]^+$  178.0994, found 178.0996.



*cis*-**2b**: 97.0 mg, 8%;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.24 (1H, t,  $J = 8.0$  Hz), 6.89 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz), 6.85 (1H, s), 6.78 (1H, dd,  $J = 7.6, 2.0$  Hz), 6.54 (1H, d,  $J = 12.0$  Hz), 5.68 (1H, dt,  $J = 12.0, 7.2$  Hz), 3.80 (3H, s), 3.73 (2H, brt,  $J = 6.4$  Hz), 2.61 (2H, dq,  $J = 1.6, 6.4$  Hz);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.3 (C), 138.5 (C), 131.3 (CH), 129.1 (CH), 128.6 (CH), 121.2 (CH), 114.3 (CH), 111.2 (CH), 62.4 ( $\text{CH}_2$ ), 55.2 ( $\text{CH}_3$ ), 32.0 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3356, 2940, 2884, 1597, 1576, 1489, 1464, 1433, 1256, 1148, 1048, 789, 752, 692  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$   $[\text{M}]^+$  178.0994, found 178.0969.



*trans*-**2c**: 0.621 g, 55%; mp 77.9-78.4  $^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.27 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz), 6.83 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz), 6.42 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz), 6.04 (1H, dt,  $J = 15.6, 7.2$  Hz), 3.78 (3H, s), 3.71 (2H, brt,  $J = 6.4$  Hz), 2.44 (2H, q,  $J = 6.4$  Hz);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158.9 (C), 132.1 (CH), 130.0 (C), 127.1 (2C, CH), 124.0 (CH), 113.9 (2C, CH), 62.0 ( $\text{CH}_2$ ), 55.2 ( $\text{CH}_3$ ), 36.3 ( $\text{CH}_2$ ); IR (KBr) 3265, 2957, 2934, 2837, 1607, 1512, 1248, 1032, 837  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$   $[\text{M}]^+$  178.0994, found 178.0990.

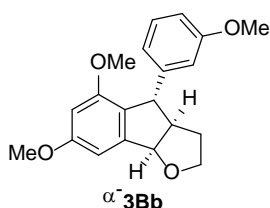


*cis*-**2c**: 0.207 g, 18%;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.23 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz), 6.86 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz), 6.49 (1H, d,  $J = 12.0$  Hz), 5.57 (1H, dt,  $J = 12.0, 7.2$  Hz), 3.79 (3H, s), 3.71 (2H, brt,  $J = 6.4$  Hz), 2.59 (2H, dq,  $J = 2.0, 6.4$  Hz);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158.3 (C), 130.8 (CH), 129.9 (2C, CH), 129.8 (C), 126.6 (CH), 113.5 (2C, CH), 62.4 ( $\text{CH}_2$ ), 55.2 ( $\text{CH}_3$ ), 31.9 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3318, 3011, 2959, 2913, 1607, 1512, 1256, 1179, 1032, 841  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$   $[\text{M}]^+$  178.0994, found 178.0985.

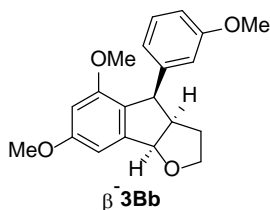
## Scheme 17-29

アリールアルデヒド **1** (1.3 eq.)とホモシンナミルアルコール **2** (1 eq.)を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>に溶解し、氷冷下または室温にて BF<sub>3</sub>・OEt<sub>2</sub> (3 eq.)を滴下した。アルゴン雰囲気下で撹拌した後(撹拌時間は Table および Scheme を参照)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させ、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>で抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、環化体 **3** を得た。また、**3** と **1** の極性が近い場合は、MeOH 溶媒中、NaBH<sub>4</sub>で処理した後、精製操作を行った。

## Scheme 17



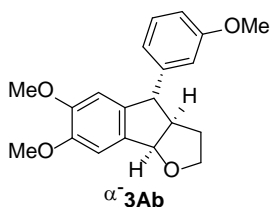
**α-3Bb**: 30.4 mg, 90%; mp 94.8-95.3 °C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.16 (1H, t, *J* = 8.4 Hz), 6.70 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz), 6.63 (1H, d, *J* = 8.0 Hz), 6.60-6.58 (2H, m), 6.34 (1H, d, *J* = 2.4 Hz), 5.63 (1H, d, *J* = 7.2 Hz), 4.23 (1H, d, *J* = 1.6 Hz), 3.86-3.81 (4H, m), 3.76 (3H, s), 3.67 (1H, q, *J* = 7.6 Hz), 3.62 (3H, s), 2.98-2.92 (1H, m), 2.31-2.22 (1H, m), 1.87-1.79 (1H, m); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 161.6 (C), 159.5 (C), 156.8 (C), 147.5 (C), 144.8 (C), 129.1 (CH), 125.0 (C), 119.4 (CH), 113.1 (CH), 110.7 (CH), 99.7 (CH), 99.4 (CH), 86.8 (CH), 67.3 (CH<sub>2</sub>), 55.4 (CH<sub>3</sub>), 55.2 (CH<sub>3</sub>), 55.0 (CH<sub>3</sub>), 53.9 (CH), 52.7 (CH), 34.2 (CH<sub>2</sub>); IR (KBr) 2961, 2897, 2845, 1608, 1487, 1261, 1204, 1139, 1051 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> [M]<sup>+</sup> 326.1518, found 326.1503.



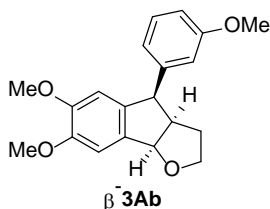
**β-3Bb**: 30.0 mg, 86%, **α-3Bb** : **β-3Bb** = 1 : 14; <sup>1</sup>H-NMR for **β-3Bb** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.16 (1H, t, *J* = 8.0 Hz), 6.73 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.8 Hz), 6.64 (1H, d, *J* = 1.6 Hz), 6.62 (1H, d, *J* = 8.0 Hz), 6.59 (1H, s), 6.39 (1H, d, *J* = 2.4 Hz), 5.37 (1H, d, *J* = 7.6 Hz), 4.54 (1H, d, *J* = 9.2 Hz), 3.84 (3H, s), 3.75-3.68 (4H, m), 3.57 (3H, s), 3.48 (1H, q, *J* = 7.2 Hz), 3.42-3.36 (1H, m), 1.65-1.56 (1H, m), 1.37-1.30 (1H, m); <sup>13</sup>C-NMR for **β-3Bb** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 161.4 (C), 159.2 (C), 157.0 (C), 145.2 (C), 143.5 (C), 128.6 (CH), 124.3 (C), 121.0 (CH), 114.2 (CH), 111.1 (CH), 100.0 (CH), 99.6 (CH), 86.9 (CH), 68.5 (CH<sub>2</sub>), 55.4 (CH<sub>3</sub>), 55.1 (CH<sub>3</sub>), 55.0 (CH<sub>3</sub>), 49.3

(CH), 47.3 (CH), 29.3 (CH<sub>2</sub>); IR (film) 3001, 2943, 2866, 2837, 1601, 1489, 1456, 1207, 1144, 1051, 756 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> [M]<sup>+</sup> 326.1518, found 326.1494.

### Scheme 18

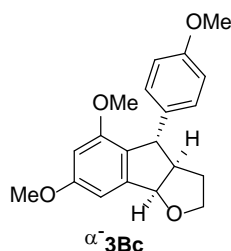


**α-3Ab**: 73.9 mg, 72%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.22 (1H, t, *J* = 8.0 Hz), 6.97 (1H, s), 6.77 (1H, dd, *J* = 8.4, 0.8 Hz), 6.68 (1H, d, *J* = 7.6 Hz), 6.62 (1H, dd, *J* = 2.4, 2.0 Hz), 6.46 (1H, s), 5.57 (1H, d, *J* = 6.8 Hz), 4.13 (1H, d, *J* = 4.0 Hz), 3.94-3.89 (4H, m), 3.77 (3H, s), 3.76-3.70 (4H, m), 3.07-3.01 (1H, m), 2.26-2.16 (1H, m), 1.96-1.89 (1H, m); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 159.7 (C), 150.2 (C), 149.1 (C), 147.5 (C), 137.7 (C), 133.8 (C), 129.5 (CH), 119.9 (CH), 113.5 (CH), 111.2 (CH), 107.2 (CH), 107.1 (CH), 86.7 (CH), 67.2 (CH<sub>2</sub>), 57.6 (CH), 55.8 (2C, CH<sub>3</sub>), 55.0 (CH<sub>3</sub>), 53.4 (CH), 33.9 (CH<sub>2</sub>); IR (film) 3001, 2955, 2864, 2833, 1607, 1584, 1504, 1265, 1225, 1103, 1049, 756 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> [M]<sup>+</sup> 326.1518, found 326.1522.

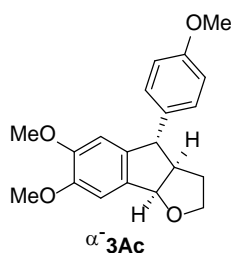


**β-3Ab**: 12.6 mg, 38%, **α-3Ab** : **β-3Ab** = 1 : 2; <sup>1</sup>H-NMR for **β-3Ab** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.26 (1H, t, *J* = 8.0 Hz), 6.99 (1H, s), 6.81 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.4 Hz), 6.77 (1H, d, *J* = 7.6 Hz), 6.73 (1H, dd, *J* = 2.4, 1.6 Hz), 6.60 (1H, s), 5.48 (1H, d, *J* = 7.6 Hz), 4.57 (1H, d, *J* = 8.8 Hz), 3.92 (3H, s), 3.78-3.71 (7H, m), 3.52 (1H, q, *J* = 8.0 Hz), 3.42-3.35 (1H, m), 1.61-1.52 (1H, m), 1.42-1.34 (1H, m); <sup>13</sup>C-NMR for **β-3Ab** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 159.6 (C), 149.9 (C), 149.2 (C), 143.4 (C), 135.8 (C), 134.9 (C), 129.3 (CH), 121.6 (CH), 114.9 (CH), 111.7 (CH), 107.7 (CH), 107.2 (2C, CH), 86.3 (CH), 67.8 (CH<sub>2</sub>), 56.0 (CH<sub>3</sub>), 55.9 (CH<sub>3</sub>), 55.1 (CH<sub>3</sub>), 51.5 (CH), 47.8 (CH), 29.2 (CH<sub>2</sub>); IR (film) 3001, 2938, 2862, 2833, 1607, 1584, 1504, 1464, 1263, 1225, 1093, 1049, 754 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> [M]<sup>+</sup> 326.1518, found 326.1511.

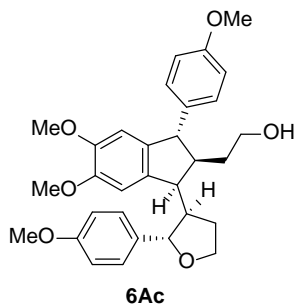
### Scheme 19-20



**α-3Bc:** 88.6 mg, 93%; mp 108.9-109.6 °C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 6.97-6.93 (2H, m), 6.80-6.76 (2H, m), 6.59 (1H, d, *J* = 2.4 Hz), 6.34 (1H, d, *J* = 2.0 Hz), 5.63 (1H, d, *J* = 7.6 Hz), 4.21 (1H, d, *J* = 1.2 Hz), 3.86-3.81 (4H, m), 3.77 (3H, s), 3.67 (1H, q, *J* = 6.8 Hz), 3.61 (3H, s), 2.95-2.89 (1H, m), 2.31-2.22 (1H, m), 1.86-1.78 (1H, m); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 161.5 (C), 157.6 (C), 156.8 (C), 144.6 (C), 137.9 (C), 127.8 (2C, CH), 125.4 (C), 113.5 (2C, CH), 99.6 (CH), 99.4 (CH), 86.8 (CH), 67.2 (CH<sub>2</sub>), 55.4 (CH<sub>3</sub>), 55.2 (CH<sub>3</sub>), 55.1 (CH<sub>3</sub>), 53.0 (CH), 52.9 (CH), 34.1 (CH<sub>2</sub>); IR (KBr) 3001, 2936, 2878, 1599, 1512, 1252, 1207, 1140, 1053 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> [M]<sup>+</sup> 326.1518, found 326.1522.



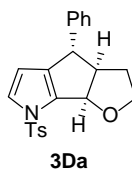
**α-3Ac:** 26.0 mg, 77%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.02-6.98 (2H, m), 6.97 (1H, s), 6.86-6.82 (2H, m), 6.43 (1H, s), 5.55 (1H, d, *J* = 7.6 Hz), 4.11 (1H, d, *J* = 3.6 Hz), 3.95-3.89 (4H, m), 3.79 (3H, s), 3.77-3.71 (4H, m), 3.03-2.97 (1H, m), 2.24-2.15 (1H, m), 1.95-1.89 (1H, m); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 158.1 (C), 150.3 (C), 149.1 (C), 138.3 (C), 137.9 (C), 133.7 (C), 128.4 (2C, CH), 113.9 (2C, CH), 107.1 (2C, CH), 86.7 (CH), 67.3 (CH<sub>2</sub>), 56.8 (CH), 55.8 (2C, CH<sub>3</sub>), 55.2 (CH<sub>3</sub>), 53.8 (CH), 33.8 (CH<sub>2</sub>); IR (film) 3007, 2957, 2864, 2835, 1608, 1508, 1249, 1221, 1099, 1038, 754 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> [M]<sup>+</sup> 326.1518, found 326.1528.



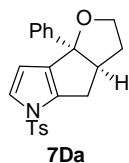
**6Ac:** 2.8 mg, 11%; mp 126.0-127.0 °C; <sup>1</sup>H-NMR (Benzene-d<sub>6</sub>, 400 MHz) δ 7.56 (2H, d, *J* =

8.8 Hz), 7.08 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.07 (1H, s), 6.93 (2H, d,  $J = 9.2$  Hz), 6.86 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz), 6.53 (1H, s), 4.97 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz), 3.99 (1H, q,  $J = 7.6$  Hz), 3.87 (1H, d,  $J = 6.8$  Hz), 3.71 (1H, td,  $J = 9.2, 3.6$  Hz), 3.57 (3H, s), 3.35 (3H, s), 3.34 (3H, s), 3.31 (1H, dd,  $J = 7.6, 2.4$  Hz), 3.27 (3H, s), 3.19-3.10 (1H, brm), 3.09-3.00 (1H, brm), 2.54-2.44 (2H, m), 1.85-1.77 (1H, m), 1.69-1.64 (2H, m), 1.43-1.33 (1H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR (Benzene- $\text{d}_6$ , 100 MHz)  $\delta$  159.8 (C), 159.1 (C), 150.2 (C), 149.1 (C), 140.7 (C), 136.4 (C), 135.6 (C), 134.2 (C), 130.1 (2C, CH), 128.6 (2C, CH), 114.4 (2C, CH), 114.2 (2C, CH), 110.4 (CH), 109.0 (CH), 83.8 (CH), 67.7 (CH<sub>2</sub>), 61.6 (CH<sub>2</sub>), 59.2 (CH<sub>3</sub>), 56.1 (CH), 55.4 (CH<sub>3</sub>), 54.7 (2C, CH<sub>3</sub>), 52.4 (CH), 48.5 (CH), 43.8 (CH), 32.1 (CH<sub>2</sub>), 28.2 (CH<sub>2</sub>); IR (KBr) 3443, 2936, 2910, 2891, 1613, 1517, 1504, 1248, 1050, 1034, 829  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{O}_6$   $[\text{M}]^+$  504.2512, found 504.2511.

## Scheme 26



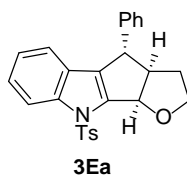
**3Da:** 50.1 mg, 76%; mp 150.0-151.1  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.99 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.31-7.27 (3H, m), 7.23-7.18 (1H, m), 7.14 (1H, d,  $J = 3.2$  Hz), 7.07-7.05 (2H, m), 5.92 (1H, d,  $J = 3.2$  Hz), 5.65 (1H, d,  $J = 6.4$  Hz), 3.92 (1H, ddd,  $J = 8.8, 6.8, 3.2$  Hz), 3.87 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz), 3.59 (1H, td,  $J = 9.2, 5.2$  Hz), 3.33-3.27 (1H, m), 2.42 (3H, s), 2.16-2.07 (1H, m), 2.00-1.94 (1H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  144.74 (C), 144.70 (C), 136.8 (C), 136.3 (C), 136.2 (C), 129.6 (2C, CH), 128.6 (2C, CH), 127.6 (2C, CH), 126.9 (2C, CH), 126.6 (CH), 126.5 (CH), 108.5 (CH), 79.5 (CH), 66.8 (CH<sub>2</sub>), 59.6 (CH), 51.3 (CH), 33.9 (CH<sub>2</sub>), 21.6 (CH<sub>3</sub>); IR (KBr) 2932, 2870, 1597, 1373, 1180, 1134, 671  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{NS}$   $[\text{M}]^+$  379.1242, found 379.1220.



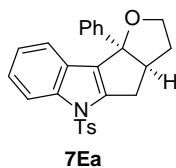
**7Da:** 3.9 mg, 6%; mp 125.2-127.1  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.74 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.33 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.29-7.18 (5H, m), 7.14 (1H, d,  $J = 3.2$  Hz), 6.06 (1H, d,  $J = 3.2$  Hz), 3.92 (1H, ddd,  $J = 8.8, 6.4, 3.6$  Hz), 3.71 (1H, dt,  $J = 5.2, 9.2$  Hz), 3.29-3.20 (2H, m), 2.74 (1H, d,  $J = 14.0$  Hz), 2.44 (3H, s), 2.29-2.20 (1H, m), 1.78-1.71 (1H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  145.0 (2C, C), 137.9 (C), 136.08 (C), 133.2 (C), 130.0 (2C, CH), 128.0 (2C, CH), 126.8 (CH), 126.7 (2C, CH), 125.6 (CH), 125.2 (2C, CH), 108.3 (CH), 92.1 (C), 67.7 (CH<sub>2</sub>), 56.8 (CH), 34.9 (CH<sub>2</sub>), 32.9 (CH<sub>2</sub>), 21.6 (CH<sub>3</sub>); IR (KBr) 2947, 2870, 1597, 1366, 1173, 1126, 671

cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>NS [M]<sup>+</sup> 379.1242, found 379.1269.

### Scheme 27

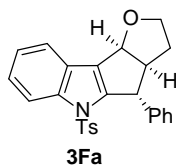


**3Ea**: 42.8 mg, 91%; mp 201.0-201.3 °C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 8.06 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 8.01 (1H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.29-7.20 (6H, m), 7.12-7.09 (2H, m), 7.06 (1H, d, *J* = 7.6 Hz), 7.00 (1H, d, *J* = 7.2 Hz), 5.92 (1H, dd, *J* = 6.8, 1.2 Hz), 4.10 (1H, dd, *J* = 3.6, 2.0 Hz), 4.06 (1H, ddd, *J* = 8.4, 6.8, 2.4 Hz), 3.71 (1H, td, *J* = 9.6, 4.4 Hz), 3.45-3.40 (1H, m), 2.35 (3H, s), 2.25-2.16 (1H, m), 2.11-2.06 (1H, m); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 144.6 (C), 143.5 (C), 141.6 (C), 140.4 (C), 135.5 (C), 130.3 (C), 129.5 (2C, CH), 128.7 (2C, CH), 127.5 (2C, CH), 127.0 (2C, CH), 126.7 (CH), 125.3 (C), 124.6 (CH), 123.2 (CH), 120.1 (CH), 114.5 (CH), 80.7 (CH), 66.9 (CH<sub>2</sub>), 58.9 (CH), 50.7 (CH), 34.0 (CH<sub>2</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>); IR (KBr) 2963, 2839, 1605, 1358, 1173, 1126, 756, 671, 579 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>NS [M]<sup>+</sup> 429.1399, found 429.1385.

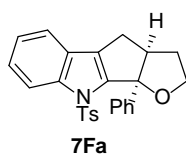


**7Ea**: 1.9 mg, 4%; mp 156.5-157.4 °C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 8.01 (1H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.74 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.31-7.19 (8H, m), 7.14-7.07 (2H, m), 7.06 (1H, d, *J* = 7.6 Hz), 4.15 (1H, ddd, *J* = 8.8, 7.2, 3.2 Hz), 3.72 (1H, td, *J* = 9.2, 5.2 Hz), 3.59 (1H, dd, *J* = 17.2, 8.0 Hz), 3.32 (1H, tt, *J* = 8.8, 2.8 Hz), 3.07 (1H, dd, *J* = 17.6, 2.8 Hz), 2.37-2.29 (4H, m), 1.85 (1H, ddt, *J* = 12.4, 5.6, 3.2 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 145.0 (C), 144.3 (C), 144.0 (C), 140.7 (C), 135.5 (C), 129.9 (2C, CH), 128.2 (2C, CH), 127.0 (CH), 126.9 (C), 126.5 (2C, CH), 125.3 (C), 125.2 (2C, CH), 123.9 (CH), 123.7 (CH), 119.5 (CH), 114.3 (CH), 92.1 (C), 67.8 (CH<sub>2</sub>), 56.1 (CH), 35.0 (CH<sub>2</sub>), 34.8 (CH<sub>2</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>); IR (KBr) 3057, 2947, 2843, 1615, 1597, 1445, 1371, 1178, 1007 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>NS [M]<sup>+</sup> 429.1399, found 429.1411.

### Scheme 28

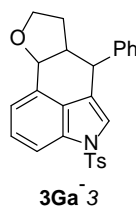


**3Fa:** mp 184.6-185.9 °C;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.97-7.90 (1H, m), 7.66-7.62 (1H, m), 7.29-7.20 (6H, m), 7.32-7.23 (5H, m), 7.10-7.04 (4H, m), 6.94 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 5.78 (1H, dd,  $J = 6.8, 1.2$  Hz), 4.59 (1H, s), 3.86 (1H, ddd,  $J = 8.8, 6.8, 5.2$  Hz), 3.65 (1H, q,  $J = 8.4$  Hz), 3.31-3.26 (1H, m), 2.33-2.23 (4H, m), 2.00-1.93 (1H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  146.0 (C), 144.4 (C), 143.7 (C), 140.5 (C), 135.2 (C), 129.4 (2C, CH), 128.7 (2C, CH), 127.8 (2C, CH), 126.8 (2C, CH), 126.7 (CH), 125.8 (C), 125.3 (C), 124.2 (CH), 123.5 (CH), 119.7 (CH), 114.4 (CH), 79.8 (CH), 66.8 ( $\text{CH}_2$ ), 58.3 (CH), 53.5 (CH), 34.2 ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ); IR (KBr) 2940, 2847, 1597, 1443, 1366, 1173, 1049, 1003, 756, 671  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{NS}$   $[\text{M}]^+$  429.1399, found 429.1398.



**7Fa:** mp 188.0-189.0 °C;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  8.11 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.68 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.44 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz), 7.35-7.22 (7H, m), 7.08 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 4.22 (1H, dt,  $J = 8.8, 6.0$  Hz), 3.88 (1H, td,  $J = 8.0, 5.6$  Hz), 3.33-3.27 (1H, m), 3.16 (1H, dd,  $J = 16.0, 8.4$  Hz), 2.64 (1H, dd,  $J = 16.0, 2.4$  Hz), 2.40-2.31 (1H, m), 2.29 (3H, s), 1.85-1.78 (1H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  144.9 (C), 144.1 (C), 142.4 (C), 140.8 (C), 135.6 (C), 129.3 (C), 129.2 (2C, CH), 128.1 (2C, CH), 127.4 (2C, CH), 126.6 (CH), 125.9 (C), 124.9 (2C, CH), 124.8 (CH), 123.2 (CH), 119.7 (CH), 115.1 (CH), 93.3 (C), 68.5 ( $\text{CH}_2$ ), 58.6 (CH), 35.2 ( $\text{CH}_2$ ), 29.3 ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ); IR (KBr) 2968, 2920, 2853, 1595, 1449, 1373, 1175, 964  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{NS}$   $[\text{M}]^+$  429.1399, found 429.1403.

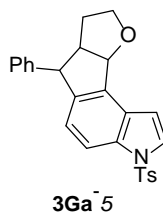
## Scheme 29



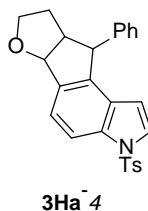
**3Ga-3 :**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.88 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.6$  Hz), 7.70 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.40-7.30 (5H, m), 7.24-7.22 (2H, m), 7.19 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 6.92 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz), 4.90 (1H, d,  $J = 4.4$  Hz), 4.10 (1H, q,  $J = 8.0$  Hz), 4.02 (1H, td,  $J = 9.6, 4.4$  Hz), 3.82 (1H, dd,  $J = 9.6, 2.0$  Hz), 2.67-2.61 (1H, m), 2.34 (3H, s), 2.17-2.08 (1H, m), 1.99-1.81 (1H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  144.7 (C), 142.3 (C), 135.3 (C), 133.5 (C), 129.7 (2C, CH), 129.4 (C), 128.7 (4C, CH), 128.0 (C), 127.1 (CH), 126.7 (2C, CH), 125.7 (CH), 123.3 (C), 122.6 (CH), 121.6 (CH), 113.5 (CH), 76.6 (CH), 66.6 ( $\text{CH}_2$ ), 46.4 (CH), 40.9 (CH), 29.8 ( $\text{CH}_2$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ );



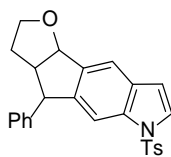
IR (film) 3024, 2932, 2878, 1597, 1443, 1366, 1180, 1111, 1034, 756, 671  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{NS}$   $[\text{M}]^+$  429.1399, found 429.1392.



**3Ga-5** : mp 192.7-193.4  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.89 (1H, d,  $J$  = 8.8 Hz), 7.77 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz), 7.63 (1H, brs), 7.29-7.19 (5H, m), 7.05 (2H, d,  $J$  = 7.6 Hz), 6.90 (1H, d,  $J$  = 8.8 Hz), 6.84 (1H, brs), 5.83 (1H, d,  $J$  = 7.6 Hz), 4.26 (1H, brs), 3.91 (1H, q,  $J$  = 7.2 Hz), 3.72 (1H, q,  $J$  = 7.2 Hz), 3.18-3.11 (1H, brm), 2.35 (3H, s), 2.29-2.19 (1H, m), 1.95-1.91 (1H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  145.8 (C), 144.9 (C), 141.2 (C), 135.4 (C), 134.6 (C), 134.1 (C), 129.9 (2C, CH), 128.6 (2C, CH), 127.66 (C), 127.65 (2C, CH), 127.0 (CH), 126.9 (2C, CH), 126.4 (CH), 121.5 (CH), 114.6 (CH), 106.9 (CH), 85.8 (CH), 67.8 ( $\text{CH}_2$ ), 57.7 (CH), 53.5 (CH), 33.9 ( $\text{CH}_2$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ); IR (KBr) 2947, 2862, 1597, 1366, 1180, 1134, 664  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{NS}$   $[\text{M}]^+$  429.1399, found 429.1394.

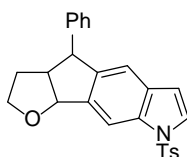


**3Ha-4** : mp 199.0-201.4  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.95 (1H, d,  $J$  = 8.8 Hz), 7.75 (2H, d,  $J$  = 8.8 Hz), 7.43-7.41 (2H, m), 7.28-7.18 (5H, m), 7.06-7.04 (2H, m), 6.07 (1H, dd,  $J$  = 3.6, 0.8 Hz), 5.67 (1H, d,  $J$  = 6.8 Hz), 4.35 (1H, d,  $J$  = 3.6 Hz), 3.90 (1H, ddd,  $J$  = 8.8, 7.2, 4.8 Hz), 3.71 (1H, td,  $J$  = 8.8, 6.0 Hz), 3.14-3.08 (1H, m), 2.35 (3H, s), 2.28-2.19 (1H, m), 1.98-1.91 (1H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  144.9 (C), 144.7 (C), 138.4 (C), 137.1 (C), 135.6 (C), 135.3 (C), 129.9 (2C, CH), 128.7 (2C, CH), 127.6 (2C, CH), 127.2 (C), 126.9 (2C, CH), 126.6 (CH), 126.4 (CH), 121.6 (CH), 113.4 (CH), 106.9 (CH), 87.0 (CH), 67.5 ( $\text{CH}_2$ ), 57.1 (CH), 53.9 (CH), 33.9 ( $\text{CH}_2$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ); IR (KBr) 2947, 2862, 1597, 1373, 1173, 1134, 1049, 756, 679  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{NS}$   $[\text{M}]^+$  429.1399, found 429.1391.



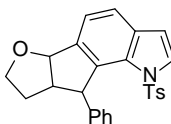
**3Ha-6**

**3Ha-6** :  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.58-7.55 (4H, m), 7.50 (1H, d,  $J = 3.6$  Hz), 7.33-7.26 (3H, m), 7.10 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.06 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 6.63 (1H, d,  $J = 4.4$  Hz), 5.56 (1H, d,  $J = 6.8$  Hz), 4.32 (1H, d,  $J = 4.4$  Hz), 3.94 (1H, td,  $J = 8.0, 4.8$  Hz), 3.81 (1H, q,  $J = 8.4$  Hz), 3.15-3.09 (1H, m), 2.32 (3H, s), 2.29-2.19 (1H, m), 2.02-1.95 (1H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  145.7 (C), 144.7 (C), 144.0 (C), 138.1 (C), 136.0 (C), 134.8 (C), 131.2 (C), 129.6 (2C, CH), 128.6 (2C, CH), 127.7 (2C, CH), 126.8 (3C, CH), 126.5 (CH), 118.0 (CH), 110.4 (CH), 109.3 (CH), 86.0 (CH), 67.9 ( $\text{CH}_2$ ), 57.1 (CH), 54.0 (CH), 33.6 ( $\text{CH}_2$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3017, 2932, 2862, 1597, 1450, 1373, 1219, 1173, 756, 671  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{NS}$   $[\text{M}]^+$  429.1399, found 429.1381.



**3Ia-5**

**3Ia-5** :  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  8.08 (1H, s), 7.81 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.53 (1H, d,  $J = 3.6$  Hz), 7.30-7.18 (5H, m), 7.10-7.05 (3H, m), 6.50 (1H, d,  $J = 4.0$  Hz), 5.64 (1H, d,  $J = 6.8$  Hz), 4.22 (1H, d,  $J = 4.8$  Hz), 3.96 (1H, ddd,  $J = 8.8, 8.0, 4.8$  Hz), 3.80 (1H, td,  $J = 8.8, 6.4$  Hz), 3.17-3.11 (1H, m), 2.35 (3H, s), 2.28-2.19 (1H, m), 1.98-1.92 (1H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  145.6 (C), 144.8 (C), 142.3 (C), 139.5 (C), 135.3 (C), 134.8 (C), 132.3 (C), 129.9 (2C, CH), 128.6 (2C, CH), 127.7 (2C, CH), 127.0 (CH), 126.9 (2C, CH), 126.5 (CH), 117.5 (CH), 110.5 (CH), 108.7 (CH), 86.4 (CH), 67.9 ( $\text{CH}_2$ ), 56.7 (CH), 54.0 (CH), 33.3 ( $\text{CH}_2$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2970, 2932, 2862, 1597, 1443, 1373, 1173, 756  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{NS}$   $[\text{M}]^+$  429.1399, found 429.1402.



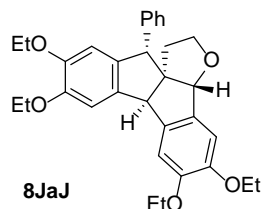
**3Ia-7**

**3Ia-7** :  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.57-7.55 (2H, m), 7.42 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.12 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.10-7.08 (3H, m), 6.95 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 6.77-6.74 (2H, m), 6.71 (1H, d,  $J = 4.0$  Hz), 5.62 (1H, d,  $J = 6.8$  Hz), 5.32 (1H, s), 3.80 (1H, dt,  $J = 8.0, 7.2$  Hz), 3.51 (1H, q,  $J = 7.6$  Hz), 2.89 (1H, dt,  $J = 9.6, 7.2$  Hz), 2.35-2.27 (4H, m), 1.77-1.69 (1H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,

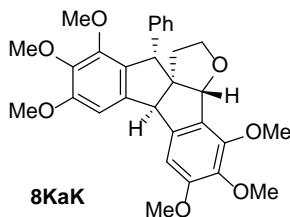
100 MHz)  $\delta$  146.0 (C), 144.0 (C), 142.1 (C), 135.7 (C), 133.3 (C), 132.6 (C), 129.5 (2C, CH + C), 129.4 (CH), 128.2 (2C, CH), 127.2 (2C, CH), 126.1 (2C, CH), 125.7 (CH), 121.9 (CH), 121.5 (CH), 110.0 (CH), 85.5 (CH), 67.1 (CH<sub>2</sub>), 55.6 (CH), 52.9 (CH), 33.6 (CH<sub>2</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>); IR (film) 3017, 2932, 2862, 1597, 1450, 1373, 1219, 1173, 756, 671 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>NS [M]<sup>+</sup> 429.1399, found 429.1402.

**Table 1**

アリールアルデヒド **1** (3 eq.)とホモシンナミルアルコール **2a** (1 eq.)を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>に溶解し、室温 (または、(CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>に溶解し、50 °C)で、BF<sub>3</sub>・OEt<sub>2</sub> (3 eq.)を滴下した。アルゴン雰囲気下で攪拌した後(攪拌時間は Table 1 を参照)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させ、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>で抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、多環性化合物 **8** を得た。



**8JaJ**: 0.252 g, 84%; mp 106.0-108.5 °C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  7.31 (2H, m), 7.24 (1H, m), 7.07 (2H, brd, *J* = 6.8 Hz), 6.92 (1H, s), 6.89 (1H, s), 6.87 (1H, s), 6.50 (1H, s), 5.28 (1H, s), 4.49 (1H, s), 4.48 (1H, s), 4.17-4.00 (6H, m), 3.90 (2H, dq, *J* = 6.8, 2.4 Hz), 3.84 (1H, ddd, *J* = 12.0, 7.2, 4.4 Hz), 3.65 (1H, dt, *J* = 8.4, 6.4 Hz), 1.70 (1H, m), 1.54 (1H, m), 1.47 (3H, t, *J* = 6.8 Hz), 1.45 (3H, t, *J* = 6.8 Hz), 1.44 (3H, t, *J* = 6.8 Hz), 1.33 (3H, t, *J* = 6.8 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  149.8 (C), 149.1 (C), 148.9 (C), 148.6 (C), 143.0 (C), 137.0 (2C, C), 136.3 (C), 133.5 (C), 129.0 (CH), 128.4 (2C, CH), 126.6 (2C, CH), 110.6 (CH), 110.0 (CH), 109.2 (CH), 109.1 (CH), 93.7 (CH), 68.6 (C), 68.2 (CH<sub>2</sub>), 65.0 (CH<sub>2</sub>), 64.9 (CH<sub>2</sub>), 64.5 (CH<sub>2</sub>), 64.4 (CH<sub>2</sub>), 60.5 (CH), 57.9 (CH), 35.1 (CH<sub>2</sub>), 14.90 (CH<sub>3</sub>), 14.86 (CH<sub>3</sub>), 14.84 (CH<sub>3</sub>), 14.7 (CH<sub>3</sub>); IR (KBr) 2978, 2936, 1508 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub> [M]<sup>+</sup> 500.2563, found 500.2561.



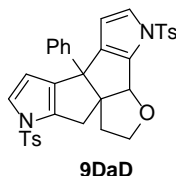
**8KaK**: 0.187 g, 91%; mp 169.1-169.8 °C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  7.28 (2H, m), 7.19 (1H, m), 7.08 (2H, brs), 6.94 (1H, s), 6.66 (1H, s), 5.28 (1H, s), 4.82 (1H, s), 4.58 (1H, s), 4.11

(3H, s), 3.89 (3H, s), 3.86 (1H, m), 3.84 (3H, s), 3.82 (3H, s), 3.74 (3H, s), 3.63 (1H, q,  $J = 6.8$  Hz), 3.31 (3H, s), 1.69 (2H, t,  $J = 6.8$  Hz);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  154.1 (C), 154.0 (C), 149.5 (C), 149.3 (C), 143.5 (C), 141.9 (C), 141.4 (C), 140.5 (C), 137.7 (C), 130.5 (C), 129.0 (C), 128.3 (3C, CH), 126.4 (2C, CH), 103.4 (CH), 103.2 (CH), 95.0 (CH), 68.3 (C), 67.3 ( $\text{CH}_2$ ), 60.9 ( $\text{CH}_3$ ), 60.8 ( $\text{CH}_3$ ), 60.6 ( $\text{CH}_3$ ), 60.0 ( $\text{CH}_3$ ), 57.4 (CH), 56.0 ( $\text{CH}_3$ ), 55.8 ( $\text{CH}_3$ ), 55.7 (CH), 34.5 ( $\text{CH}_2$ ); IR (KBr) 2967, 2870, 1602, 1142, 1055  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_7$   $[\text{M}]^+$  504.2148, found 504.2133.

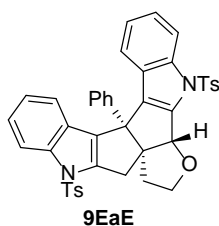
### Scheme 31, Table 2

アリールアルデヒド **1** (3 eq.)と環化体 **3** (1 eq.)を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ に溶解し、室温(または、 $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ に溶解し、 $50^\circ\text{C}$ )で、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (3 eq.)を滴下した。アルゴン雰囲気下で攪拌した後(攪拌時間は Scheme 22 および Table 2 を参照)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させ、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ で抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、多環性化合物 **8** または **9** を得た。

### Scheme 31

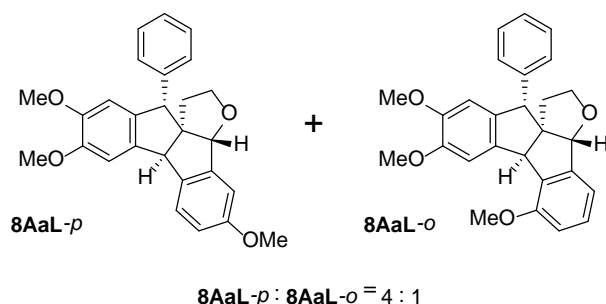


**9DaD**: 40.0 mg, 32%; mp 228.1-228.6  $^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.97 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.74 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.35 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.30 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.24-7.19 (3H, m), 7.15 (1H, d,  $J = 3.2$  Hz), 7.09 (1H, d,  $J = 3.2$  Hz), 6.88 (2H, dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz), 6.08 (1H, d,  $J = 3.2$  Hz), 5.89 (1H, d,  $J = 3.6$  Hz), 5.24 (1H, s), 3.72 (1H, ddd,  $J = 8.8, 7.2, 4.0$  Hz), 3.40 (1H, d,  $J = 16.4$  Hz), 3.18 (1H, td,  $J = 9.2, 6.0$  Hz), 3.10 (1H, d,  $J = 16.8$  Hz), 2.45 (3H, s), 2.43 (3H, s), 1.62-1.47 (2H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  145.2 (C), 144.7 (C), 142.4 (C), 138.1 (C), 137.1 (C), 136.1 (C), 135.8 (C), 134.7 (C), 133.6 (C), 130.2 (2C, CH), 129.6 (2C, CH), 128.2 (2C, CH), 127.8 (2C, CH), 127.7 (2C, CH), 126.9 (CH), 126.7 (2C, CH), 126.6 (CH), 124.9 (CH), 108.0 (CH), 107.8 (CH), 87.8 (CH), 79.0 (C), 67.3 ( $\text{CH}_2$ ), 59.9 (C), 39.6 ( $\text{CH}_2$ ), 37.6 ( $\text{CH}_2$ ), 21.68 ( $\text{CH}_3$ ), 21.65 ( $\text{CH}_3$ ); IR (KBr) 3132, 3063, 2940, 2862, 1597, 1373, 1180, 1134, 671  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$   $[\text{M}]^+$  610.1596, found 610.1604.

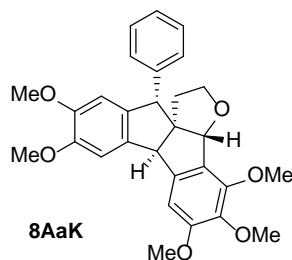


**9EaE:** 37.5 mg, 77%; mp 251.9-253.7 °C;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  8.05-8.01 (3H, m), 7.99 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz), 7.75 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.39 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz), 7.30-7.17 (10H, m), 7.12 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.01 (1H, t,  $J = 7.6$  Hz), 6.93 (2H, brd,  $J = 6.4$  Hz), 5.63 (1H, s), 3.94 (1H, dt,  $J = 8.4, 4.8$  Hz), 3.84 (1H, d,  $J = 17.2$  Hz), 3.48-3.42 (2H, m), 2.35 (6H, s), 1.79-1.75 (2H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  145.3 (C), 144.7 (C), 141.1 (C), 140.3 (C), 140.2 (C), 140.1 (C), 139.6 (C), 135.6 (C), 135.2 (C), 131.1 (C), 130.4 (C), 130.1 (2C, CH), 129.5 (2C, CH), 128.5 (2C, CH), 127.9 (2C, CH), 127.5 (2C, CH), 127.3 (CH), 126.4 (2C, CH), 125.5 (C), 125.1 (C), 124.6 (CH), 123.8 (CH), 123.4 (CH), 123.2 (CH), 120.7 (CH), 119.8 (CH), 114.6 (CH), 114.5 (CH), 88.8 (CH), 77.3 (C), 67.7 ( $\text{CH}_2$ ), 59.8 (C), 40.5 ( $\text{CH}_2$ ), 37.2 ( $\text{CH}_2$ ), 21.5 (2C,  $\text{CH}_3$ ); IR (KBr) 3055, 2970, 2924, 2855, 1597, 1373, 1173, 571  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$   $[\text{M}]^+$  710.1909, found 710.1936.

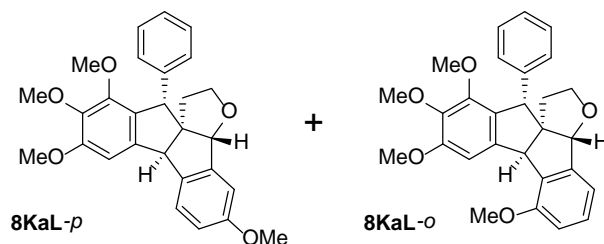
**Table 2**



**8AaL-p + 8AaL-o:** 0.345 g, 99%; mp 168.0-168.5 °C;  $^1\text{H-NMR}$  for **8AaL-p** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.37 (1H, d,  $J = 9.2$  Hz), 7.31 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 7.24 (1H, t,  $J = 7.2$  Hz), 7.07 (2H, brs), 6.92-6.90 (2H, m), 6.84 (1H, s), 6.51 (1H, s), 5.31 (1H, s), 4.56 (1H, s), 4.50 (1H, s), 3.90-3.86 (4H, m), 3.78 (3H, s), 3.71-3.64 (4H, m), 1.72 (1H, dt,  $J = 11.6, 6.4$  Hz), 1.59 (1H, dt,  $J = 12.8, 7.6$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  for **8AaL-p** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  159.7 (C), 149.0 (C), 143.1 (C), 143.0 (C), 136.7 (C), 136.4 (C), 136.2 (C), 128.8 (2C, CH), 128.4 (2C, CH), 126.7 (CH), 124.6 (CH), 116.2 (CH), 109.7 (CH), 108.2 (CH), 106.6 (CH), 93.7 (CH), 68.5 ( $\text{CH}_2$ ), 68.4 (C), 59.5 (CH), 58.0 (CH), 55.9 ( $\text{CH}_3$ ), 55.8 ( $\text{CH}_3$ ), 55.3 ( $\text{CH}_3$ ), 34.6 ( $\text{CH}_2$ ); IR (KBr) 2932, 2832, 1605, 1497, 1296, 1219, 1096  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_4$   $[\text{M}]^+$  414.1831, found 414.1829.

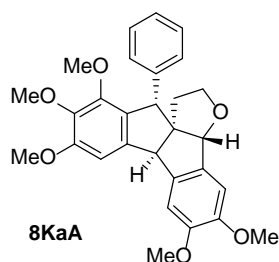


**8AaK**: 0.423 g, 98%; mp 149.9-150.5 °C;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.31 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 7.23 (1H, t,  $J = 7.2$  Hz), 7.15 (1H, s), 7.07 (2H, brs), 6.67 (1H, s), 6.50 (1H, s), 5.28 (1H, s), 4.77 (1H, s), 4.48 (1H, s), 4.08 (3H, s), 3.88-3.84 (10H, m), 3.71 (3H, s), 3.68 (1H, q,  $J = 6.8$  Hz), 1.71 (1H, dt,  $J = 12.8, 6.8$  Hz), 1.62 (1H, dt,  $J = 12.8, 6.8$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  154.1 (C), 149.4 (C), 149.0 (C), 148.9 (C), 143.4 (C), 142.1 (C), 137.5 (C), 136.7 (C), 136.4 (C), 129.3 (C), 128.7 (2C, CH), 128.4 (2C, CH), 126.6 (CH), 107.9 (CH), 107.8 (CH), 103.5 (CH), 94.5 (CH), 68.3 ( $\text{CH}_2$ ), 67.9 (C), 60.9 ( $\text{CH}_3$ ), 60.8 ( $\text{CH}_3$ ), 58.4 (CH), 57.6 (CH), 56.0 ( $\text{CH}_3$ ), 55.9 ( $\text{CH}_3$ ), 55.8 ( $\text{CH}_3$ ), 34.7 ( $\text{CH}_2$ ); IR (KBr) 2932, 2855, 1605, 1466, 1342, 1219, 1119, 1034  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{O}_6$   $[\text{M}]^+$  474.2042, found 474.2021.

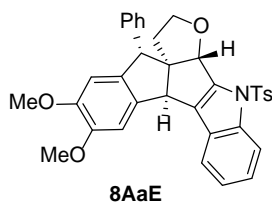


**8KaL-p** : **8KaL-o** = 7 : 1

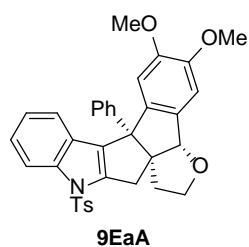
**8KaL-p** + **8KaL-o**: 0.229 g, 75%;  $^1\text{H-NMR}$  for **8KaL-p** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.40 (1H, d,  $J = 9.2$  Hz), 7.28 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 7.19 (1H, t,  $J = 7.2$  Hz), 7.08 (2H, brs), 6.92-6.90 (2H, m), 6.59 (1H, s), 5.32 (1H, s), 4.62 (1H, s), 4.60 (1H, s), 3.88 (1H, q,  $J = 7.6$  Hz), 3.84 (3H, s), 3.79 (3H, s), 3.73 (3H, s), 3.61 (1H, q,  $J = 7.6$  Hz), 3.32 (3H, s), 1.69 (2H, t,  $J = 6.8$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  for **8KaL-p** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  159.8 (C), 154.0 (C), 149.8 (C), 143.5 (2C, C), 141.5 (C), 140.0 (C), 136.4 (C), 130.6 (C), 128.3 (4C, CH), 126.4 (CH), 124.6 (CH), 116.1 (CH), 109.3 (CH), 102.5 (CH), 94.7 (CH), 68.2 ( $\text{CH}_2$ ), 67.8 (C), 60.6 ( $\text{CH}_3$ ), 59.9 (CH), 59.5 ( $\text{CH}_3$ ), 56.0 ( $\text{CH}_3$ ), 55.8 (CH), 55.3 ( $\text{CH}_3$ ), 34.5 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3009, 2940, 1736, 1597, 1481, 1335, 1211, 1119, 1065, 756  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_5$   $[\text{M}]^+$  444.1937, found 444.1946.



**8KaA:** 0.230 g, 76%; mp 161.9-162.5 °C;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.28 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 7.19 (1H, t,  $J = 7.2$  Hz), 7.08 (2H, brs), 6.99 (1H, s), 6.88 (1H, s), 6.60 (1H, s), 5.33 (1H, s), 4.61 (1H, s), 4.60 (1H, s), 3.96 (3H, s), 3.89-3.84 (7H, m), 3.74 (3H, s), 3.58 (1H, q,  $J = 6.8$  Hz), 3.32 (3H, s), 1.69 (2H, t,  $J = 6.8$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  154.0 (C), 150.1 (C), 149.8 (C), 149.4 (C), 143.5 (C), 141.6 (C), 139.9 (C), 136.4 (C), 133.7 (C), 130.8 (C), 128.3 (4C, CH), 126.4 (CH), 107.7 (CH), 106.7 (CH), 102.4 (CH), 95.0 (CH), 67.9 ( $\text{CH}_2$ ), 67.8 (C), 60.6 ( $\text{CH}_3$ ), 60.4 (CH), 59.9 ( $\text{CH}_3$ ), 56.3 ( $\text{CH}_3$ ), 56.0 ( $\text{CH}_3$ ), 55.92 (CH), 55.90 ( $\text{CH}_3$ ), 35.0 ( $\text{CH}_2$ ); IR (KBr) 2932, 2832, 1605, 1458, 1335, 1227, 1111  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{O}_6$   $[\text{M}]^+$  474.2042, found 474.2026.



**8AaE:** 51.2 mg, 90%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  8.05-8.01 (3H, m), 7.65 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz), 7.39-7.25 (5H, m), 7.22 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.16 (2H, brs), 7.04 (1H, s), 6.45 (1H, s), 5.75 (1H, d,  $J = 0.8$  Hz), 4.74 (1H, s), 4.59 (1H, s), 3.95-3.91 (4H, m), 3.71 (3H, s), 3.65 (1H, ddd,  $J = 10.4, 9.2, 5.2$  Hz), 2.34 (3H, s), 1.75 (1H, ddd,  $J = 12.8, 4.4, 2.4$  Hz), 1.50 (1H, ddd,  $J = 12.8, 10.4, 7.2$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  149.2 (C), 148.9 (C), 144.6 (C), 142.0 (C), 140.2 (C), 139.8 (C), 136.3 (C), 135.5 (C), 134.2 (C), 129.8 (C), 129.5 (2C, CH), 129.3 (2C, CH), 128.5 (2C, CH), 127.5 (2C, CH), 126.9 (CH), 125.4 (C), 124.6 (CH), 123.3 (CH), 119.6 (CH), 114.7 (CH), 108.5 (CH), 107.2 (CH), 87.3 (CH), 73.4 (C), 67.9 ( $\text{CH}_2$ ), 57.8 (CH), 56.1 ( $\text{CH}_3$ ), 56.0 ( $\text{CH}_3$ ), 55.9 (CH), 36.2 ( $\text{CH}_2$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3021, 2938, 2862, 1599, 1506, 1371, 1215, 1174, 1098, 754  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{NO}_5\text{S}$   $[\text{M}]^+$  577.1923, found 577.1910.



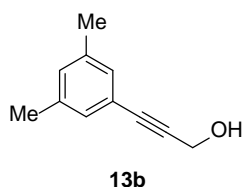
**9EaA:** 54.4 mg, 94%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  8.05 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.76 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz), 7.25-7.19 (7H, m), 7.09 (1H, t,  $J = 7.6$  Hz), 6.92-6.88 (3H, m), 6.86 (1H, s), 5.22 (1H, s), 3.91 (1H, ddd,  $J = 8.8, 6.8, 4.8$  Hz), 3.86 (3H, s), 3.83 (3H, s), 3.73 (1H, d,  $J = 18.0$  Hz), 3.57 (1H, td,  $J = 8.4, 6.4$  Hz), 3.33 (1H, d,  $J = 17.2$  Hz), 2.37 (3H, s), 1.76-1.63 (2H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  150.0 (C), 149.4 (C), 145.0 (C), 141.6 (C), 140.0 (C), 139.8 (C), 137.8 (C), 135.4 (C), 134.2 (C), 130.5 (C), 130.0 (2C, CH), 128.3 (2C, CH), 128.2 (2C, CH), 126.9 (CH), 126.5 (2C, CH), 125.6 (C), 123.7 (CH), 123.4 (CH), 119.1 (CH), 114.6 (CH), 107.7 (CH), 107.2 (CH), 94.6 (CH), 71.9 (C), 67.8 ( $\text{CH}_2$ ), 65.4 (C), 56.1 ( $\text{CH}_3$ ), 55.8 ( $\text{CH}_3$ ), 40.6 ( $\text{CH}_2$ ), 36.7 ( $\text{CH}_2$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3021, 2936, 2859, 1599, 1504, 1445, 1369, 1283, 1217, 1188, 1175, 1103, 758  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{NO}_5\text{S}$   $[\text{M}]^+$  577.1923, found 577.1928.



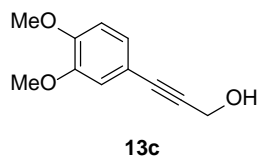
## 第二章 7員環形成を伴ったカスケード環化反応

### Scheme 35

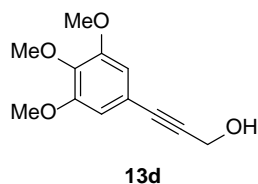
ブロモベンゼン **12** を  $\text{Pr}_2\text{NH}$  に溶解し、室温にて  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (0.02 eq.)、 $\text{PPh}_3$  (0.04 eq.)、プロパルギルアルコール (1.3 eq.)、 $\text{CuI}$  (0.04 eq.)を加えた後、アルゴン雰囲気下、80 °C で一晩撹拌した。室温に達するまで放冷した反応混合物を Hexane で希釈し、 $\text{Et}_2\text{O}$  でセライトろ過を行った後、ろ液の溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、カップリング体 **13** を得た。



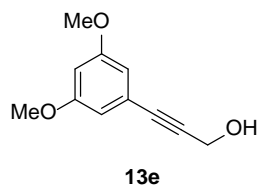
**13b**: pale yellow oil, 0.267 g, 56%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.07 (2H, s), 6.96 (1H, s), 4.48 (2H, d,  $J = 6.0$  Hz), 2.28 (6H, s), 1.63 (1H-OH, t,  $J = 6.4$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  137.8 (2C, C), 130.4 (CH), 129.3 (2C, CH), 122.0 (C), 86.84 (C), 86.0 (C), 51.7 ( $\text{CH}_2$ ), 21.0 (2C,  $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3331, 3035, 2918, 2864, 1598, 1454  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$   $[\text{M}]^+$  160.0888, found 160.0903.



**13c**: pale yellow oil, 0.726 g, 79%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.04 (1H, dd,  $J = 8.4, 2.0$  Hz), 6.95 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz), 6.79 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz), 4.49 (2H, d,  $J = 6.0$  Hz), 3.87 (3H, s), 3.86 (3H, s), 2.01 (1H-OH, brt,  $J = 6.0$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  149.6 (C), 148.5 (C), 124.9 (CH), 114.6 (C), 114.4 (CH), 110.9 (CH), 85.7 (C), 85.6 (C), 55.8 ( $\text{CH}_3$ ), 51.5 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3479, 3016, 2939, 2839, 1604, 1597, 1512, 1458, 1411  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$   $[\text{M}]^+$  192.0787, found 192.0781.

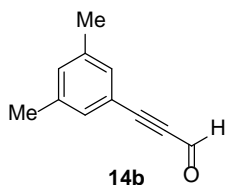


**13d**: pale yellow oil, 1.28 g, 98% ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  6.68 (2H, s), 4.49 (2H, d,  $J = 6.0$  Hz), 3.85 (3H, s), 3.84 (6H, s), 1.67 (1H-OH, t,  $J = 6.0$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  152.9 (2C, C), 138.8 (C), 117.5 (C), 108.8 (2C, CH), 86.3 (C), 85.5 (C), 60.8 ( $\text{CH}_3$ ), 56.0 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 51.4 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3331, 3005, 2937, 2839, 1589, 1454, 1417  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$   $[\text{M}]^+$  222.0892, found 222.0894.



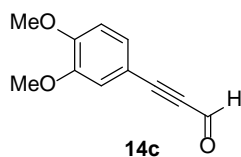
**13e**: pale yellow crystal, 1.16 g, 98%; mp 92.9-93.6  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  6.60 (2H, d,  $J = 2.8$  Hz), 6.45 (1H, t,  $J = 2.4$  Hz), 4.49 (2H, d,  $J = 6.8$  Hz), 3.77 (6H, s), 1.67 (1H-OH, t,  $J = 6.4$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  160.3 (2C, C), 123.7 (C), 109.4 (2C, CH), 101.7 (CH), 86.8 (C), 85.4 (C), 55.3 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 51.3 ( $\text{CH}_2$ ); IR (KBr) 3327, 3007, 2935, 2837, 1577, 1506, 1462, 1411  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$   $[\text{M}]^+$  192.0787, found 192.0786.

カップリング体 **13** (1 eq.)を DMSO に溶解し、IBX (2 eq.)を加えた。アルゴン雰囲気下、一時間攪拌した後、氷冷下で飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させ、セライトろ過を行った。ろ液を酢酸エチルで抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、アルデヒド **14** を得た。

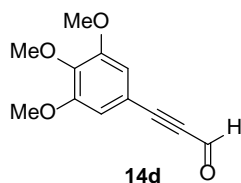


**14b**: pale yellow oil, 0.184 g, 88%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  9.40 (1H, s), 7.23 (2H, s), 7.11 (1H, s), 2.32 (6H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  176.7 (CH), 138.4 (2C, C), 133.2 (CH), 130.8 (2C, CH), 118.9 (C), 95.9 (C), 88.0 (C), 20.9 (2C,  $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2951, 2920, 2858, 2191, 1654, 1598, 1458  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$   $[\text{M}]^+$

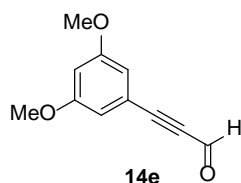
158.0732, found 158.0759.



**14c**: pale yellow crystal, 0.522 g, 78%; mp 69.6-70.1 °C;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  9.39 (1H, s), 7.26 (1H, dd,  $J = 8.4, 2.0$  Hz), 7.08 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz), 6.88 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz), 3.92 (3H, s), 3.89 (3H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  176.5 (CH), 152.1 (C), 148.8 (C), 127.8 (CH), 115.4 (CH), 111.1 (C), 111.0 (CH), 96.4 (C), 88.3 (C), 55.9 ( $\text{CH}_3$ ); IR (KBr) 2954, 2939, 2864, 2175, 1651, 1589, 1519, 1411  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$   $[\text{M}]^+$  190.0630, found 190.0625.



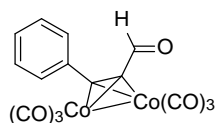
**14d**: pale yellow crystal, 1.06 g, 92%; mp 48.6-49.2 °C;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  9.40 (1H, s), 6.85 (2H, s), 3.90 (3H, s), 3.87 (6H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  176.4 (CH), 153.1 (2C, C), 141.3 (C), 113.7 (C), 110.5 (2C, CH), 95.5 (C), 87.9 (C), 60.8 ( $\text{CH}_3$ ), 56.1 (2C,  $\text{CH}_3$ ); IR (KBr) 2968, 2873, 2843, 2185, 1649, 1593, 1469, 1454, 1425  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$   $[\text{M}]^+$  220.0736, found 220.0731.



**14e**: pale yellow crystal, 0.580 g, 98%; mp 94.6-95.2 °C;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  9.40 (1H, s), 6.73 (2H, d,  $J = 2.4$  Hz), 6.58 (1H, t,  $J = 2.4$  Hz), 3.79 (6H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  176.6 (CH), 160.6 (2C, C), 120.4 (C), 110.7 (2C, CH), 104.6 (CH), 94.9 (C), 87.6 (C), 55.4 (2C,  $\text{CH}_3$ ); IR (KBr) 3005, 2945, 2862, 2185, 1662, 1577, 1500, 1467, 1415  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$   $[\text{M}]^+$  190.0630, found 190.0627.

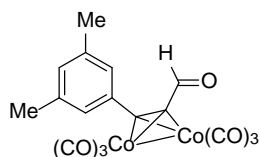
アルデヒド **14** (1 eq.)を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ に溶解し、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (1.5 eq.)を加えた。アルゴン

雰囲気下、三時間攪拌した後、溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、アセチレンコバルト錯体を有するアルデヒド **11** を得た。



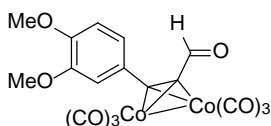
**11a**

**11a**: 1.05 g, 93%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  10.52 (1H, s), 7.60-7.58 (1H, m), 7.38-7.37 (3H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  197.7 (6C, C), 190.9 (CH), 136.2 (C), 129.7 (2C, CH), 129.1 (2C, CH), 128.9 (CH), 92.1 (C), 85.5 (C); IR (film) 3070, 3024, 2808, 2098, 2059, 2029, 1666, 1573, 1481, 1442  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{Co}_2\text{NaO}_7$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  438.8675, found 438.8665.



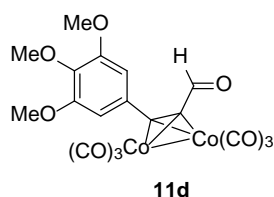
**11b**

**11b**: 0.440 g, 94%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  10.52 (1H, s), 7.17 (2H, s), 7.00 (1H, s), 2.34 (6H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  197.8 (6C, C), 191.2 (CH), 138.7 (2C, C), 136.0 (C), 130.9 (CH), 127.5 (2C, CH), 93.0 (C), 85.8 (C), 21.2 (2C,  $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3032, 2924, 2862, 2100, 2063, 2031, 1666, 1597, 1573, 1458  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Co}_2\text{NaO}_7$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  466.8988, found 466.9008.

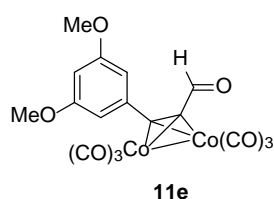


**11c**

**11c**: 1.05 g, 93%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  10.52 (1H, s), 7.24 (1H, m), 7.14 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz), 6.86 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz), 3.92 (3H, s), 3.90 (3H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  197.8 (6C, C), 191.0 (CH), 149.9 (C), 149.1 (C), 128.2 (C), 122.9 (CH), 112.5 (CH), 111.4 (CH), 92.4 (C), 84.9 (C), 55.9 ( $\text{CH}_3$ ), 55.8 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3008, 2954, 2839, 2098, 2059, 2029, 1666, 1597, 1442  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Co}_2\text{NaO}_9$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  498.8887, found 498.8879.



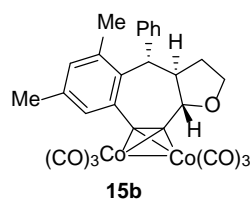
**11d**: 2.06 g, 85%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  10.51 (1H, s), 6.87 (2H, s), 3.89 (3H, s), 3.88 (6H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  197.7 (6C, C), 190.9 (CH), 153.4 (2C, C), 138.9 (C), 131.3 (C), 106.9 (2C, CH), 92.3 (C), 84.5 (C), 60.8 ( $\text{CH}_3$ ), 56.1 (2C,  $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3018, 2939, 2835, 2100, 2063, 2032, 1664, 1577, 1498, 1463, 1452, 1409  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Co}_2\text{NaO}_{10}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  528.8992, found 528.9000.



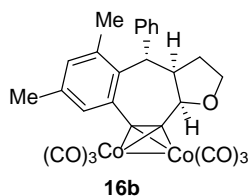
**11e**: 1.27 g, 87%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  10.50 (1H, s), 6.75 (2H, d,  $J = 2.4$  Hz), 6.48 (1H, t,  $J = 2.4$  Hz), 3.81 (6H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  197.6 (6C, C), 190.9 (CH), 161.0 (2C, C), 138.2 (C), 107.8 (2C, CH), 101.0 (CH), 92.2 (C), 85.2 (C), 55.3 (2C,  $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3024, 2937, 2837, 2100, 2063, 2023, 1651, 1581, 1573, 1467, 1423  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Co}_2\text{NaO}_9$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  498.8887, found 498.8886.

**Table 3**

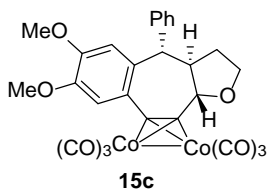
アセチレンコバルト錯体を有するアルデヒド **11** (1 eq.)とホモシンナミルアルコール **2a** (1.3 eq.)を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ に溶解し、氷冷下または室温で  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (3 eq.)を滴下した。アルゴン雰囲気下で攪拌した後(攪拌時間は Table 4 を参照)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させ、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ で抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、環化体 **15-16**の混合物を得た。得られた混合物を再度シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて注意深く精製し、トランス体 **15**とシス体 **16**を単離した。



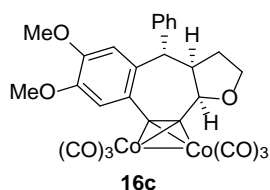
**15b:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.44 (1H, s), 7.18-7.09 (3H, m), 6.91 (2H, brs), 6.77 (1H, s), 4.88 (1H, d,  $J = 10.4$  Hz), 4.26 (1H, d,  $J = 10.8$  Hz), 4.12 (1H, td,  $J = 8.8, 2.0$  Hz), 3.92 (1H, m), 2.34-2.24 (4H, m), 2.00 (1H, m), 1.82-1.77 (4H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  200.0-199.2 (6C, C), 146.7 (C), 138.9 (C), 136.0 (C), 135.9 (C), 135.6 (C), 133.9 (CH), 133.1 (CH), 128.4 (2C, CH), 128.0 (2C, CH), 125.7 (CH), 97.7 (C), 91.3 (C), 83.1 (CH), 67.6 ( $\text{CH}_2$ ), 55.1 (CH), 53.3 (CH), 34.8 ( $\text{CH}_2$ ), 22.6 ( $\text{CH}_3$ ), 20.4 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2976, 2929, 2872, 2090, 2050, 2015, 1589, 1492, 1452  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{Co}_2\text{NaO}_7$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  596.9771, found 596.9761.



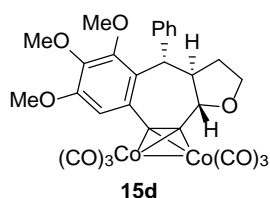
**16b:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.38 (1H, s), 7.20-7.16 (2H, m), 7.10 (1H, m), 7.05 (2H, s), 6.92 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz), 5.33 (1H, d,  $J = 10.4$  Hz), 4.96 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz), 4.06-3.95 (1H, m), 3.60 (1H, m), 2.38 (3H, s), 2.19 (3H, s), 2.04 (1H, m), 1.66 (1H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  199.8 (6C, C), 140.7 (C), 138.2 (C), 137.1 (C), 135.7 (C), 133.3 (CH), 133.0 (C), 132.2 (CH), 128.8 (2C, CH), 126.9 (2C, CH), 126.7 (CH), 93.6 (C), 84.8 (C), 78.0 (CH), 66.8 ( $\text{CH}_2$ ), 46.5 (CH), 43.6 (CH), 29.6 ( $\text{CH}_2$ ), 20.8 ( $\text{CH}_3$ ), 20.5 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2970, 2924, 2887, 2086, 2048, 2015, 1602, 1494, 1446  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{Co}_2\text{NaO}_7$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  596.9771, found 596.9766.



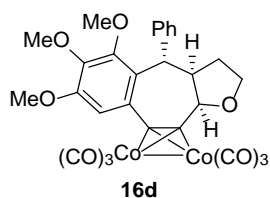
**15c:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.36-7.32 (2H, m), 7.26 (1H, m), 7.18 (1H, s), 7.14 (2H, brd,  $J = 7.2$  Hz), 6.04 (1H, s), 4.96 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz), 4.09-4.04 (2H, m), 3.99 (1H, m), 3.88 (3H, s), 3.44 (3H, s), 2.57 (1H, m), 1.67-1.51 (2H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  199.8-199.3 (6C, C), 148.3 (C), 147.9 (C), 145.0 (C), 133.9 (C), 129.1 (2C, CH), 128.6 (2C, CH), 127.8 (C), 126.7 (CH), 116.5 (CH), 114.6 (CH), 95.0 (C), 90.6 (C), 85.4 (CH), 67.8 ( $\text{CH}_2$ ), 55.6 ( $\text{CH}_3$ ), 55.3 ( $\text{CH}_3$ ), 52.4 (CH), 50.1 (CH), 33.1 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3024, 2935, 2881, 2090, 2048, 2017, 1604, 1558, 1508, 1465, 1442  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{Co}_2\text{NaO}_9$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  628.9669, found 628.9660.



**16c:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.35-7.31 (2H, m), 7.25 (1H, m), 7.17 (1H, s), 7.13 (2H, brd,  $J = 7.6$  Hz), 6.29 (1H, s), 5.22 (1H, d,  $J = 6.8$  Hz), 4.14 (1H, d,  $J = 9.2$  Hz), 3.97-3.91 (4H, m), 3.81 (1H, m), 3.62 (3H, s), 3.27 (1H, quin,  $J = 7.6$  Hz), 2.06 (1H, m), 1.65 (1H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  200.0-199.5 (6C, C), 148.7 (C), 148.3 (C), 142.0 (C), 133.7 (C), 128.9 (2C, CH), 128.7 (2C, CH), 128.1 (C), 126.8 (CH), 115.3 (CH), 113.9 (CH), 94.7 (C), 86.5 (C), 80.6 (CH), 66.4 ( $\text{CH}_2$ ), 55.9 ( $\text{CH}_3$ ), 55.6 ( $\text{CH}_3$ ), 50.2 (CH), 47.1 (CH), 32.9 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3024, 2935, 2846, 2086, 2048, 2017, 1600, 1562, 1508, 1462, 1442  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{Co}_2\text{NaO}_9$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  628.9669, found 628.9683.

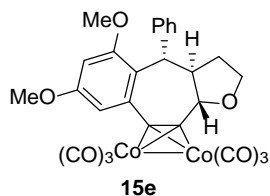


**15d:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.22-7.18 (2H, m), 7.10 (1H, m), 7.06 (1H, s), 7.02 (2H, brd,  $J = 7.2$  Hz), 4.82 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz), 4.28 (1H, d,  $J = 11.6$  Hz), 4.08 (1H, td,  $J = 9.2, 2.4$  Hz), 3.93-3.86 (4H, m), 3.72 (3H, s), 2.93 (3H, s), 2.23 (1H, m), 1.92 (1H, m), 1.68 (1H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  199.9-199.1 (6C, C), 152.5 (C), 152.4 (C), 148.7 (C), 142.6 (C), 131.2 (C), 128.0 (2C, CH), 127.5 (2C, CH), 127.3 (C), 125.6 (CH), 112.5 (CH), 97.5 (C), 90.5 (C), 83.1 (CH), 67.6 ( $\text{CH}_2$ ), 60.2 ( $\text{CH}_3$ ), 59.1 ( $\text{CH}_3$ ), 55.5 ( $\text{CH}_3$ ), 54.1 (CH), 50.9 (CH), 34.3 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3016, 2941, 2090, 2054, 2023, 1587, 1481, 1463, 1429  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Co}_2\text{NaO}_{10}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  658.9775, found 658.9765.

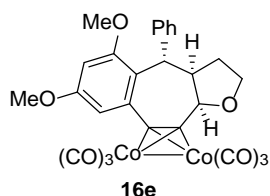


**16d:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.20-7.16 (2H, m), 7.09 (1H, m), 7.05 (1H, s), 6.94 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 5.33 (1H, d,  $J = 6.8$  Hz), 5.30 (1H, d,  $J = 5.2$  Hz), 4.06-3.97 (2H, m), 3.93 (3H, s), 3.92 (3H, s), 3.63 (3H, s), 3.58 (1H, m), 2.08 (1H, m), 1.64 (1H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  199.6 (6C, C), 152.9 (C), 152.3 (C), 142.6 (C), 141.9 (C), 131.3 (C), 128.7 (2C, CH),

126.9 (2C, CH), 126.5 (C), 124.4 (CH), 112.6 (CH), 93.9 (C), 84.1 (C), 78.2 (CH), 66.9 (CH<sub>2</sub>), 61.2 (CH<sub>3</sub>), 60.8 (CH<sub>3</sub>), 55.8 (CH<sub>3</sub>), 46.3 (CH), 40.0 (CH), 29.9 (CH<sub>2</sub>); IR (film) 3018, 2966, 2937, 2088, 2052, 2023, 1589, 1483, 1463, 1431, 1400 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>Co<sub>2</sub>NaO<sub>10</sub> [M+Na]<sup>+</sup> 658.9775, found 658.9794.



**15e:** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.17-7.13 (2H, m), 7.07 (1H, m), 6.97 (2H, brd, *J* = 6.8 Hz), 6.92 (1H, d, *J* = 2.8 Hz), 6.28 (1H, d, *J* = 2.4 Hz), 4.83 (1H, d, *J* = 10.0 Hz), 4.23 (1H, d, *J* = 11.2 Hz), 4.09 (1H, td, *J* = 8.8, 2.4 Hz), 3.91 (1H, m), 3.82 (3H, s), 3.20 (3H, s), 2.24 (1H, m), 1.91 (1H, m), 1.69 (1H, m); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 199.9-199.1 (6C, C), 159.2 (C), 159.1 (C), 148.6 (C), 137.2 (C), 127.6 (2C, CH), 127.3 (2C, CH), 125.1 (CH), 122.8 (C), 110.3 (CH), 100.6 (CH), 97.3 (C), 90.1 (C), 83.3 (CH), 67.6 (CH<sub>2</sub>), 55.2 (CH<sub>3</sub>), 55.0 (CH<sub>3</sub>), 53.8 (CH), 50.4 (CH), 34.2 (CH<sub>2</sub>); IR (film) 3020, 2939, 2887, 2092, 2054, 2031, 2598, 1454, 1431, 1406 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>Co<sub>2</sub>NaO<sub>9</sub> [M+Na]<sup>+</sup> 628.9669, found 628.9670.



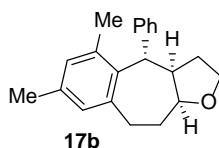
**16e:** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.19-7.15 (2H, m), 7.09 (1H, m), 6.95 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 6.86 (1H, d, *J* = 2.0 Hz), 6.52 (1H, d, *J* = 2.4 Hz), 5.38 (1H, d, *J* = 5.6 Hz), 5.35 (1H, d, *J* = 6.4 Hz), 4.05-3.95 (2H, m), 3.87 (3H, s), 3.73 (3H, s), 3.57 (1H, m), 2.05 (1H, m), 1.64 (1H, m); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 199.6 (6C, C), 159.8 (C), 158.8 (C), 141.9 (C), 137.8 (C), 128.6 (2C, CH), 126.8 (2C, CH), 126.3 (CH), 118.9 (C), 109.8 (CH), 98.9 (CH), 93.7 (C), 84.0 (C), 78.1 (CH), 66.9 (CH<sub>2</sub>), 56.0 (CH<sub>3</sub>), 55.2 (CH<sub>3</sub>), 45.9 (CH), 38.7 (CH), 29.7 (CH<sub>2</sub>); IR (film) 3010, 2937, 2887, 2088, 2052, 2023, 1598, 1571, 1456, 1435, 1415 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>Co<sub>2</sub>NaO<sub>9</sub> [M+Na]<sup>+</sup> 628.9669, found 628.9661.

**Table 4**

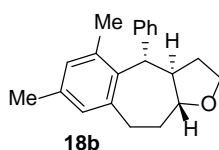
フェニルプロパナール **10** (1 eq.)とホモシンナミルアルコール **2a** (1.2 eq.)をCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>に溶解し、氷冷下、BF<sub>3</sub>・OEt<sub>2</sub> (3 eq.)を滴下した。アルゴン雰囲気下で撹拌した後(撹拌時間は Table 4 を参照)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を



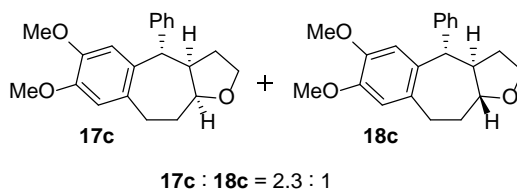
停止させ、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ で抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、ベンゾシクロヘプタフラン **17-18** およびインダン **19** を得た。



**17b**: white crystal; mp 142.5-143.2 °C;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.25-7.21 (2H, m), 7.16-7.12 (3H, m), 6.93 (1H, s), 6.77 (1H, s), 4.85 (1H, d,  $J = 4.4$  Hz), 4.40 (1H, m), 3.90-3.86 (2H, m), 3.35 (1H, m), 2.34-2.19 (8H, m), 1.96 (1H, m), 1.86 (1H, m), 1.63 (1H, m), 1.37 (1H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  143.1 (C), 143.0 (C), 137.8 (C), 136.2 (C), 134.4 (C), 129.1 (CH), 129.0 (CH), 128.3 (2C, CH), 126.8 (2C, CH), 125.7 (CH), 77.4 (CH), 65.5 ( $\text{CH}_2$ ), 42.7 (CH), 42.3 (CH), 29.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.4 ( $\text{CH}_2$ ), 28.6 ( $\text{CH}_2$ ), 20.9 ( $\text{CH}_3$ ), 20.8 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2939, 2910, 2872, 1604, 1498, 1479, 1446  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_3$   $[\text{M}]^+$  292.1827, found 292.1830.

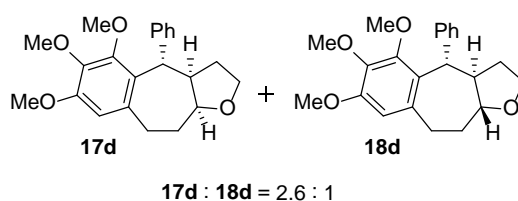


**18b**: white crystal; mp 110.6-111.2 °C;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.26-7.22 (2H, m), 7.16 (1H, m), 7.11-7.09 (2H, m), 6.84 (1H, s), 6.82 (1H, s), 4.16 (1H, d,  $J = 9.2$  Hz), 3.95-3.82 (2H, m), 3.67 (1H, m), 3.22 (1H, m), 2.65 (1H, ddd,  $J = 14.0, 5.6, 1.6$  Hz), 2.53-2.28 (3H, m), 2.26 (3H, s), 2.02 (3H, s), 1.91 (1H, m), 1.68 (1H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  145.0 (C), 138.5 (C), 137.1 (C), 136.1 (C), 136.0 (C), 130.2 (CH), 129.1 (CH), 128.4 (2C, CH), 127.6 (2C, CH), 126.0 (CH), 79.7 (CH), 67.5 ( $\text{CH}_2$ ), 52.2 (CH), 49.6 (CH), 36.2 ( $\text{CH}_2$ ), 32.3 ( $\text{CH}_2$ ), 31.9 ( $\text{CH}_2$ ), 20.7 ( $\text{CH}_3$ ), 20.6 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2958, 2929, 2862, 1610, 1600, 1494, 1477, 1448, 1438  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}$   $[\text{M}]^+$  292.1827, found 292.1806.

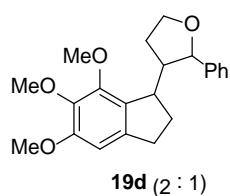


**17c + 18c**: colorless oil;  $^1\text{H}$ -NMR for **17c** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.37-7.34 (2H, m), 7.28-7.21 (3H, m), 6.70 (1H, s), 6.28 (1H, s), 4.31 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz), 4.06 (1H, m), 3.94-3.74 (5H, m), 3.58 (3H, s), 3.11 (1H, m), 2.83 (1H, m), 2.53 (1H, m), 2.08 (1H, m), 1.96 (1H, m), 1.83 (1H,

m), 1.66 (1H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR for **17c** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  146.9 (C), 146.6 (C), 142.7 (C), 133.9 (C), 133.8 (C), 129.0 (2C, CH), 128.4 (2C, CH), 126.3 (CH), 113.2 (CH), 112.6 (CH), 79.0 (CH), 65.3 ( $\text{CH}_2$ ), 55.8 ( $\text{CH}_3$ ), 55.6 ( $\text{CH}_3$ ), 47.6 (CH), 44.4 (CH), 31.5 ( $\text{CH}_2$ ), 29.3 ( $\text{CH}_2$ ), 28.5 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3005, 2935, 2873, 1604, 1512, 1450, 1400  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_3$   $[\text{M}]^+$  324.1726, found 324.1709.

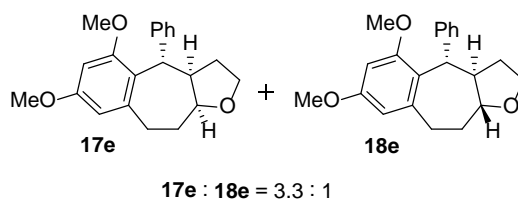


**17d + 18d**: colorless oil;  $^1\text{H}$ -NMR for **17d** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.26-7.22 (2H, m), 7.17-7.14 (3H, m), 6.46 (1H, s), 5.15 (1H, d,  $J$  = 4.0 Hz), 4.34 (1H, m), 3.92-3.85 (8H, m), 3.77 (3H, s), 3.32 (1H, m), 2.36-2.25 (2H, m), 1.99 (1H, m), 1.85 (1H, m), 1.64 (1H, m), 1.40 (1H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR for **17d** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  153.1 (C), 151.7 (C), 143.5 (C), 140.2 (C), 138.7 (C), 128.2 (2C, CH), 127.0 (2C, CH), 125.6 (CH), 124.7 (C), 109.0 (CH), 77.4 (CH), 65.5 ( $\text{CH}_2$ ), 61.0 ( $\text{CH}_3$ ), 60.8 ( $\text{CH}_3$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 42.9 (CH), 38.7 (CH), 29.5 ( $\text{CH}_2$ ), 29.4 ( $\text{CH}_2$ ), 29.3 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3008, 2939, 2879, 1597, 1492, 1456, 1408  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4$   $[\text{M}]^+$  354.1831, found 354.1844.

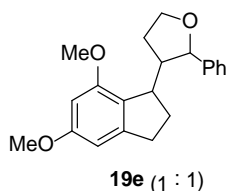


**19d**: colorless oil;  $^1\text{H}$ -NMR for major product ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.39-7.10 (5H, m), 6.52 (1H, s), 4.64 (1H, d,  $J$  = 6.8 Hz), 4.11-3.97 (2H, m), 3.82 (3H, s), 3.73 (3H, s), 3.72 (3H, s), 3.51 (1H, m), 2.97 (1H, dt,  $J$  = 16.4, 9.2 Hz), 2.76 (1H, ddd,  $J$  = 16.0, 9.6, 1.6 Hz), 2.64 (1H, m), 2.26-2.17 (1H, m), 2.14-2.06 (1H, m), 2.05-1.98 (1H, m), 1.95-1.86 (1H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR for major product ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  153.2 (C), 150.0 (C), 143.6 (C), 140.0 (C), 139.6 (C), 129.6 (C), 127.9 (2C, CH), 126.9 (CH), 126.1 (2C, CH), 103.3 (CH), 83.6 (CH), 68.3 ( $\text{CH}_2$ ), 60.7 ( $\text{CH}_3$ ), 60.2 ( $\text{CH}_3$ ), 56.1 ( $\text{CH}_3$ ), 51.4 (CH), 44.3 (CH), 32.1 ( $\text{CH}_2$ ), 31.1 ( $\text{CH}_2$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2$ );  $^1\text{H}$ -NMR for minor product ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.39-7.10 (5H, m), 6.52 (1H, s), 4.62 (1H, d,  $J$  = 7.6 Hz), 4.11-3.97 (2H, m), 3.82 (3H, s), 3.78 (3H, s), 3.68 (3H, s), 3.45 (1H, quin,  $J$  = 4.0 Hz), 3.01-2.81 (3H, m), 2.26-2.17 (1H, m), 2.14-2.06 (1H, m), 1.85-1.71 (2H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR for minor product ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  153.0 (C), 149.9 (C), 142.2 (C), 140.3 (C), 139.3 (C),

129.8 (C), 128.2 (2C, CH), 127.3 (CH), 126.3 (2C, CH), 103.3 (CH), 84.0 (CH), 68.1 (CH<sub>2</sub>), 60.8 (CH<sub>3</sub>), 60.2 (CH<sub>3</sub>), 56.0 (CH<sub>3</sub>), 50.3 (CH), 42.3 (CH), 32.5 (CH<sub>2</sub>), 28.2 (CH<sub>2</sub>), 26.3 (CH<sub>2</sub>); IR (film) 3007, 2939, 2873, 1602, 1587, 1481, 1465, 1413 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> [M]<sup>+</sup> 354.1831, found 354.1813.



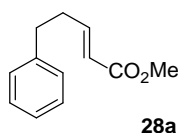
**17e + 18e**: colorless oil; <sup>1</sup>H-NMR for **17e** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.25-7.20 (2H, m), 7.16-7.11 (3H, m), 6.42 (1H, d, *J* = 2.8 Hz), 6.29 (1H, d, *J* = 2.8 Hz), 5.25 (1H, d, *J* = 4.4 Hz), 4.37 (1H, m), 3.89-3.85 (2H, m), 3.82 (3H, s), 3.76 (3H, m), 3.29 (1H, m), 2.38-2.27 (2H, m), 1.96 (1H, m), 1.85 (1H, m), 1.61 (1H, m), 1.39 (1H, m); <sup>13</sup>C-NMR for **25e** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 159.5 (C), 159.0 (C), 145.2 (C), 143.8 (C), 128.1 (2C, CH), 127.0 (2C, CH), 125.4 (CH), 119.7 (C), 106.4 (CH), 96.1 (CH), 77.5 (CH), 65.6 (CH<sub>2</sub>), 55.9 (CH<sub>3</sub>), 55.1 (CH<sub>3</sub>), 42.7 (CH), 37.4 (CH), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 29.0 (CH<sub>2</sub>); IR (film) 3005, 2937, 2885, 1604, 1585, 1492, 1462, 1421 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> [M]<sup>+</sup> 324.1726, found 324.1713.



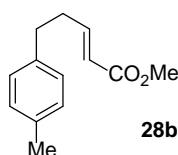
**19e**: colorless oil; <sup>1</sup>H-NMR for **19e-1** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.35-7.14 (5H, m), 6.36 (1H, d, *J* = 1.2 Hz), 6.21 (1H, d, *J* = 2.0 Hz), 4.66 (1H, d, *J* = 8.0 Hz), 4.09-3.94 (2H, m), 3.76 (3H, s), 3.67 (3H, s), 3.42 (1H, quin, *J* = 4.4 Hz), 2.99-2.88 (2H, m), 2.83 (1H, m), 2.25-2.12 (1H, m), 2.10-2.02 (1H, m), 1.90-1.72 (2H, m); <sup>13</sup>C-NMR for **19e-1** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 160.4 (C), 156.7 (C), 146.3 (C), 142.5 (C), 128.2 (2C, CH), 127.2 (CH), 126.2 (2C, CH), 125.3 (C), 100.5 (CH), 96.5 (CH), 83.9 (CH), 68.0 (CH<sub>2</sub>), 55.3 (CH<sub>3</sub>), 54.9 (CH<sub>3</sub>), 49.5 (CH), 42.0 (CH), 32.6 (CH<sub>2</sub>), 28.5 (CH<sub>2</sub>), 26.8 (CH<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H-NMR for **19e-2** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.35-7.14 (5H, m), 6.36 (1H, d, *J* = 1.2 Hz), 6.13 (1H, d, *J* = 2.0 Hz), 4.65 (1H, d, *J* = 7.2 Hz), 4.09-3.94 (2H, m), 3.76 (3H, s), 3.61 (3H, s), 3.49 (1H, m), 2.99-2.88 (1H, m), 2.81-2.66 (2H, m), 2.25-2.12 (1H, m), 2.10-2.02 (1H, m), 1.95 (1H, m), 1.90-1.72 (1H, m); <sup>13</sup>C-NMR for **19e-2** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 160.5 (C), 156.7 (C), 146.9 (C), 143.7 (C), 127.9 (2C, CH), 126.8 (CH), 126.1 (2C, CH), 124.8 (C), 100.6 (CH), 96.4 (CH), 83.6 (CH), 68.3 (CH<sub>2</sub>), 55.4 (CH<sub>3</sub>), 54.6 (CH<sub>3</sub>), 51.2 (CH), 43.1 (CH), 32.2 (CH<sub>2</sub>), 30.6 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>); IR (film) 2941, 2870, 2837, 1597, 1489, 1463, 1454, 1427 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> [M]<sup>+</sup> 324.1726, found 324.1724.

### Scheme 43

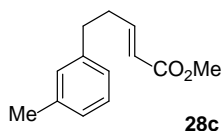
アルデヒド **27** (1 eq.)を THF に溶解し、室温にて(carbomethoxymethylene) triphenyl phosphorane (1.5 eq.)を加えた。アルゴン雰囲気下、一晚撹拌した後、溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し不飽和エステル **28** を得た。



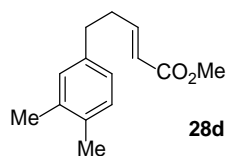
**28a**: 1.45 g, 66%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.30-7.26 (2H, m), 7.21-7.16 (3H, m), 7.00 (1H, dt,  $J = 16.0, 7.2$  Hz), 5.84 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz), 3.70 (3H, s), 2.76 (2H, t,  $J = 8.0$  Hz), 2.51 (2H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  166.8 (C), 148.2 (CH), 140.6 (C), 128.3 (2C, CH), 128.2 (2C, CH), 126.0 (CH), 121.3 (CH), 51.3 ( $\text{CH}_3$ ), 34.2 ( $\text{CH}_2$ ), 33.7 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3026, 2949, 2856, 1724, 1656, 1436  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$   $[\text{M}]^+$  190.0994, found 199.0990.



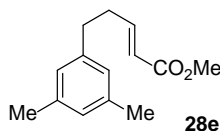
**28b**: 2.47 g, 76%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.09 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.05 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.99 (1H, dt,  $J = 16.0, 6.8$  Hz), 5.83 (1H, dt,  $J = 16.0, 1.2$  Hz), 3.70 (3H, s), 2.72 (2H, t,  $J = 8.0$  Hz), 2.49 (2H, m), 2.30 (3H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  166.9 (C), 148.4 (CH), 137.5 (C), 135.5 (C), 129.0 (2C, CH), 128.1 (2C, CH), 121.2 (CH), 51.3 ( $\text{CH}_3$ ), 33.9 ( $\text{CH}_2$ ), 33.8 ( $\text{CH}_2$ ), 20.9 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3018, 2954, 2924, 2852, 1708, 1654, 1516, 1436  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$   $[\text{M}]^+$  204.1150, found 204.1144.



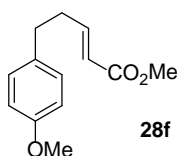
**28c**: 2.15 g, 67%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.16 (1H, t,  $J = 7.2$  Hz), 7.03-6.95 (4H, m), 5.84 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz), 3.70 (3H, s), 2.71 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.49 (2H, m), 2.31 (3H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  166.8 (C), 148.3 (CH), 140.5 (C), 137.9 (C), 129.0 (CH), 128.2 (CH), 126.8 (CH), 125.2 (CH), 121.2 (CH), 51.2 ( $\text{CH}_3$ ), 34.1 ( $\text{CH}_2$ ), 33.8 ( $\text{CH}_2$ ), 21.2 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3020, 2949, 2924, 2858, 1724, 1658, 1436  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$   $[\text{M}]^+$  204.1150, found 204.1150.



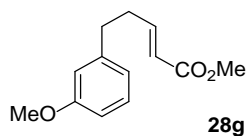
**28d**: 1.66 g, 80%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.05-6.96 (2H, m), 6.94 (1H, s), 6.90 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz), 5.84 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz), 3.71 (3H, s), 2.69 (2H, t,  $J = 8.0$  Hz), 2.49 (2H, q,  $J = 8.0$  Hz), 2.23 (3H, s), 2.22 (3H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  166.9 (C), 148.5 (CH), 138.1 (C), 136.4 (C), 134.1 (C), 129.6 (CH), 129.5 (CH), 125.5 (CH), 121.2 (CH), 51.3 ( $\text{CH}_3$ ), 34.0 ( $\text{CH}_2$ ), 33.7 ( $\text{CH}_2$ ), 19.6 ( $\text{CH}_3$ ), 19.2 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3005, 2947, 2922, 2856, 1724, 1656, 1504, 1436  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$   $[\text{M}]^+$  218.1307, found 218.1300.



**28e**: 2.09 g, 94%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.00 (1H, dt,  $J = 16.0, 7.6$  Hz), 6.83 (1H, s), 6.78 (2H, s), 5.84 (1H, dt,  $J = 16.0, 1.2$  Hz), 3.71 (3H, s), 2.67 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.49 (2H, m), 2.27 (6H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  166.9 (C), 148.5 (CH), 140.6 (C), 137.8 (2C, C), 127.7 (CH), 126.0 (2C, CH), 121.1 (CH), 51.3 ( $\text{CH}_3$ ), 34.0 ( $\text{CH}_2$ ), 33.8 ( $\text{CH}_2$ ), 21.1 (2C,  $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3014, 2949, 2920, 2856, 1724, 1656, 1606, 1435  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$   $[\text{M}]^+$  218.1307, found 218.1327.

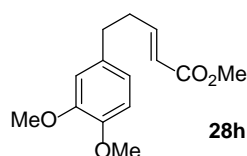


**28f**: 2.33 g, 74%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.07 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 6.98 (1H, dt,  $J = 16.0, 6.8$  Hz), 6.82 (2H, m), 5.83 (1H, dt,  $J = 16.0, 1.6$  Hz), 3.76 (3H, s), 3.70 (3H, s), 2.70 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.47 (2H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  166.8 (C), 157.8 (C), 148.3 (CH), 132.6 (C), 129.0 (2C, CH), 121.2 (CH), 113.7 (2C, CH), 55.0 ( $\text{CH}_3$ ), 51.2 ( $\text{CH}_3$ ), 34.0 ( $\text{CH}_2$ ), 33.2 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 2999, 2949, 2837, 1724, 1656, 1612, 1514, 1436  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$   $[\text{M}]^+$  220.1100, found 220.1102.

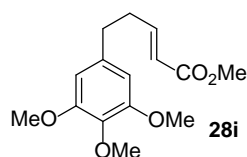


**28g**: 3.11 g, 92%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.19 (1H, t,  $J = 8.0$  Hz), 6.99 (1H, dt,  $J = 16.0, 6.8$  Hz), 6.77-6.71 (3H, m), 5.84 (1H, dt,  $J = 16.0, 1.2$  Hz), 3.78 (3H, s), 3.71 (3H, s), 2.74 (2H,

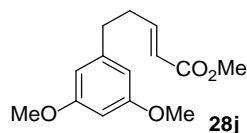
t,  $J = 7.6$  Hz), 2.51 (2H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  166.8 (C), 159.6 (C), 148.2 (CH), 142.2 (C), 129.3 (CH), 121.3 (CH), 120.6 (CH), 114.0 (CH), 111.3 (CH), 55.0 ( $\text{CH}_3$ ), 51.3 ( $\text{CH}_3$ ), 34.2 ( $\text{CH}_2$ ), 33.6 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3030, 2949, 2918, 2837, 1716, 1651, 1585, 1489, 1454, 1435  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$   $[\text{M}]^+$  220.1100, found 220.1092.



**28h**: 2.06 g, 82%;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.00 (1H, dt,  $J = 16.0, 6.8$  Hz), 6.79 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz), 6.72-6.69 (2H, m), 5.84 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz), 3.86 (3H, s), 3.85 (3H, s), 3.71 (3H, s), 2.72 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.51 (2H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  166.8 (C), 148.7 (C), 148.2 (CH), 147.2 (C), 133.2 (C), 121.2 (CH), 120.0 (CH), 111.5 (CH), 111.1 (CH), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 55.6 ( $\text{CH}_3$ ), 51.2 ( $\text{CH}_3$ ), 33.9 ( $\text{CH}_2$ ), 33.8 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3016, 2949, 2939, 2835, 1716, 1654, 1591, 1517, 1463, 1454, 1436  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$   $[\text{M}]^+$  250.1205, found 250.1216.

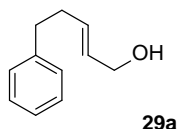


**28i**: 2.44 g, 89%;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.00 (1H, dt,  $J = 15.6, 6.8$  Hz), 6.39 (2H, s), 5.86 (1H, dt,  $J = 16.0, 1.6$  Hz), 3.84 (6H, s), 3.82 (3H, s), 3.72 (3H, s), 2.72 (2H, t,  $J = 8.0$  Hz), 2.52 (2H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  166.8 (C), 153.0 (2C, C), 148.1 (CH), 136.3 (C), 136.2 (C), 121.3 (CH), 105.1 (2C, CH), 60.7 ( $\text{CH}_3$ ), 55.9 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 51.3 ( $\text{CH}_3$ ), 34.6 ( $\text{CH}_2$ ), 33.8 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3012, 2943, 2839, 1720, 1654, 1589, 1508, 1458, 1435, 1421  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5$   $[\text{M}]^+$  280.1311, found 280.1289.

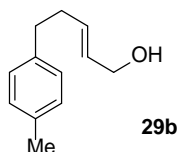


**28j**: 1.97 g, 56%;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  6.99 (1H, dt,  $J = 16.0, 6.8$  Hz), 6.33 (2H, d,  $J = 2.0$  Hz), 6.31 (1H, t,  $J = 2.0$  Hz), 5.85 (1H, dt,  $J = 16.0, 1.2$  Hz), 3.76 (6H, s), 3.71 (3H, s), 2.70 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.51 (2H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  166.8 (C), 160.7 (2C, C), 148.2 (CH), 143.0 (C), 121.3 (CH), 106.3 (2C, CH), 97.9 (CH), 55.1 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 51.3 ( $\text{CH}_3$ ), 34.5 ( $\text{CH}_2$ ), 33.5 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3030, 2949, 2839, 1716, 1654, 1593, 1458, 1431  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$   $[\text{M}]^+$  250.1205, found 250.1207.

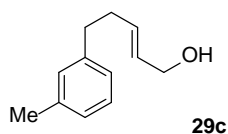
不飽和エステル **28** (1 eq.)を THF に溶解し、-78 °C にて DIBAH (1.02 M in Hexane, 2.5 eq.)をゆっくり滴下した。アルゴン雰囲気下、1-2 時間攪拌した後、H<sub>2</sub>O を加えて反応を停止させ、ロシエル塩の飽和水溶液を加えて十分な時間攪拌し、酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、アリルアルコール **29** を得た。



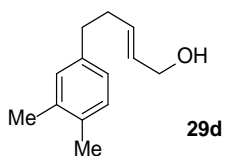
**29a**: 1.30 g, quant.; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.28-7.25 (2H, m), 7.18-7.15 (3H, m), 5.75-5.60 (2H, m), 4.04 (2H, d, *J* = 5.2 Hz), 2.69 (2H, t, *J* = 8.0 Hz), 2.36 (2H, m); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 141.6 (C), 132.0 (CH), 129.5 (CH), 128.3 (2C, CH), 128.2 (2C, CH), 125.7 (CH), 63.4 (CH<sub>2</sub>), 35.4 (CH<sub>2</sub>), 33.8 (CH<sub>2</sub>); IR (film) 3336, 3026, 2924, 2856, 1496, 1454 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O [M]<sup>+</sup> 162.1045, found 162.1042.



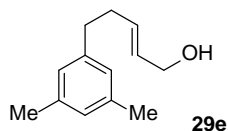
**29b**: 1.97 g, 93%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.07 (4H, m), 5.74-5.60 (2H, m), 4.04 (2H, d, *J* = 5.2 Hz), 2.65 (2H, t, *J* = 7.6 Hz), 2.36-2.30 (4H, m); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 138.5 (C), 135.1 (C), 132.1 (CH), 129.4 (CH), 128.9 (2C, CH), 128.1 (2C, CH), 63.4 (CH<sub>2</sub>), 34.9 (CH<sub>2</sub>), 33.9 (CH<sub>2</sub>), 20.8 (CH<sub>3</sub>); IR (film) 3346, 3018, 3005, 2922, 2856, 1516, 1452, 1436 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O [M]<sup>+</sup> 176.1201, found 176.1205.



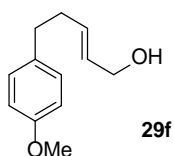
**29c**: 1.78 g, 96%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.16 (1H, t, *J* = 8.0 Hz), 6.98-6.96 (3H, m), 5.75-5.61 (2H, m), 4.05 (2H, d, *J* = 5.6 Hz), 2.65 (2H, t, *J* = 8.4 Hz), 2.37-2.31 (4H, m); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 141.5 (C), 137.7 (C), 132.1 (CH), 129.4 (CH), 129.1 (CH), 128.1 (CH), 126.5 (CH), 125.3 (CH), 63.4 (CH<sub>2</sub>), 35.3 (CH<sub>2</sub>), 33.9 (CH<sub>2</sub>), 21.3 (CH<sub>3</sub>); IR (film) 3336, 3012, 2922, 2856, 1608, 1489, 1452, 1436 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O [M]<sup>+</sup> 176.1201, found 176.1228.



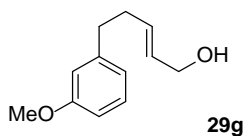
**29d:** 1.30 g, 89%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.08-6.90 (3H, m), 5.79-5.62 (2H, m), 4.07 (2H, brs), 2.65 (2H, m), 2.37 (2H, m), 2.26 (3H, s), 2.23 (3H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  139.0 (C), 136.2 (C), 133.7 (C), 132.2 (CH), 129.6 (CH), 129.4 (CH), 129.3 (CH), 125.6 (CH), 63.4 ( $\text{CH}_3$ ), 34.9 ( $\text{CH}_2$ ), 34.0 ( $\text{CH}_2$ ), 19.6 ( $\text{CH}_3$ ), 19.1 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3356, 3003, 2922, 2856, 1668, 1616, 1504, 1452  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$   $[\text{M}]^+$  190.1358, found 190.1368.



**29e:** 1.56 g, 89%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  6.82 (1H, s), 6.79 (2H, s), 5.76-5.61 (2H, m), 4.06 (2H, d,  $J = 6.0$  Hz), 2.61 (2H, t,  $J = 8.0$  Hz), 2.34 (2H, m), 2.28 (6H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  141.5 (C), 137.7 (2C, C), 132.3 (CH), 129.3 (CH), 127.4 (CH), 126.1 (2C, CH), 63.5 ( $\text{CH}_2$ ), 35.3 ( $\text{CH}_2$ ), 33.9 ( $\text{CH}_2$ ), 21.2 (2C,  $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3354, 3012, 2919, 2856, 1670, 1606, 1454  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$   $[\text{M}]^+$  190.1358, found 190.1379.



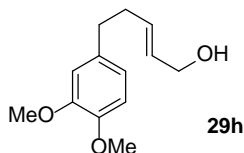
**29f:** 1.94 g, 95%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.08 (2H, m), 6.81 (2H, m), 5.73-5.59 (2H, m), 4.04 (2H, d,  $J = 5.2$  Hz), 3.75 (3H, s), 2.62 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.33 (2H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  157.6 (C), 133.7 (C), 131.9 (CH), 129.4 (CH), 129.1 (2C, CH), 113.6 (2C, CH), 63.3 ( $\text{CH}_2$ ), 55.0 ( $\text{CH}_3$ ), 34.4 ( $\text{CH}_2$ ), 34.0 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3356, 3003, 2931, 2854, 1612, 1512, 1463, 1456, 1440  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$   $[\text{M}]^+$  192.1150, found 192.1150.



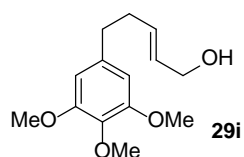
**29g:** 2.42 g, 89%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.18 (1H, m), 6.77-6.72 (3H, m), 5.74-5.61 (2H, m), 4.05 (2H, d,  $J = 5.2$  Hz), 3.77 (3H, s), 2.67 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.35 (2H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$



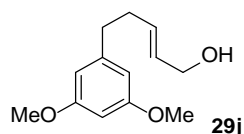
(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  159.4 (C), 143.2 (C), 131.9 (CH), 129.5 (CH), 129.1 (CH), 120.7 (CH), 114.1 (CH), 110.9 (CH), 63.4 (CH<sub>2</sub>), 55.0 (CH<sub>3</sub>), 35.4 (CH<sub>2</sub>), 33.7 (CH<sub>2</sub>); IR (film) 3358, 3024, 3001, 2935, 2856, 1600, 1583, 1489, 1454, 1436 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup> 192.1150, found 192.1156.



**29h**: 0.480 g, 43%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  6.78 (1H, d, *J* = 9.2 Hz), 6.72-6.70 (2H, m), 5.75-5.61 (2H, m), 4.06 (2H, d, *J* = 5.2 Hz), 3.85 (3H, s), 3.84 (3H, s), 2.64 (2H, t, *J* = 7.2 Hz), 2.35 (2H, m); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  148.5 (C), 147.0 (C), 134.2 (C), 131.8 (CH), 129.4 (CH), 120.0 (CH), 111.6 (CH), 111.0 (CH), 63.3 (CH<sub>2</sub>), 55.7 (CH<sub>3</sub>), 55.6 (CH<sub>3</sub>), 34.9 (CH<sub>2</sub>), 34.0 (CH<sub>2</sub>); IR (film) 3385, 3001, 2935, 2852, 1591, 1516, 1463, 1454, 1442, 1417 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> [M]<sup>+</sup> 222.1256, found 222.1253.



**29i**: 0.636 g, 64%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  6.40 (2H, s), 5.77-5.64 (2H, m), 4.09 (2H, d, *J* = 4.0 Hz), 3.84 (6H, s), 3.81 (3H, s), 2.64 (2H, t, *J* = 7.6 Hz), 2.36 (2H, q, *J* = 6.4 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  152.9 (2C, C), 137.4 (C), 135.9 (C), 131.7 (CH), 129.5 (CH), 105.1 (2C, CH), 63.3 (CH<sub>2</sub>), 60.6 (CH<sub>3</sub>), 55.9 (2C, CH<sub>3</sub>), 35.7 (CH<sub>2</sub>), 33.8 (CH<sub>2</sub>); IR (film) 3419, 2997, 2937, 2839, 1589, 1508, 1456, 1421 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> [M]<sup>+</sup> 252.1362, found 252.1349.



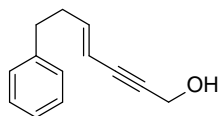
**29j**: 1.78 g, quant.; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  6.33 (2H, d, *J* = 2.0 Hz), 6.30 (1H, t, *J* = 2.4 Hz), 5.75-5.61 (2H, m), 4.06 (2H, d, *J* = 5.2 Hz), 3.76 (6H, s), 2.63 (2H, t, *J* = 8.0 Hz), 2.35 (2H, m); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  160.5 (2C, C), 144.0 (C), 131.8 (CH), 129.5 (CH), 106.4 (2C, CH), 97.6 (CH), 63.3 (CH<sub>2</sub>), 55.1 (2C, CH<sub>3</sub>), 35.6 (CH<sub>2</sub>), 33.6 (CH<sub>2</sub>); IR (film) 3373, 3001, 2937, 2856, 1597, 1460, 1429 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> [M]<sup>+</sup> 222.1256, found 222.1255.

アリルアルコール **29** (1 eq.)を DMSO に溶解し、室温にて IBX (2 eq.)を加えた。

アルゴン雰囲気下、1時間攪拌した後、氷冷下で飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させ、セライトろ過を行った。ろ液を酢酸エチルで抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。残渣をショートカラムした。

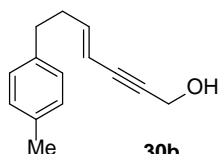
得られた粗生成物を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  に溶解し、氷冷下、 $\text{CBr}_4$  (2 eq.)、 $\text{PPh}_3$  (4 eq.) を加えた。アルゴン雰囲気下、1時間攪拌した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させ、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  で抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去し、残渣をショートカラムした。

得られた粗生成物を THF に溶解し、 $-78^\circ\text{C}$ 、アルゴン雰囲気下で *n*-BuLi (1.57 M in Hexane, 2.5 eq.) をゆっくり滴下した。一時間攪拌した後、 $(\text{CH}_2\text{O})_n$  (3 eq.) を加えて室温で一晩攪拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させ、酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、エンイン **30** を得た。



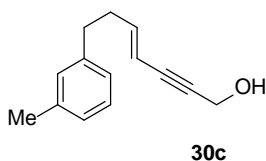
**30a**

**30a**: 0.317 g, 22%;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.30-7.26 (2H, m), 7.21-7.16 (3H, m), 6.18 (1H, dt,  $J = 16.0, 7.2$  Hz), 5.52 (1H, dquin,  $J = 16.0, 2.0$  Hz), 4.35 (2H, s), 2.71 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.43 (2H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  144.3 (CH), 141.0 (C), 128.4 (2C, CH), 128.3 (2C, CH), 126.0 (CH), 109.5 (CH), 85.9 (C), 84.3 (C), 51.5 ( $\text{CH}_2$ ), 35.0 ( $\text{CH}_2$ ), 34.7 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3354, 3026, 2926, 2856, 1602, 1496, 1454, 1436  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$   $[\text{M}]^+$  186.1045, found 186.1021.

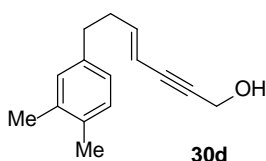


**30b**

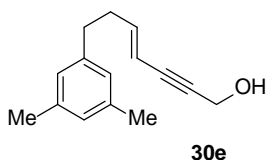
**30b**: 0.457 g, 28%;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.09 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.04 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.17 (1H, dt,  $J = 16.0, 7.6$  Hz), 5.50 (1H, dt,  $J = 16.0, 1.6$  Hz), 4.33 (2H, d,  $J = 1.6$  Hz), 2.65 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.39 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz), 2.30 (3H, s);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  144.3 (CH), 137.9 (C), 135.3 (C), 128.9 (2C, CH), 128.1 (2C, CH), 109.4 (CH), 85.9 (C), 84.2 (C), 51.3 ( $\text{CH}_2$ ), 34.7 ( $\text{CH}_2$ ), 34.4 ( $\text{CH}_2$ ), 20.8 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3396, 3016, 2924, 2860, 1514, 1436, 1421  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$   $[\text{M}]^+$  200.1201, found 200.1229.



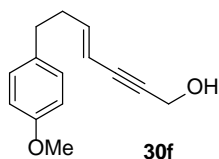
**30c:** 0.165 g, 23%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.17 (1H, t,  $J = 8.0$  Hz), 7.01-6.95 (3H, m), 6.19 (1H, dt,  $J = 16.0, 7.2$  Hz), 5.52 (1H, dt,  $J = 16.0, 2.0$  Hz), 4.36 (2H, d,  $J = 2.8$  Hz), 2.66 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.42 (2H, q,  $J = 8.0$  Hz), 2.32 (3H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  144.4 (CH), 141.0 (C), 137.9 (C), 129.1 (CH), 128.2 (CH), 126.7 (CH), 125.3 (CH), 109.4 (CH), 85.9 (C), 84.3 (C), 51.6 ( $\text{CH}_2$ ), 34.9 ( $\text{CH}_2$ ), 34.7 ( $\text{CH}_2$ ), 21.3 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3354, 3014, 2924, 2858, 1608, 1487, 1452, 1436  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$   $[\text{M}]^+$  200.1201, found 200.1205.



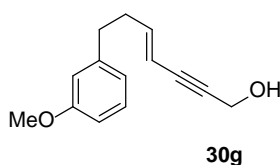
**30d:** 0.706 g, 36%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.03 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz), 6.92 (1H, s), 6.88 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz), 6.17 (1H, dt,  $J = 16.0, 6.8$  Hz), 5.51 (1H, dt,  $J = 16.0, 1.2$  Hz), 4.32 (2H, s), 2.61 (2H, t,  $J = 8.0$  Hz), 2.38 (2H, q,  $J = 8.0$  Hz), 2.22 (3H, s), 2.21 (3H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  144.4 (CH), 138.4 (C), 136.3 (C), 134.0 (C), 129.6 (CH), 129.5 (CH), 125.5 (CH), 109.3 (CH), 85.9 (C), 84.2 (C), 51.3 ( $\text{CH}_2$ ), 34.8 ( $\text{CH}_2$ ), 34.4 ( $\text{CH}_2$ ), 19.6 ( $\text{CH}_3$ ), 19.1 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3346, 3003, 2922, 2856, 1504, 1450  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$   $[\text{M}]^+$  214.1358, found 214.1370.



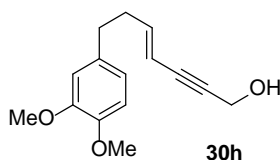
**30e:** 0.439 g, 26%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  6.82 (1H, s), 6.78 (2H, s), 6.18 (1H, dt,  $J = 16.0, 6.8$  Hz), 5.52 (1H, dt,  $J = 16.0, 2.0$  Hz), 4.34 (2H, s), 2.61 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.40 (2H, m), 2.28 (6H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  144.5 (CH), 140.9 (C), 137.8 (2C, C), 127.6 (CH), 126.1 (2C, CH), 109.3 (CH), 85.9 (C), 84.3 (C), 51.4 ( $\text{CH}_2$ ), 34.8 ( $\text{CH}_2$ ), 34.7 ( $\text{CH}_2$ ), 21.2 (2C,  $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3369, 3014, 2920, 2858, 1606, 1452  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$   $[\text{M}]^+$  214.1358, found 214.1351.



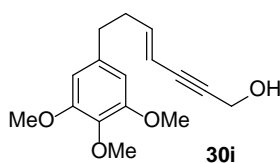
**30f**: 0.866 g, 44%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.07 (2H, m), 6.82 (2H, m), 6.16 (1H, dt,  $J = 16.0, 7.6$  Hz), 5.50 (1H, dquin,  $J = 16.0, 2.0$  Hz), 4.34 (2H, s), 3.77 (3H, s), 2.64 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.39 (2H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  157.8 (C), 144.3 (CH), 133.1 (C), 129.2 (2C, CH), 113.7 (2C, CH), 109.4 (CH), 85.9 (C), 84.2 (C), 55.1 ( $\text{CH}_3$ ), 51.4 ( $\text{CH}_2$ ), 34.9 ( $\text{CH}_2$ ), 34.0 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3388, 3007, 2931, 2835, 1612, 1512, 1454, 1440  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$   $[\text{M}]^+$  216.1150, found 216.1139.



**30g**: 0.878 g, 34%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.19 (1H, t,  $J = 8.0$  Hz), 6.76-6.71 (3H, m), 6.17 (1H, dt,  $J = 16.0, 6.8$  Hz), 5.52 (1H, dquin,  $J = 16.0, 2.0$  Hz), 4.34 (2H, d,  $J = 1.6$  Hz), 3.78 (3H, s), 2.67 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.42 (2H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  159.5 (C), 148.1 (CH), 142.6 (C), 129.3 (CH), 120.7 (CH), 114.1 (CH), 111.1 (CH), 109.5 (CH), 86.0 (C), 84.2 (C), 55.0 ( $\text{CH}_3$ ), 51.4 ( $\text{CH}_2$ ), 34.9 ( $\text{CH}_2$ ), 34.5 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3375, 3005, 2935, 2858, 1600, 1585, 1489, 1454, 1436  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$   $[\text{M}]^+$  216.1150, found 216.1130.

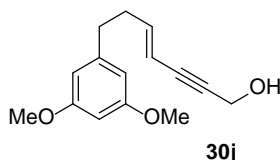


**30h**: 0.222 g, 55%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  6.79 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.71-6.69 (2H, m), 6.17 (1H, dt,  $J = 16.0, 7.6$  Hz), 5.51 (1H, dt,  $J = 16.0, 1.6$  Hz), 4.35 (2H, s), 3.86 (3H, s), 3.85 (3H, s), 2.65 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.41 (2H, q,  $J = 7.6$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  148.6 (C), 147.2 (C), 144.1 (CH), 133.6 (C), 120.1 (CH), 111.6 (CH), 111.1 (CH), 109.5 (CH), 86.0 (C), 84.1 (C), 55.8 ( $\text{CH}_3$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 51.4 ( $\text{CH}_2$ ), 34.8 ( $\text{CH}_2$ ), 34.5 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3468, 3001, 2933, 2835, 1591, 1516, 1463, 1452, 1417  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$   $[\text{M}]^+$  246.1256, found 246.1282.



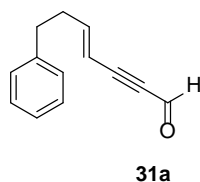
**30i**: 0.353 g, 70%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  6.38 (2H, s), 6.17 (1H, dt,  $J = 16.0, 6.8$  Hz),

5.54 (1H, dt,  $J = 16.0, 1.2$  Hz), 4.35 (2H, s), 3.84 (6H, s), 3.82 (3H, s), 2.64 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.43 (2H, q,  $J = 7.6$  Hz);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  152.9 (2C, C), 143.8 (CH), 136.7 (C), 136.1 (C), 109.6 (CH), 105.2 (2C, CH), 86.1 (C), 83.9 (C), 60.7 ( $\text{CH}_3$ ), 55.9 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 51.3 ( $\text{CH}_2$ ), 35.3 ( $\text{CH}_2$ ), 34.6 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3446, 3003, 2937, 2839, 1589, 1508, 1456, 1421  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4$   $[\text{M}]^+$  276.1362, found 276.1382.

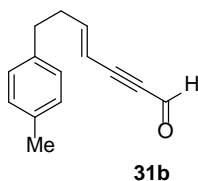


**30j**: 0.941 g, 56%;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  6.33 (2H, d,  $J = 2.0$  Hz), 6.30 (1H, t,  $J = 2.4$  Hz), 6.16 (1H, dt,  $J = 16.0, 7.2$  Hz), 5.52 (1H, dquin,  $J = 16.0, 2.0$  Hz), 4.34 (2H, s), 3.76 (6H, s), 2.63 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.41 (2H, q,  $J = 7.6$  Hz);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  160.6 (2C, C), 144.0 (CH), 143.3 (C), 109.5 (CH), 106.4 (2C, CH), 97.8 (CH), 86.1 (C), 84.0 (C), 55.1 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 51.3 ( $\text{CH}_2$ ), 35.1 ( $\text{CH}_2$ ), 34.3 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3412, 3003, 2935, 2839, 1597, 1462, 1429  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$   $[\text{M}]^+$  246.1256, found 246.1267.

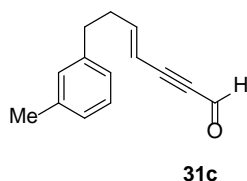
エンイン **30** (1 eq.)を DMSO に溶解し、室温にて IBX (2 eq.)を加えた。アルゴン雰囲気下、1 時間攪拌した後、氷冷下で飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させ、セライトろ過を行った。ろ液を酢酸エチルで抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、アルデヒド **31** を得た。



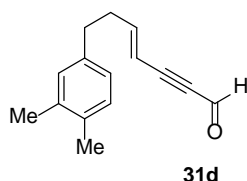
**31a**: 0.242 g, 85%;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  9.26 (1H, d,  $J = 0.8$  Hz), 7.31-7.24 (2H, m), 7.22-7.15 (3H, m), 6.58 (1H, dt,  $J = 16.0, 7.2$  Hz), 5.66 (1H, dd,  $J = 16.0, 1.2$  Hz), 2.75 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.53 (2H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  176.7 (CH), 152.6 (CH), 140.3 (C), 128.4 (2C, CH), 128.3 (2C, CH), 126.2 (CH), 108.0 (CH), 94.3 (C), 87.8 (C), 35.1 ( $\text{CH}_2$ ), 34.9 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3026, 2927, 2856, 2181, 1654, 1618, 1496, 1454, 1436  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (FAB, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  185.0966, found 185.0974.



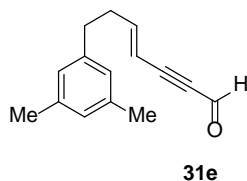
**31b:** 0.424 g, 92%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  9.25 (1H, d,  $J = 0.8$  Hz), 7.09 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.04 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 6.57 (1H, dt,  $J = 16.0, 7.2$  Hz), 5.64 (1H, dq,  $J = 16.0, 2.0$  Hz), 2.70 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.50 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz), 2.31 (3H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  176.7 (CH), 152.8 (CH), 137.2 (C), 135.6 (C), 129.1 (2C, CH), 128.1 (2C, CH), 107.8 (CH), 94.4 (C), 87.7 (C), 35.2 ( $\text{CH}_2$ ), 33.9 ( $\text{CH}_2$ ), 20.9 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3020, 2924, 2856, 2181, 1658, 1618, 1516, 1450, 1436  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$   $[\text{M}]^+$  198.1045, found 198.1035.



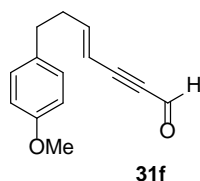
**31c:** 0.137 g, 84%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  9.28 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz), 7.18 (1H, t,  $J = 7.6$  Hz), 7.02 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz), 6.98-6.95 (2H, m), 6.59 (1H, dt,  $J = 16.0, 6.8$  Hz), 5.67 (1H, dq,  $J = 16.0, 1.6$  Hz), 2.72 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.53 (2H, m), 2.33 (3H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  176.7 (CH), 152.8 (CH), 140.3 (C), 138.1 (C), 129.1 (CH), 128.4 (CH), 127.0 (CH), 125.3 (CH), 107.9 (CH), 94.4 (C), 87.8 (C), 35.2 ( $\text{CH}_2$ ), 34.3 ( $\text{CH}_2$ ), 21.3 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3020, 2924, 2856, 2181, 1658, 1618, 1489, 1452, 1436  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$   $[\text{M}]^+$  198.1045, found 198.1027.



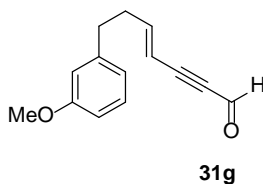
**31d:** 63.0 mg, 86%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  9.26 (1H, d,  $J = 0.8$  Hz), 7.05 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.93 (1H, s), 6.89 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.58 (1H, dt,  $J = 16.0, 6.8$  Hz), 5.66 (1H, dd,  $J = 16.0, 0.8$  Hz), 2.68 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.50 (2H, m), 2.23 (3H, s), 2.22 (3H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  176.7 (CH), 153.0 (CH), 137.7 (C), 136.5 (C), 134.3 (C), 129.7 (CH), 129.6 (CH), 125.5 (CH), 107.8 (CH), 94.5 (C), 87.8 (C), 35.3 ( $\text{CH}_2$ ), 33.9 ( $\text{CH}_2$ ), 19.6 ( $\text{CH}_3$ ), 19.2 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3005, 2922, 2856, 2183, 1658, 1618, 1504, 1452  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$   $[\text{M}]^+$  212.1201, found 212.1221.



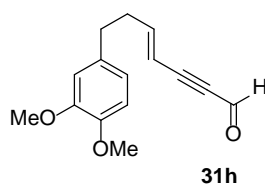
**31e:** 0.355 g, 90%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  9.26 (1H, d,  $J = 0.8$  Hz), 6.84 (1H, s), 6.78 (2H, s), 6.59 (1H, dt,  $J = 16.0$ , 6.8 Hz), 5.67 (1H, dq,  $J = 16.0$ , 1.2 Hz), 2.67 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.51 (2H, m), 2.29 (6H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  176.7 (CH), 152.9 (CH), 140.2 (C), 137.9 (2C, C), 127.8 (CH), 126.1 (2C, CH), 107.8 (CH), 94.5 (C), 87.8 (C), 35.2 ( $\text{CH}_2$ ), 34.2 ( $\text{CH}_2$ ), 21.2 (2C,  $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3014, 2918, 2856, 2181, 1654, 1618, 1606, 1452  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$   $[\text{M}]^+$  212.1201, found 212.1198.



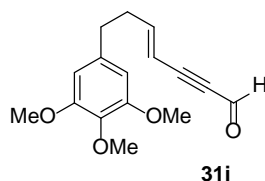
**31f:** 0.524 g, 92%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  9.26 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz), 7.08 (2H, m), 6.83 (2H, m), 6.57 (1H, dt,  $J = 16.0$ , 6.8 Hz), 5.65 (1H, dq,  $J = 16.0$ , 1.2 Hz), 3.78 (3H, s), 2.69 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.50 (2H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  176.7 (CH), 158.0 (C), 152.8 (CH), 132.3 (C), 129.2 (2C, CH), 113.8 (2C, CH), 107.9 (CH), 94.4 (C), 87.7 (C), 55.1 ( $\text{CH}_3$ ), 35.4 ( $\text{CH}_2$ ), 33.4 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3005, 2933, 2837, 2181, 1654, 1616, 1514, 1463, 1454, 1440  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$   $[\text{M}]^+$  214.0994, found 214.1011.



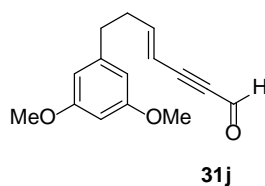
**31g:** 36.7mg, 79%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  9.26 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz), 7.20 (1H, t,  $J = 8.0$  Hz), 6.75 (1H, dd,  $J = 8.0$ , 2.0 Hz), 6.70 (1H, t,  $J = 2.0$  Hz), 6.57 (1H, dt,  $J = 16.0$ , 7.2 Hz), 5.66 (1H, dq,  $J = 16.0$ , 1.6 Hz), 3.78 (3H, s), 2.72 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.52 (2H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  176.6 (CH), 159.6 (C), 152.5 (CH), 141.9 (C), 129.4 (CH), 120.6 (CH), 114.1 (CH), 111.3 (CH), 107.9 (CH), 94.2 (C), 87.7 (C), 55.0 ( $\text{CH}_3$ ), 34.9 ( $\text{CH}_2$ ), 34.3 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3007, 2937, 2837, 2181, 1654, 1618, 1600, 1583, 1489, 1454, 1436  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$   $[\text{M}]^+$  214.0994, found 214.0988.



**31h**: 50.4mg, 87%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  9.27 (1H, s), 6.80 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz), 6.71-6.68 (2H, m), 6.58 (1H, dt,  $J = 16.0, 6.8$  Hz), 5.66 (1H, dd,  $J = 16.0, 0.8$  Hz), 3.87 (3H, s), 3.85 (3H, s), 2.70 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.52 (2H, q,  $J = 7.6$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  176.6 (CH), 152.7 (CH), 148.8 (C), 147.4 (C), 132.8 (C), 120.1 (CH), 111.5 (CH), 111.2 (CH), 107.9 (CH), 94.3 (C), 87.7 (C), 55.8 ( $\text{CH}_3$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 35.3 ( $\text{CH}_2$ ), 33.9 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3020, 2937, 2837, 2181, 1654, 1618, 1591, 1516, 1463, 1454, 1442, 1419  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$   $[\text{M}]^+$  244.1100, found 244.1079.



**31i**: 48.0 mg, 87%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  9.28 (1H, s), 6.60 (1H, dt,  $J = 16.0, 6.8$  Hz), 6.38 (2H, s), 5.69 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz), 3.85 (6H, s), 3.82 (3H, s), 2.70 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.54 (2H, q,  $J = 7.6$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  176.6 (CH), 153.1 (2C, C), 152.5 (CH), 136.3 (C), 136.0 (C), 108.0 (CH), 105.1 (2C, CH), 94.1 (C), 87.8 (C), 60.7 ( $\text{CH}_3$ ), 55.9 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 35.2 ( $\text{CH}_2$ ), 34.7 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3010, 2939, 2839, 2181, 1654, 1618, 1589, 1508, 1460, 1421  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$   $[\text{M}]^+$  274.1205, found 274.1209.

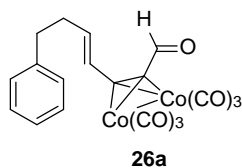


**31j**: 0.625 g, 98%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  9.27 (1H, d,  $J = 0.8$  Hz), 6.58 (1H, dt,  $J = 16.0, 7.2$  Hz), 6.32 (3H, s), 5.77 (1H, dq,  $J = 16.0, 2.0$  Hz), 3.77 (6H, s), 2.69 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.52 (2H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  176.7 (CH), 160.8 (2C, C), 152.5 (CH), 142.6 (C), 107.9 (CH), 106.3 (2C, CH), 97.9 (CH), 94.3 (C), 87.8 (C), 55.1 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 34.8 ( $\text{CH}_2$ ), 34.6 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3003, 2937, 2839, 2181, 1654, 1608, 1597, 1462, 1429  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$   $[\text{M}]^+$  244.1100, found 244.1105

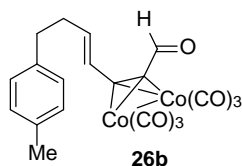
アルデヒド **31** (1 eq.) を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  に溶解し、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (1.5 eq.) を加えた。アルゴン



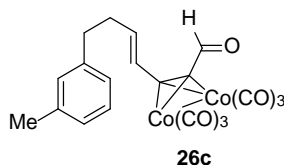
雰囲気下、三時間攪拌した後、溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、アセチレンコバルト錯体を有するアルデヒド **26** を得た。



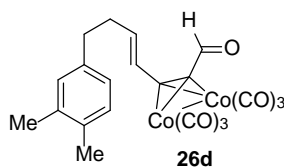
**26a**: 0.349 g, 65%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  10.31 (1H, s), 7.29-7.27 (2H, m), 7.20-7.15 (3H, m), 6.46 (1H, d,  $J = 15.2$  Hz), 6.24 (1H, dt,  $J = 15.2, 7.2$  Hz), 2.78 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.49 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  197.8 (6C, C), 190.8 (CH), 140.8 (C), 139.3 (CH), 128.4 (2C, CH), 128.3 (2C, CH), 126.0 (CH), 125.7 (CH), 91.0 (C), 86.2 (C), 35.0 ( $\text{CH}_2$ ), 34.8 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3028, 2926, 2856, 2100, 2061, 2031, 1668, 1570, 1560, 1496, 1454  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{Co}_2\text{NaO}_7$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  492.9145, found 492.9137.



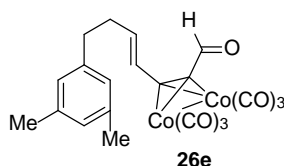
**26b**: 0.733 g, 71%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  10.31 (1H, s), 7.09 (2H, d,  $J = 7.6$  Hz), 7.04 (2H, d,  $J = 7.6$  Hz), 6.45 (1H, d,  $J = 15.2$  Hz), 6.24 (1H, dt,  $J = 15.2, 7.2$  Hz), 2.73 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.47 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz), 2.30 (3H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  197.8 (6C, C), 190.8 (CH), 139.5 (CH), 137.7 (C), 135.5 (C), 129.0 (2C, CH), 128.3 (2C, CH), 125.6 (CH), 91.1 (C), 86.2 (C), 34.9 ( $\text{CH}_2$ ), 34.6 ( $\text{CH}_2$ ), 20.9 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3020, 2926, 2858, 2100, 2061, 2031, 1666, 1516, 1438  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Co}_2\text{NaO}_7$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  506.9301, found 506.9296.



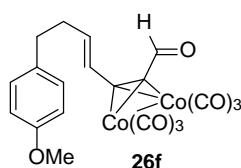
**26c**: 0.232 g, 69%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  10.32 (1H, s), 7.16 (1H, t,  $J = 7.2$  Hz), 7.01-6.95 (3H, m), 6.48 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz), 6.25 (1H, dt,  $J = 14.8, 7.2$  Hz), 2.73 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.48 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz), 2.31 (3H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  197.8 (6C, C), 190.8 (CH), 140.8 (C), 139.5 (CH), 137.9 (C), 129.2 (CH), 128.2 (CH), 126.7 (CH), 125.6 (CH), 125.4 (CH), 91.1 (C), 86.2 (C), 35.0 ( $\text{CH}_2$ ), 34.8 ( $\text{CH}_2$ ), 21.3 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3018, 2926, 2856, 2100, 2061, 2027, 1668, 1566, 1489, 1452  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Co}_2\text{NaO}_7$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  506.9301, found 506.9313.



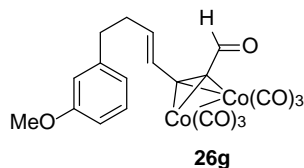
**26d**: 0.654 g, 69%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  10.32 (1H, s), 7.04 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz), 6.94 (1H, s), 6.90 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz), 6.48 (1H, d,  $J = 14.8$  Hz), 6.25 (1H, dt,  $J = 14.8, 7.2$  Hz), 2.70 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.46 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz), 2.22 (6H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  197.9 (6C, C), 190.8 (CH), 139.7 (CH), 138.3 (C), 136.4 (C), 134.1 (C), 129.8 (CH), 129.6 (CH), 125.7 (CH), 125.4 (CH), 91.2 (C), 86.2 (C), 35.0 ( $\text{CH}_2$ ), 34.6 ( $\text{CH}_2$ ), 19.6 ( $\text{CH}_3$ ), 19.2 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3007, 2924, 2856, 2100, 2061, 2027, 1668, 1558, 1506, 1454  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Co}_2\text{NaO}_7$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  520.9458, found 520.9472.



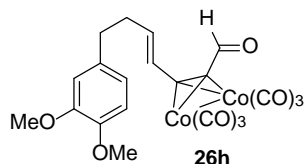
**26e**: 0.370 g, 49%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  10.33 (1H, s), 6.84 (1H, s), 6.80 (2H, s), 6.51 (1H, d,  $J = 15.2$  Hz), 6.27 (1H, dt,  $J = 15.2, 6.8$  Hz), 2.70 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.48 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz), 2.29 (6H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  197.9 (6C, C), 190.8 (CH), 140.8 (C), 139.7 (CH), 137.8 (2C, C), 127.6 (CH), 126.2 (2C, CH), 125.4 (CH), 91.2 (C), 86.3 (C), 35.0 ( $\text{CH}_2$ ), 34.9 ( $\text{CH}_2$ ), 21.2 (2C,  $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3016, 2920, 2858, 2100, 2063, 2031, 1666, 1568, 1469  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Co}_2\text{NaO}_7$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  520.9458, found 520.9442.



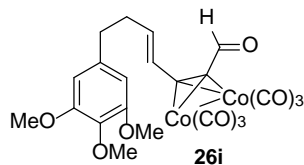
**26f**: 0.820 g, 74%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  10.31 (1H, s), 7.07 (2H, d,  $J = 7.6$  Hz), 6.82 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.45 (1H, d,  $J = 14.8$  Hz), 6.24 (1H, dt,  $J = 14.8, 7.2$  Hz), 3.78 (3H, s), 2.72 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.46 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  197.8 (6C, C), 190.8 (CH), 157.9 (C), 139.5 (CH), 132.9 (C), 129.3 (2C, CH), 125.6 (CH), 113.7 (2C, CH), 91.1 (C), 86.2 (C), 55.2 ( $\text{CH}_3$ ), 35.1 ( $\text{CH}_2$ ), 34.1 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3007, 2933, 2837, 2100, 2061, 2031, 1666, 1612, 1512, 1465, 1442  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Co}_2\text{NaO}_8$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  522.9250, found 522.9246.



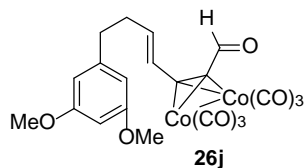
**26g**: 0.739 g, 69%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 10.32 (1H, s), 7.19 (1H, t, *J* = 8.0 Hz), 6.76-6.72 (3H, m), 6.48 (1H, d, *J* = 15.2 Hz), 6.25 (1H, dt, *J* = 15.2, 7.6 Hz), 3.79 (3H, s), 2.75 (2H, t, *J* = 7.6 Hz), 2.49 (2H, q, *J* = 6.8 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 198.0 (6C, C), 190.8 (CH), 159.7 (C), 142.5 (C), 139.2 (CH), 129.3 (CH), 125.7 (CH), 120.8 (CH), 114.2 (CH), 111.2 (CH), 91.0 (C), 86.2 (C), 55.0 (CH<sub>3</sub>), 35.1 (CH<sub>2</sub>), 34.7 (CH<sub>2</sub>); IR (film) 3005, 2939, 2837, 2100, 2061, 2031, 1668, 1600, 1585, 1489, 1456, 1436 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>Co<sub>2</sub>NaO<sub>8</sub> [M+Na]<sup>+</sup> 522.9250, found 522.9253.



**26h**: 2.44 g, 51%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 10.32 (1H, s), 6.79 (1H, d, *J* = 7.6 Hz), 6.71-6.69 (2H, m), 6.50 (1H, d, *J* = 15.6 Hz), 6.26 (1H, dt, *J* = 14.8, 7.2 Hz), 3.86 (3H, s), 3.85 (3H, s), 2.72 (2H, t, *J* = 7.2 Hz), 2.48 (2H, q, *J* = 7.6 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 197.8 (6C, C), 190.8 (CH), 148.8 (C), 147.3 (C), 139.4 (CH), 133.5 (C), 125.5 (CH), 120.3 (CH), 111.6 (CH), 111.2 (CH), 91.0 (C), 86.2 (C), 55.8 (CH<sub>3</sub>), 55.7 (CH<sub>3</sub>), 35.0 (CH<sub>2</sub>), 34.7 (CH<sub>2</sub>); IR (film) 3007, 2937, 2835, 2100, 2061, 2031, 1666, 1516, 1465 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>Co<sub>2</sub>NaO<sub>9</sub> [M+Na]<sup>+</sup> 552.9356, found 552.9363.



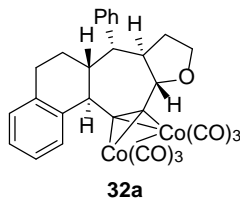
**26i**: 0.871 g, 61%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 10.33 (1H, s), 6.55 (1H, dt, *J* = 14.8, 1.6 Hz), 6.40 (2H, s), 6.27 (1H, dt, *J* = 15.2, 7.2 Hz), 3.84 (6H, s), 3.82 (3H, s), 2.72 (2H, t, *J* = 7.2 Hz), 2.50 (2H, m); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 197.8 (6C, C), 190.7 (CH), 153.1 (2C, C), 139.1 (CH), 136.7 (C), 136.3 (C), 125.5 (CH), 105.2 (2C, CH), 90.8 (C), 86.1 (C), 60.7 (CH<sub>3</sub>), 55.9 (2C, CH<sub>3</sub>), 35.4 (CH<sub>2</sub>), 34.8 (CH<sub>2</sub>); IR (film) 2999, 2939, 2839, 2100, 2061, 2031, 1666, 1589, 1508, 1456, 1421 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>Co<sub>2</sub>NaO<sub>10</sub> [M+Na]<sup>+</sup> 582.9462, found 582.9467.



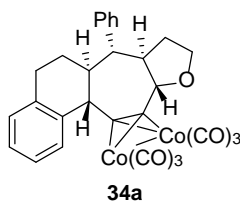
**26j**: 0.865 g, 76%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  10.32 (1H, s), 6.51 (1H, d,  $J = 15.2$  Hz), 6.33-6.22 (4H, m), 3.77 (6H, s), 2.71 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.49 (2H, q,  $J = 6.8$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  197.8 (6C, C), 190.8 (CH), 160.8 (2C, C), 143.3 (C), 139.2 (CH), 125.6 (CH), 106.5 (2C, CH), 97.8 (CH), 91.0 (C), 86.2 (C), 55.1 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 35.2 ( $\text{CH}_2$ ), 34.6 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3003, 2939, 2839, 2100, 2061, 2031, 1666, 1597, 1462, 1429  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Co}_2\text{NaO}_9$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  552.9356, found 552.9356.

## Table 6

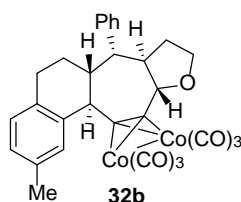
アセチレンコバルト錯体を有するアルデヒド **26** (1.3 eq.)とホモシンナミルアルコール **2a** (1 eq.)を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ に溶解し、氷冷下、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (3 eq.)と TMSOTf の混合溶液を滴下した。アルゴン雰囲気下で一時間撹拌した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させ、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ で抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、多環性フラン **32-34** を得た。



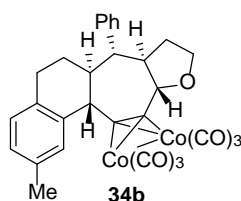
**32a**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.62 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz), 7.29-7.17 (6H, m), 7.09 (1H, t,  $J = 7.6$  Hz), 7.00 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 4.91 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz), 4.47 (1H, d,  $J = 10.4$  Hz), 4.09 (1H, td,  $J = 8.8, 3.2$  Hz), 4.02 (1H, m), 3.06 (1H, dd,  $J = 11.6, 6.0$  Hz), 2.71-2.59 (2H, m), 2.46 (1H, m), 2.08 (1H, m), 1.88 (1H, m), 1.73-1.62 (2H, m), 0.88 (1H, qd,  $J = 12.8, 4.8$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  200.3-199.1 (6C, C), 140.9 (C), 139.2 (C), 136.4 (C), 129.0 (CH), 128.7 (CH), 128.5 (2C, CH), 128.4 (2C, CH), 127.0 (CH), 126.2 (CH), 125.9 (CH), 109.9 (C), 100.7 (C), 83.6 (CH), 68.2 ( $\text{CH}_2$ ), 52.9 (CH), 50.4 (CH), 46.0 (CH), 42.4 (CH), 33.2 ( $\text{CH}_2$ ), 30.2 ( $\text{CH}_2$ ), 29.1 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3024, 2929, 2873, 2092, 2052, 2031, 1494, 1452  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{Co}_2\text{NaO}_7$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  622.9927, found 622.9933.



**34a:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  8.11 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz), 7.36 (1H, td,  $J = 7.2, 1.2$  Hz), 7.30-7.19 (3H, m), 7.17-7.10 (2H, m), 7.05 (2H, t,  $J = 8.0$  Hz), 4.65 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz), 4.17 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz), 4.03-3.92 (2H, m), 2.69-2.61 (3H, m), 2.28 (1H, m), 1.93 (1H, m), 1.55 (1H, m), 1.49-1.20 (3H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  199.8-199.5 (6C, C), 144.8 (C), 138.6 (C), 136.9 (C), 129.6 (CH), 129.2 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 128.2 (CH), 126.33 (CH), 126.30 (CH), 125.5 (CH), 125.3 (CH), 103.4 (C), 99.0 (C), 85.6 (CH), 67.2 ( $\text{CH}_2$ ), 54.6 (CH), 53.1 (CH), 49.2 (CH), 47.9 (CH), 33.4 ( $\text{CH}_2$ ), 30.7 ( $\text{CH}_2$ ), 29.1 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 2958, 2918, 2850, 2092, 2050, 2029, 1728, 1600, 1492, 1454  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{Co}_2\text{NaO}_7$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  622.9927, found 622.9948.

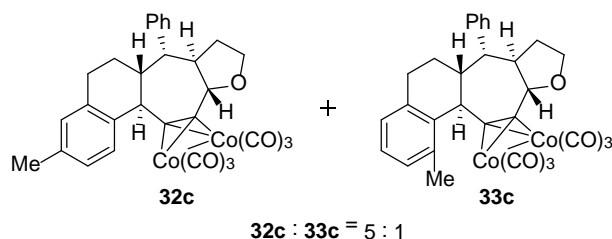


**32b:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.45 (1H, s), 7.28-7.20 (5H, m), 6.98-6.87 (2H, m), 4.90 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz), 4.43 (1H, d,  $J = 10.4$  Hz), 4.09 (1H, td,  $J = 8.8, 2.8$  Hz), 4.02 (1H, m), 3.05 (1H, dd,  $J = 11.2, 5.6$  Hz), 2.66-2.56 (2H, m), 2.45 (1H, m), 2.28 (3H, s), 2.04 (1H, m), 1.88 (1H, m), 1.72-1.62 (2H, m), 0.86 (1H, qd,  $J = 12.8, 6.0$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  200.3-199.1 (6C, C), 141.0 (C), 139.0 (C), 135.7 (C), 133.2 (C), 129.4 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (2C, CH), 128.4 (2C, CH), 126.9 (CH), 126.7 (CH), 110.2 (C), 100.7 (C), 83.5 (CH), 68.2 ( $\text{CH}_2$ ), 52.9 (CH), 50.6 (CH), 45.8 (CH), 42.3 (CH), 33.2 ( $\text{CH}_2$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2$ ), 20.8 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3010, 2927, 2873, 2092, 2050, 2031, 1504, 1494, 1452, 1438  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Co}_2\text{NaO}_7$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  637.0084, found 637.0095.

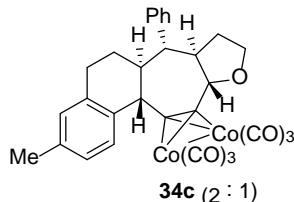


**34b:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.97 (1H, s), 7.34 (1H, m), 7.29-7.20 (2H, m), 7.12 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.07 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.98-6.92 (2H, m), 4.64 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz), 4.14 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz), 4.03-3.91 (2H, m), 2.65 (1H, t,  $J = 10.4$  Hz), 2.59-2.57 (2H, m), 2.32-2.20 (4H, m), 1.92 (1H, m), 1.52 (1H, m), 1.50-1.18 (3H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  200.0-199.7 (6C, C), 144.9 (C), 138.4 (C), 135.0 (C), 133.7 (C), 129.6 (CH), 129.2 (CH), 128.7 (CH), 128.4 (CH), 128.2 (CH), 127.1 (CH), 126.2 (CH), 125.4 (CH), 103.0 (C), 99.2 (C), 85.6 (CH), 67.2 ( $\text{CH}_2$ ), 54.4 (CH), 52.9 (CH), 49.2 (CH), 47.9 (CH), 33.4 ( $\text{CH}_2$ ), 30.2 ( $\text{CH}_2$ ), 29.3 ( $\text{CH}_2$ ), 20.7 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2972, 2924, 2885, 2090, 2048, 2031, 1506, 1494, 1454, 1436  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS

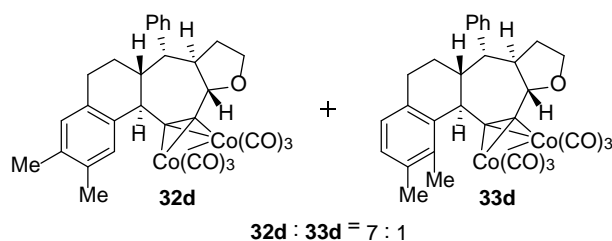
(ESI, double-focusing) calcd for  $C_{30}H_{24}Co_2NaO_7$   $[M+Na]^+$  637.0084, found 637.0068.



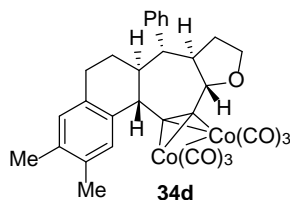
**32c + 33c:**  $^1H$ -NMR for **32c** ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.50 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.29-7.18 (5H, m), 7.02 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.81 (1H, s), 4.90 (1H, d,  $J = 10.4$  Hz), 4.43 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz), 4.14-3.98 (2H, m), 3.04 (1H, dd,  $J = 11.6, 6.0$  Hz), 2.66-2.54 (2H, m), 2.45 (1H, m), 2.25 (3H, s), 2.05 (1H, m), 1.88 (1H, m), 1.72-1.61 (2H, m), 0.86 (1H, qd,  $J = 12.4, 4.8$  Hz);  $^{13}C$ -NMR for **32c** ( $CDCl_3$ , 100 MHz)  $\delta$  200.3-199.1 (6C, C), 141.0 (C), 136.2 (C), 136.1 (C), 135.4 (C), 129.2 (CH), 128.8 (CH), 128.5 (2C, CH), 128.4 (2C, CH), 127.0 (CH), 126.9 (CH), 110.1 (C), 100.6 (C), 83.6 (CH), 68.2 ( $CH_2$ ), 52.9 (CH), 50.5 (CH), 46.0 (CH), 42.1 (CH), 33.2 ( $CH_2$ ), 30.2 ( $CH_2$ ), 29.2 ( $CH_2$ ), 20.8 ( $CH_3$ ); IR (film) 3010, 2927, 2872, 2092, 2052, 2031, 1496, 1452  $cm^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $C_{30}H_{24}Co_2NaO_7$   $[M+Na]^+$  637.0084, found 637.0073.



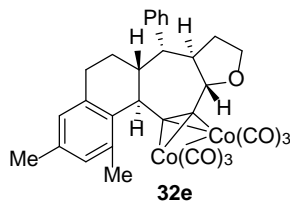
**34c:**  $^1H$ -NMR for major product ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.99 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.36-7.20 (3H, m), 7.16-7.02 (3H, m), 6.86 (1H, s), 4.64 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz), 4.13 (1H, d,  $J = 10.4$  Hz), 4.02-3.89 (2H, m), 2.65 (1H, t,  $J = 10.0$  Hz), 2.62-2.56 (2H, m), 2.30-2.19 (4H, m), 1.92 (1H, m), 1.62-1.18 (4H, m);  $^{13}C$ -NMR for major product ( $CDCl_3$ , 100 MHz)  $\delta$  200.0-199.5 (6C, C), 144.9 (C), 136.6 (C), 135.8 (C), 135.5 (C), 129.6 (CH), 129.2 (CH), 129.0 (CH), 128.2 (2C, CH), 126.3 (CH), 126.2 (CH), 125.4 (CH), 103.4 (C), 99.1 (C), 85.6 (CH), 67.2 ( $CH_2$ ), 54.5 (CH), 53.0 (CH), 48.9 (CH), 47.9 (CH), 33.4 ( $CH_2$ ), 30.6 ( $CH_2$ ), 29.3 ( $CH_2$ ), 20.8 ( $CH_3$ ); IR (film) 3012, 2926, 2856, 2092, 2052, 2031 1496, 1452  $cm^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $C_{30}H_{24}Co_2NaO_7$   $[M+Na]^+$  637.0084, found 637.0076.



**32d** + **33d**:  $^1\text{H-NMR}$  for **32d** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.40 (1H, s), 7.29-7.18 (5H, m), 6.76 (1H, s), 4.90 (1H, d,  $J = 10.4$  Hz), 4.42 (1H, d,  $J = 10.4$  Hz), 4.11-3.98 (2H, m), 3.04 (1H, dd,  $J = 11.2, 6.0$  Hz), 2.61-2.55 (2H, m), 2.45 (1H, m), 2.19 (3H, s), 2.17 (3H, s), 2.04 (1H, m), 1.88 (1H, m), 1.72-1.61 (2H, m), 0.85 (1H, qd,  $J = 12.0, 4.8$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  for **32d** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  200.3-199.2 (6C, C), 141.1 (C), 136.4 (C), 134.5 (C), 134.1 (C), 133.5 (C), 129.9 (CH), 129.6 (CH), 128.5 (2C, CH), 128.4 (2C, CH), 126.9 (CH), 110.5 (C), 100.7 (C), 83.5 (CH), 68.2 ( $\text{CH}_2$ ), 53.0 (CH), 50.6 (CH), 45.8 (CH), 42.0 (CH), 33.2 ( $\text{CH}_2$ ), 29.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.3 ( $\text{CH}_2$ ), 19.1 ( $\text{CH}_3$ ), 19.0 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3010, 2926, 2881, 2092, 2052, 2031, 1496, 1452  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{Co}_2\text{NaO}_7$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  651.0240, found 651.0245.

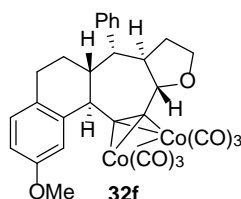


**34d**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.91 (1H, s), 7.34 (1H, m), 7.29-7.19 (2H, m), 7.11 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.07 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.82 (1H, s), 4.64 (1H, d,  $J = 10.4$  Hz), 4.11 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz), 4.02-3.90 (2H, m), 2.64 (1H, t,  $J = 10.0$  Hz), 2.57-2.55 (2H, m), 2.24 (3H, s), 2.21 (3H, s), 1.92 (1H, m), 1.59-1.18 (4H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  200.0-199.7 (6C, C), 145.0 (C), 135.8 (C), 134.5 (C), 133.9 (C), 133.7 (C), 129.6 (CH), 129.5 (CH), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 128.2 (CH), 126.2 (CH), 125.4 (CH), 102.9 (C), 99.3 (C), 85.6 (CH), 67.2 ( $\text{CH}_2$ ), 54.4 (CH), 52.9 (CH), 48.9 (CH), 47.8 (CH), 33.4 ( $\text{CH}_2$ ), 30.1 ( $\text{CH}_2$ ), 29.5 ( $\text{CH}_2$ ), 19.1 ( $\text{CH}_3$ ), 18.9 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2972, 2929, 2877, 2090, 2050, 2027, 1506, 1454  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{Co}_2\text{NaO}_7$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  651.0240, found 651.0235.

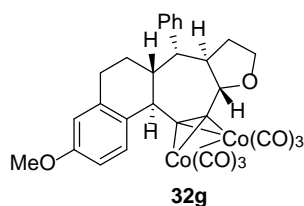


**32e**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.30-7.19 (5H, m), 6.82 (1H, s), 6.69 (1H, s), 4.93 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz), 4.52 (1H, d,  $J = 9.2$  Hz), 4.14-4.02 (2H, m), 3.09 (1H, dd,  $J = 11.2, 5.2$  Hz), 2.69-

2.46 (6H, m), 2.19 (3H, s), 2.10 (1H, m), 1.97 (1H, m), 1.75-1.63 (2H, m), 0.83 (1H, qd,  $J = 13.2, 3.6$  Hz);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  200.3-199.1 (6C, C), 140.0 (C), 138.5 (C), 137.2 (C), 135.3 (C), 134.7 (C), 129.4 (CH), 128.5 (2C, CH), 128.4 (2C, CH), 127.4 (CH), 127.0 (CH), 109.8 (C), 102.7 (C), 83.9 (CH), 68.5 ( $\text{CH}_2$ ), 52.8 (CH), 49.9 (2C, CH), 40.2 (CH), 32.9 ( $\text{CH}_2$ ), 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 29.6 ( $\text{CH}_2$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ), 20.5 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3008, 2929, 2868, 2092, 2052, 2029, 1450  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{Co}_2\text{NaO}_7$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  651.0240, found 651.0256.



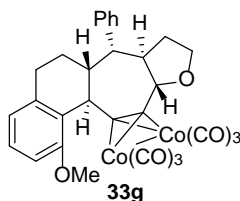
**32f:**  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.29-7.19 (5H, m), 7.13 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz), 6.91 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz), 6.68 (1H, dd,  $J = 8.4, 2.4$  Hz), 4.91 (1H, d,  $J = 10.4$  Hz), 4.42 (1H, d,  $J = 10.4$  Hz), 4.10 (1H, td,  $J = 8.4, 3.2$  Hz), 4.02 (1H, m), 3.79 (3H, s), 3.05 (1H, dd,  $J = 11.2, 5.6$  Hz), 2.58-2.55 (2H, m), 2.44 (1H, m), 2.05 (1H, m), 1.88 (1H, m), 1.72-1.62 (2H, m), 0.86 (1H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  200.3-199.1 (6C, C), 158.0 (C), 140.9 (C), 140.1 (C), 129.7 (CH), 128.7 (C), 128.5 (2C, CH), 128.4 (2C, CH), 126.9 (CH), 113.2 (CH), 113.1 (CH), 109.5 (C), 101.1 (C), 83.5 (CH), 68.3 ( $\text{CH}_2$ ), 55.2 ( $\text{CH}_3$ ), 52.9 (CH), 50.6 (CH), 46.0 (CH), 42.5 (CH), 33.2 ( $\text{CH}_2$ ), 29.4 (2C,  $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3022, 2929, 2858, 2092, 2052, 2031, 1608, 1500, 1465, 1454  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Co}_2\text{NaO}_8$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  653.0033, found 653.0045.



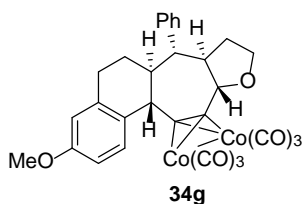
**32g:**  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.52 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.29-7.19 (5H, m), 6.78 (1H, dd,  $J = 8.8, 2.4$  Hz), 6.52 (1H, s), 4.90 (1H, d,  $J = 10.4$  Hz), 4.42 (1H, d,  $J = 10.4$  Hz), 4.09 (1H, td,  $J = 8.4, 2.8$  Hz), 4.02 (1H, m), 3.74 (3H, s), 3.05 (1H, dd,  $J = 11.6, 6.0$  Hz), 2.68-2.55 (2H, m), 2.44 (1H, m), 2.05 (1H, m), 1.87 (1H, m), 1.71-1.61 (2H, m), 0.87 (1H, qd,  $J = 12.8, 4.4$  Hz);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  200.3-199.2 (6C, C), 157.6 (C), 141.0 (C), 137.6 (C), 131.5 (C), 129.9 (CH), 128.5 (2C, CH), 128.4 (2C, CH), 126.9 (CH), 113.1 (CH), 112.4 (CH), 110.3 (C), 100.5 (C), 83.5 (CH), 68.2 ( $\text{CH}_2$ ), 55.2 ( $\text{CH}_3$ ), 52.9 (CH), 50.5 (CH), 46.0 (CH), 41.8 (CH), 33.2 ( $\text{CH}_2$ ), 30.5 ( $\text{CH}_2$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3026, 2931, 2875, 2090, 2050, 2029, 1610, 1500, 1452  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Co}_2\text{NaO}_8$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  653.0033,



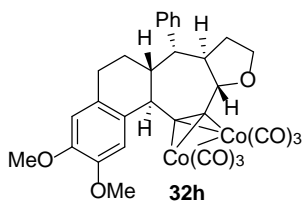
found 653.0048.



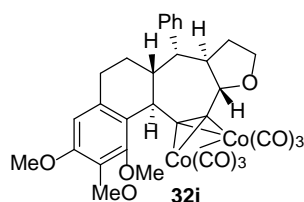
**33g:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.28-7.19 (5H, m), 7.06 (1H, t,  $J = 8.0$  Hz), 6.67 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz), 6.64 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz), 4.92 (1H, d,  $J = 10.4$  Hz), 4.65 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz), 4.12-4.01 (2H, m), 3.82 (3H, s), 3.07 (1H, dd,  $J = 11.2, 6.0$  Hz), 2.69-2.60 (2H, m), 2.51 (1H, m), 2.10 (1H, m), 1.92 (1H, m), 1.75-1.61 (2H, m), 0.81 (1H, qd,  $J = 12.8, 4.8$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  200.7-199.8 (6C, C), 158.3 (C), 140.5 (C), 139.5 (C), 128.5 (4C, CH), 127.4 (C), 126.9 (CH), 126.7 (CH), 121.0 (CH), 110.2 (C), 107.5 (CH), 100.5 (C), 84.1 (CH), 68.3 ( $\text{CH}_2$ ), 54.6 ( $\text{CH}_3$ ), 52.8 (CH), 49.9 (CH), 48.0 (CH), 38.1 (CH), 32.9 ( $\text{CH}_2$ ), 31.1 ( $\text{CH}_2$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3022, 2931, 2875, 2088, 2050, 2021, 1726, 1598, 1581, 1539, 1494, 1467  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Co}_2\text{NaO}_8$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  653.0033, found 653.0016.



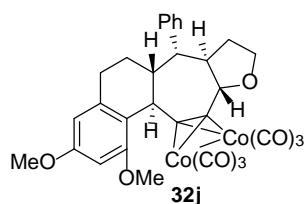
**34g:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  8.01 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz), 7.35 (1H, td,  $J = 7.6, 1.6$  Hz), 7.30-7.19 (2H, m), 7.11 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz), 7.06 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz), 6.78 (1H, dd,  $J = 8.8, 2.8$  Hz), 6.52 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz), 4.63 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz), 4.11 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz), 4.02-3.91 (2H, m), 3.77 (3H, s), 2.67-2.58 (3H, m), 2.26 (1H, m), 1.90 (1H, m), 1.54 (1H, m), 1.49-1.36 (2H, m), 1.24 (1H, qd,  $J = 12.0, 5.2$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  199.9-199.6 (6C, C), 157.9 (C), 144.8 (C), 138.2 (C), 130.9 (C), 129.6 (CH), 129.4 (CH), 129.3 (CH), 128.2 (CH), 126.3 (CH), 125.4 (CH), 112.8 (CH), 111.5 (CH), 103.6 (C), 98.9 (C), 85.6 (CH), 67.2 ( $\text{CH}_2$ ), 55.2 ( $\text{CH}_3$ ), 54.5 (CH), 53.0 (CH), 48.7 (CH), 48.0 (CH), 33.4 ( $\text{CH}_2$ ), 30.9 ( $\text{CH}_2$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3022, 2931, 2877, 2090, 2048, 2031, 1608, 1500, 1463, 1454  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Co}_2\text{NaO}_8$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  653.0033, found 653.0046.



**32h**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.30-7.20 (5H, m), 7.07 (1H, s), 6.47 (1H, s), 4.91 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz), 4.39 (1H, d,  $J = 10.4$  Hz), 4.14 (1H, td,  $J = 7.6, 2.8$  Hz), 4.03 (1H, m), 3.89 (3H, s), 3.81 (3H, s), 3.05 (1H, dd,  $J = 11.6, 6.0$  Hz), 2.65-2.49 (2H, m), 2.43 (1H, m), 2.05 (1H, m), 1.88 (1H, m), 1.73-1.65 (2H, m), 0.87 (1H, qd,  $J = 12.8, 4.0$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  200.5-199.1 (6C, C), 147.5 (C), 147.2 (C), 141.0 (C), 130.9 (C), 128.7 (C), 128.5 (2C, CH), 128.4 (2C, CH), 126.9 (CH), 111.5 (CH), 111.3 (CH), 109.6 (C), 101.1 (C), 83.5 (CH), 68.3 ( $\text{CH}_2$ ), 55.8 ( $\text{CH}_3$ ), 55.6 ( $\text{CH}_3$ ), 53.1 (CH), 50.7 (CH), 46.0 (CH), 42.1 (CH), 33.2 ( $\text{CH}_2$ ), 29.9 ( $\text{CH}_2$ ), 29.5 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3022, 2933, 2856, 2092, 2052, 2029, 1514, 1465, 1452  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{Co}_2\text{NaO}_9$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  683.0139, found 683.0135.



**32i**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.28-7.20 (5H, m), 6.32 (1H, s), 4.91 (1H, d,  $J = 10.8$  Hz), 4.50 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz), 4.12-4.01 (2H, m), 3.86 (3H, s), 3.78 (3H, s), 3.77 (3H, s), 3.07 (1H, dd,  $J = 11.6, 6.0$  Hz), 2.64-2.47 (3H, m), 2.02 (1H, m), 1.94 (1H, m), 1.75-1.62 (2H, m), 0.79 (1H, qd,  $J = 12.8, 3.6$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  200.5-199.8 (6C, C), 153.0 (C), 151.6 (C), 140.5 (C), 140.2 (C), 133.8 (C), 128.4 (2C, CH), 128.3 (2C, CH), 126.9 (CH), 124.6 (C), 111.4 (C), 107.1 (CH), 100.1 (C), 84.0 (CH), 68.2 ( $\text{CH}_2$ ), 60.4 ( $\text{CH}_3$ ), 59.8 ( $\text{CH}_3$ ), 55.9 ( $\text{CH}_3$ ), 52.6 (CH), 49.7 (CH), 47.5 (CH), 38.2 (CH), 32.9 ( $\text{CH}_2$ ), 31.2 ( $\text{CH}_2$ ), 29.4 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3012, 2935, 2872, 2090, 2048, 2029, 1600, 1492, 1456, 1409  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Co}_2\text{NaO}_{10}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  713.0244, found 713.0268.



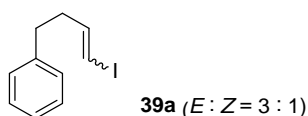
**32j**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.31-7.18 (5H, m), 6.28 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz), 6.16 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz), 4.91 (1H, d,  $J = 10.4$  Hz), 4.57 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz), 4.11-4.00 (2H, m), 3.79 (3H, s), 3.74 (3H, s), 3.05 (1H, dd,  $J = 11.6, 5.6$  Hz), 2.67-2.44 (3H, m), 2.07 (1H, m), 1.91 (1H, m), 1.72-1.60 (2H, m), 0.80 (1H, qd,  $J = 12.8, 3.6$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  200.8-199.6 (6C, C), 159.3 (C), 158.6 (C), 140.6 (C), 140.0 (C), 128.4 (4C, CH), 126.8 (CH), 120.0 (C), 110.9 (C), 104.2 (CH), 100.4 (C), 96.1 (CH), 84.0 (CH), 68.3 ( $\text{CH}_2$ ), 55.2 ( $\text{CH}_3$ ), 54.7 ( $\text{CH}_3$ ), 52.8 (CH), 50.0 (CH), 47.8 (CH), 37.8 (CH), 32.9 ( $\text{CH}_2$ ), 31.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3018, 2933, 2839, 2090, 2048, 2027, 1606, 1489, 1465, 1454  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-

focusing) calcd for  $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{Co}_2\text{NaO}_9$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  683.0139, found 683.0134.

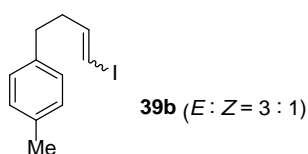
### 三章

#### Scheme 49-51

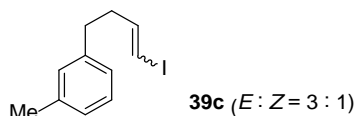
アルデヒド **38** (1eq.)を THF に溶解し、氷冷下、CHI<sub>3</sub> (1.1 eq.)、CrCl<sub>2</sub> (6 eq.)を加えた。アルゴン雰囲気下、室温で一晩撹拌した後、H<sub>2</sub>O を加えて反応を停止させ、Et<sub>2</sub>O でセライトろ過した。ろ液を酢酸エチルで抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、ヨードアルケン **39** を *E/Z*混合物として得た。



**39a**: 0.987 g, 62%; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.31-7.27 (2H, m, *E* + *Z*), 7.22-7.15 (3H, m, *E* + *Z*), 6.55 (1H, dt, *J* = 14.0, 7.2 Hz, *E*), 6.24-6.18 (2H, m, *Z*), 6.03 (1H, dt, *J* = 14.4, 1.6 Hz, *E*), 2.76-2.69 (2H, m, *E* + *Z*), 2.50-2.44 (2H, m, *Z*), 2.40-2.34 (2H, m, *E*); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 145.5 (CH, *E*), 141.0 (C, *Z*), 140.8 (C, *E*), 140.2 (CH, *Z*), 128.5 (2C, CH, *E* + *Z*), 128.4 (2C, CH, *E* + *Z*), 126.1 (CH, *E* + *Z*), 83.1 (CH, *Z*), 75.3 (CH, *E*), 37.7 (CH<sub>2</sub>, *E*), 36.3 (CH<sub>2</sub>, *Z*), 34.7 (CH<sub>2</sub>, *E*), 34.0 (CH<sub>2</sub>, *Z*); IR (film) 3024, 2924, 2855, 1605, 1497, 1450, 1281, 1204, 941, 748, 702 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>I 257.9906, found 257.9894.

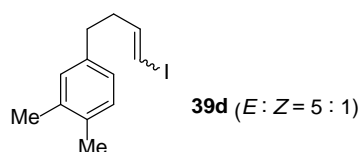


**39b**: 1.95 g, 54%; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.11-7.09 (4H, m, *E* + *Z*), 6.54 (1H, dt, *J* = 14.4, 6.9 Hz, *E*), 6.23-6.17 (2H, m, *Z*), 6.02 (1H, d, *J* = 14.4 Hz, *E*), 2.71-2.64 (2H, m, *E* + *Z*), 2.47-2.41 (2H, m, *Z*), 2.36-2.30 (5H, *E* + 3H *Z*, m); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 145.6 (CH, *E*), 140.3 (CH, *Z*), 137.9 (C, *Z*), 137.7 (C, *E*), 135.5 (C, *E* + *Z*), 129.0 (2C, CH, *E* + *Z*), 128.2 (2C, CH, *E* + *Z*), 82.9 (CH, *Z*), 75.2 (CH, *E*), 37.8 (CH<sub>2</sub>, *E*), 36.4 (CH<sub>2</sub>, *Z*), 34.2 (CH<sub>2</sub>, *E*), 33.5 (CH<sub>2</sub>, *Z*), 20.9 (CH<sub>3</sub>, *E* + *Z*); IR (film) 2924, 1605, 1512, 1443, 1204, 941, 810 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>I 272.0062, found 272.0070.

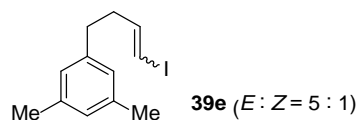


**39c**: 2.00 g, 58%; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.20-7.16 (1H, m, *E* + *Z*), 7.02-6.95 (3H, m,

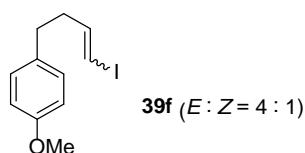
*E* + *Z*), 6.55 (1H, dt, *J* = 14.0, 7.2 Hz, *E*), 6.24-6.18 (2H, m, *Z*), 6.02 (1H, dt, *J* = 14.0, 1.4 Hz, *E*), 2.72-2.64 (2H, m, *E* + *Z*), 2.48-2.42 (2H, m, *Z*), 2.38-2.32 (5H *E* + 3H *Z*, m); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 145.6 (CH, *E*), 140.9 (C, *Z*), 140.7 (C, *E*), 140.3 (CH, *Z*), 137.9 (C, *E* + *Z*), 129.1 (CH, *E* + *Z*), 128.3 (CH, *E* + *Z*), 126.8 (CH, *E* + *Z*), 125.3 (CH, *E* + *Z*), 83.0 (CH, *Z*), 75.2 (CH, *E*), 37.7 (CH<sub>2</sub>, *E*), 36.3 (CH<sub>2</sub>, *Z*), 34.6 (CH<sub>2</sub>, *E*), 33.9 (CH<sub>2</sub>, *Z*), 21.3 (CH<sub>3</sub>, *E* + *Z*); IR (film) 3017, 2924, 2855, 1605, 1450, 1281, 1204, 941, 779, 694 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>I 272.0062, found 272.0061.



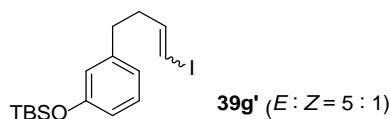
**39d**: 1.03 g, 70%; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.07-6.88 (3H, m, *E* + *Z*), 6.55 (1H, dt, *J* = 14.4, 6.8 Hz, *E*), 6.22-6.17 (2H, m, *Z*), 6.02 (1H, dt, *J* = 14.4, 1.6 Hz, *E*), 2.69-2.61 (2H, m, *E* + *Z*), 2.46-2.41 (2H, m, *Z*), 2.33 (2H, q, *J* = 8.4 Hz, *E*), 2.24 (3H, s, *Z*), 2.23 (3H, s, *E* + *Z*), 2.22 (3H, s, *E*); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 145.7 (CH, *E*), 140.4 (CH, *Z*), 138.4 (C, *Z*), 138.2 (C, *E*), 136.5 (C, *E* + *Z*), 134.1 (C, *E* + *Z*), 129.7 (CH, *E* + *Z*), 129.6 (CH, *E* + *Z*), 125.6 (CH, *E* + *Z*), 82.8 (CH, *Z*), 75.1 (CH, *E*), 37.9 (CH<sub>2</sub>, *E*), 36.4 (CH<sub>2</sub>, *Z*), 34.2 (CH<sub>2</sub>, *E*), 33.5 (CH<sub>2</sub>, *Z*), 19.7 (CH<sub>3</sub>, *E* + *Z*), 19.3 (CH<sub>3</sub>, *E* + *Z*); IR (film) 2924, 1605, 1504, 1450, 1204, 941, 818 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>I 286.0219, found 286.0217.



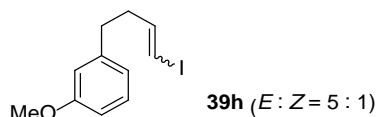
**39e**: 1.90 g, 72%; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6.84-6.78 (3H, m, *E* + *Z*), 6.55 (1H, dt, *J* = 14.0, 7.2 Hz, *E*), 6.23-6.18 (2H, m, *Z*), 6.02 (1H, dt, *J* = 14.0, 1.2 Hz, *E*), 2.68-2.61 (2H, m, *E* + *Z*), 2.47-2.42 (2H, m, *Z*), 2.34 (2H, dq, *J* = 7.6, 1.6 Hz, *E*), 2.30 (6H, s, *Z*), 2.29 (6H, s, *E*); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 145.6 (CH, *E*), 140.9 (C, *Z*), 140.7 (C, *E*), , 140.3 (CH, *Z*), 137.7 (C, *E* + *Z*), 127.6 (CH, *E* + *Z*), 126.1 (2C, CH, *E* + *Z*), 82.8 (CH, *Z*), 75.1 (CH, *E*), 37.7 (CH<sub>2</sub>, *E*), 36.3 (CH<sub>2</sub>, *Z*), 34.5 (CH<sub>2</sub>, *E*), 33.8 (CH<sub>2</sub>, *Z*), 21.3 (2C, CH<sub>3</sub>, *E* + *Z*); IR (film) 3013, 2916, 1607, 1452, 1204, 945, 845, 702 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>I 286.0219, found 286.0210.



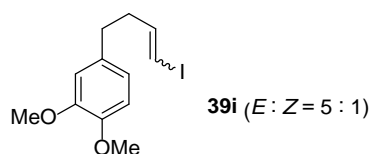
**39f**: 2.16 g, 70%;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.13 (2H, d, 8.8 Hz, Z), 7.07 (2H, d,  $J$  = 8.8 Hz, E), 6.85-6.82 (2H, m, E + Z), 6.54 (1H, dt,  $J$  = 14.4, 7.2 Hz, E), 6.23-6.17 (2H, m, Z), 6.01 (1H, d,  $J$  = 14.0 Hz, E), 3.79 (3H, s, E + Z), 2.70-2.63 (2H, m, E + Z), 2.43 (2H, q,  $J$  = 7.6 Hz, Z), 2.33 (2H, q,  $J$  = 7.2 Hz, E);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  157.9 (C, E + Z), 145.6 (CH, E), 140.3 (CH, Z), 133.0 (C, Z), 132.8 (C, E), 129.3 (2C, CH, Z), 129.2 (2C, CH, E), 113.7 (2C, CH, E + Z), 83.0 (CH, Z), 75.2 (CH, E), 55.2 ( $\text{CH}_3$ , E + Z), 37.9 ( $\text{CH}_2$ , E), 36.5 ( $\text{CH}_2$ , Z), 33.8 ( $\text{CH}_2$ , E), 33.1 ( $\text{CH}_2$ , Z); IR (film) 2930, 1610, 1512, 1246, 1177, 1036, 941, 824  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{OI}$  288.0011, found 288.0009.



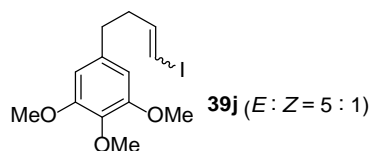
**39g'**: 0.879 g, 66%;  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.13 (1H, t,  $J$  = 8.0 Hz, E + Z), 6.80 (1H, m, Z), 6.75 (1H, d,  $J$  = 7.6 Hz, E), 6.70-6.62 (2H, m, E + Z), 6.53 (1H, dt,  $J$  = 14.8, 7.2 Hz, E), 6.24-6.16 (2H, m, Z), 6.02 (1H, dt,  $J$  = 14.8, 1.2 Hz, E), 2.70-2.63 (2H, m, E + Z), 2.44 (2H, dq,  $J$  = 7.2, 1.2 Hz, Z), 2.34 (2H, dq,  $J$  = 7.6, 1.2 Hz, E), 0.98 (9H, s, E + Z), 0.19 (6H, s, E + Z);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  155.6 (C, E + Z), 145.4 (CH, E), 142.5 (C, Z), 142.3 (C, Z), 140.2 (CH, Z), 129.3 (CH, E), 129.2 (CH, Z), 121.4 (CH, Z), 121.3 (CH, E), 120.2 (CH, Z), 120.1 (CH, E), 117.7 (CH, E + Z), 83.0 (CH, Z), 75.2 (CH, E), 37.6 ( $\text{CH}_2$ , E), 36.2 ( $\text{CH}_2$ , Z), 34.6 ( $\text{CH}_2$ , E), 33.9 ( $\text{CH}_2$ , Z), 25.7 (3C,  $\text{CH}_3$ , E + Z), 18.2 (C, E + Z), -4.3 (2C,  $\text{CH}_3$ , E + Z); IR (film) 2955, 2930, 2895, 2857, 1603, 1585, 1485, 1441, 1279, 1254, 1157, 1003, 972, 939, 839, 781, 696  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (FAB, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{IOSi}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  389.0798, found 389.0788.



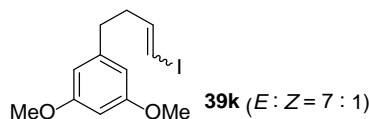
**39h**: 1.27 g, 82%;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.23-7.19 (1H, m, E + Z), 6.82-6.71 (3H, m, E + Z), 6.55 (1H, dt,  $J$  = 14.8, 7.2 Hz, E), 6.23-6.18 (2H, m, Z), 6.03 (1H, dt,  $J$  = 14.4, 1.2 Hz, E), 3.81 (3H, m, Z), 3.80 (3H, m, E), 2.74-2.66 (2H, m, E + Z), 2.46 (2H, q,  $J$  = 8.0 Hz, Z), 2.36 (2H, q,  $J$  = 7.2 Hz, E);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.5 (C, E + Z), 145.4 (CH, E), 142.6 (C, Z), 142.4 (C, E), 140.1 (CH, Z), 129.4 (CH, E), 129.3 (CH, Z), 120.8 (CH, Z), 120.7 (CH, E), 114.2 (CH, Z), 114.1 (CH, E), 111.3 (CH, E), 111.2 (CH, Z), 83.0 (CH, Z), 75.3 (CH, E), 55.1 ( $\text{CH}_3$ , E + Z), 37.5 ( $\text{CH}_2$ , E), 36.1 ( $\text{CH}_2$ , Z), 34.7 ( $\text{CH}_2$ , E), 34.0 ( $\text{CH}_2$ , Z), IR (film) 2932, 1605, 1489, 1458, 1265, 1157, 1049, 941, 872, 779, 694  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{OI}$  288.0011, found 288.0018.



**39i**: 1.71 g, 79%;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.82-6.67 (3H, m, *E* + *Z*), 6.55 (1H, dt,  $J$  = 14.4, 7.2 Hz, *E*), 6.28-6.17 (2H, m, *Z*), 6.01 (1H, dt,  $J$  = 14.0, 1.4 Hz, *E*), 3.89-3.87 (6H, m, *E* + *Z*), 2.72-2.64 (2H, m, *E* + *Z*), 2.46 (2H, q,  $J$  = 7.2 Hz, *Z*), 2.35 (2H, q,  $J$  = 8.0 Hz, *E*);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  148.7 (C, *E* + *Z*), 147.3 (C, *E* + *Z*), 145.5 (CH, *E*), 140.2 (CH, *Z*), 133.5 (C, *Z*), 133.3 (C, *E*), 120.1 (CH, *E* + *Z*), 111.6 (CH, *E* + *Z*), 111.1 (CH, *E* + *Z*), 83.0 (CH, *Z*), 75.2 (CH, *E*), 55.8 (CH<sub>3</sub>, *E* + *Z*), 55.7 (CH<sub>3</sub>, *E* + *Z*), 37.9 (CH<sub>2</sub>, *E*), 36.4 (CH<sub>2</sub>, *Z*), 34.3 (CH<sub>2</sub>, *E*), 33.5 (CH<sub>2</sub>, *Z*); IR (film) 2932, 1589, 1512, 1443, 1258, 1234, 1150, 1034, 941, 856, 802, 764  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{I}$  318.0117, found 318.0106.



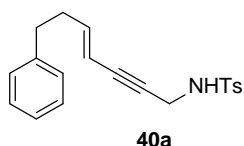
**39j**: 1.92 g, 87%;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.55 (1H, dt,  $J$  = 14.4, 6.8 Hz, *E*), 6.43 (2H, s, *Z*), 6.37 (2H, s, *E*), 6.26-6.18 (2H, m, *Z*), 6.03 (1H, dt,  $J$  = 14.8, 1.2 Hz, *E*), 3.88-3.83 (9H, m, *E* + *Z*), 2.72-2.63 (2H, m, *E* + *Z*), 2.47 (2H, q,  $J$  = 6.8 Hz, *Z*), 2.36 (2H, q,  $J$  = 7.6 Hz, *E*);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  153.0 (2C, C, *E* + *Z*), 145.3 (CH, *E*), 140.1 (CH, *Z*), 136.7 (C, *Z*), 136.5 (C, *E* + *Z*), 136.2 (C, *E*), 105.2 (2C, CH, *E* + *Z*), 83.2 (CH, *Z*), 75.4 (CH, *E*), 60.8 (3C, CH<sub>3</sub>, *Z*), 56.0 (3C, CH<sub>3</sub>, *E*), 37.7 (CH<sub>2</sub>, *E*), 36.2 (CH<sub>2</sub>, *Z*), 35.1 (CH<sub>2</sub>, *E*), 34.3 (CH<sub>2</sub>, *Z*); IR (film) 2932, 1589, 1427, 1327, 1234, 1126, 1011, 826  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{I}$  348.0223, found 348.0225.



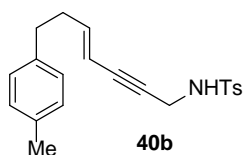
**39k**: 1.83 g, 79%;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.55 (1H, dt,  $J$  = 14.4, 7.2 Hz, *E*), 6.37 (2H, d,  $J$  = 2.4 Hz, *Z*), 6.35 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, *Z*), 6.32 (3H, s, *E*), 6.24-6.17 (1H, m, *Z*), 6.03 (1H, dt,  $J$  = 14.4, 1.6 Hz, *E*), 3.79 (6H, s, *Z*), 3.78 (6H, s, *E*), 2.71-2.63 (2H, m, *E* + *Z*), 2.49-2.43 (2H, m, *Z*), 2.36 (2H, dq,  $J$  = 7.2, 1.6 Hz, *E*);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  160.7 (2C, C, *E* + *Z*), 145.4 (CH, *E*), 143.3 (C, *Z*), 143.1 (C, *E*), 140.1 (CH, *Z*), 106.5 (2C, CH, *Z*), 106.4 (2C, CH, *E*), 98.0 (CH, *E*), 97.9 (CH, *Z*), 83.1 (CH, *Z*), 75.3 (CH, *E*), 55.2 (2C, CH<sub>3</sub>, *E* + *Z*), 37.4 (CH<sub>2</sub>, *E*), 36.0 (CH<sub>2</sub>, *Z*), 34.9 (CH<sub>2</sub>, *E*), 34.2 (CH<sub>2</sub>, *Z*); IR (film) 2936, 1597, 1462, 1206, 1152, 1070  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{I}$  318.0117, found 318.0126.

ヨードアルケン **39** (1 eq.)を DMF に溶解し、室温にて  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (0.1 eq.)、プロパルギルトシルアミド<sup>4)</sup>またはブチニルトシルアミド<sup>5)</sup> (1.1 eq.)、CuI (0.2 eq.)を加えた。アルゴン雰囲気下で一晩撹拌した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させ、 $\text{Et}_2\text{O}$  で吸引ろ過を行い、ろ液を 50%の硫酸銅(II)水溶液と塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、エンイン **40** を *E/Z*混合物として得た。得られた混合物を再度シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて注意深く精製し、*E*体と *Z*体を単離した。

以下に *E/Z*混合物の収率と生成比、単離した *E*体の各種スペクトルデータを示す。

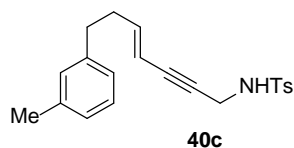


**40a**: 0.847 mg, 71% (*E* : *Z* = 3 : 1); mp 89.1-89.6 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.77 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz), 7.31-7.27 (4H, m), 7.22-7.18 (1H, m), 7.15 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz), 5.93 (1H, dt,  $J$  = 16.0, 7.2 Hz), 5.26 (1H, dt,  $J$  = 16.0, 2.0 Hz), 4.60 (1H, br), 3.92 (2H, dd,  $J$  = 5.6, 1.6 Hz), 2.66 (2H, t,  $J$  = 7.6 Hz), 2.40-2.34 (5H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  144.4 (CH), 143.5 (C), 140.9 (C), 136.6 (C), 129.5 (2C, CH), 128.4 (2C, CH), 128.3 (2C, CH), 127.4 (2C, CH), 126.0 (CH), 109.1 (CH), 83.3 (C), 81.9 (C), 34.9 ( $\text{CH}_2$ ), 34.6 ( $\text{CH}_2$ ), 33.7 ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ); IR (KBr) 3271, 1597, 1427, 1327, 1165, 1049, 687  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$  339.1293, found 339.1298.

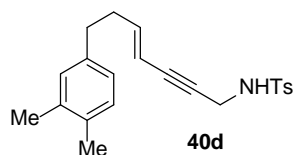


**40b**: 1.49 g, 61% (*E* : *Z* = 3 : 1); mp 113.1-113.6 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.77 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz), 7.29 (2H, d,  $J$  = 7.6 Hz), 7.09 (2H, d,  $J$  = 8.0 Hz), 7.03 (2H, d,  $J$  = 7.6 Hz), 5.94 (1H, dt,  $J$  = 15.6, 7.2 Hz), 5.26 (1H, dt,  $J$  = 16.0, 1.6 Hz), 4.46 (1H, t,  $J$  = 5.6 Hz), 3.92 (2H, dd,  $J$  = 6.0, 2.0 Hz), 2.62 (2H, t,  $J$  = 7.6), 2.41 (3H, s), 2.37-2.32 (5H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  144.5 (CH), 143.5 (C), 137.8 (C), 136.6 (C), 135.4 (C), 129.5 (2C, CH), 129.0 (2C, CH), 128.1 (2C, CH), 127.4 (2C, CH), 109.0 (CH), 83.3 (C), 81.8 (C), 34.7 ( $\text{CH}_2$ ), 34.4 ( $\text{CH}_2$ ), 33.7 ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ), 20.9 ( $\text{CH}_3$ ); IR (KBr) 3279, 1427, 1350, 1327, 1157, 1049, 810, 702  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}$  353.1449, found 353.1438.

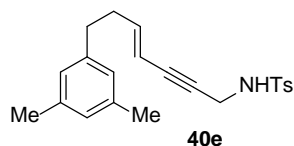




**40c:** 1.46 g, 79% (*E* : *Z* = 3 : 1); mp 75.1-75.6 °C; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.77 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.29 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.18 (1H, t, *J* = 7.6 Hz), 7.02 (1H, d, *J* = 8.0 Hz), 6.97-6.94 (2H, m), 5.94 (1H, dt, *J* = 16.0, 7.2 Hz), 5.27 (1H, dt, *J* = 16.0, 1.6 Hz), 4.48 (1H, t, *J* = 6.0 Hz), 3.92 (2H, dd, *J* = 6.0, 2.0 Hz), 2.62 (2H, t, *J* = 7.6 Hz), 2.41-2.33 (8H, m); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 144.6 (CH), 143.5 (C), 140.8 (C), 137.9 (C), 136.6 (C), 129.6 (2C, CH), 129.1 (CH), 128.2 (CH), 127.4 (2C, CH), 126.7 (CH), 125.2 (CH), 109.0 (CH), 83.3 (C), 81.8 (C), 34.8 (CH<sub>2</sub>), 34.7 (CH<sub>2</sub>), 33.7 (CH<sub>2</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 21.3 (CH<sub>3</sub>); IR (KBr) 3271, 1327, 1157, 678 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>S 353.1449, found 353.1453.

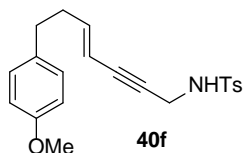


**40d:** 0.663 g, 53% (*E* : *Z* = 5 : 1); mp 91.6-92.1 °C; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.77 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.28 (2H, d, *J* = 7.6 Hz), 7.05 (1H, d, *J* = 7.6 Hz), 6.92 (1H, s), 6.88 (1H, d, *J* = 8.0 Hz), 5.94 (1H, dt, *J* = 16.0, 6.8 Hz), 5.26 (1H, dt, *J* = 16.0, 1.6 Hz), 4.55 (1H, br), 3.92 (2H, dd, *J* = 6.0, 1.6 Hz), 2.59 (2H, t, *J* = 7.6 Hz), 2.40 (3H, s), 2.34 (2H, q, *J* = 7.2 Hz), 2.24 (3H, s), 2.23 (3H, s); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 144.7 (CH), 143.5 (C), 138.3 (C), 136.6 (C), 136.5 (C), 134.1 (C), 129.6 (4C, CH), 127.4 (2C, CH), 125.6 (CH), 108.9 (CH), 83.4 (C), 81.8 (C), 34.8 (CH<sub>2</sub>), 34.4 (CH<sub>2</sub>), 33.7 (CH<sub>2</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 19.7 (CH<sub>3</sub>), 19.2 (CH<sub>3</sub>); IR (KBr) 3279, 1435, 1327, 1157, 810, 679 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>S 367.1606, found 367.1600.

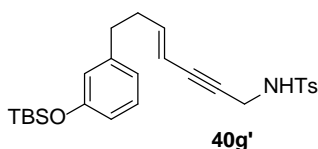


**40e:** 1.57 g, 64% (*E* : *Z* = 3 : 1); mp 113.4-114.3 °C; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.77 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.29 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 6.84 (1H, s), 6.77 (2H, s), 5.95 (1H, dt, *J* = 16.0, 6.8 Hz), 5.27 (1H, dq, *J* = 15.6, 2.0 Hz), 4.47 (1H, t, *J* = 6.0 Hz), 3.93 (2H, dd, *J* = 5.6, 1.6 Hz), 2.58 (2H, t, *J* = 7.6 Hz), 2.41 (3H, s), 2.34 (2H, q, *J* = 7.6 Hz), 2.29 (6H, s); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 144.6 (CH), 143.4 (C), 140.8 (C), 137.8 (2C, C), 136.7 (C), 129.5 (2C, CH), 127.6 (CH), 127.3 (2C, CH), 126.0 (2C, CH), 108.9 (CH), 83.3 (C), 81.8 (C), 34.7 (CH<sub>2</sub>), 34.6 (CH<sub>2</sub>), 33.6 (CH<sub>2</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 21.1 (2C, CH<sub>3</sub>); IR (KBr) 3277, 2916, 1607, 1431, 1327, 1157,

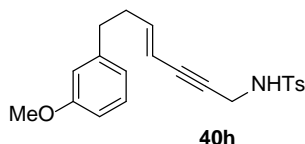
1091, 1059, 814, 677  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}$  367.1606, found 367.1613.



**40f**: 1.74 g, 65% (*E* : *Z* = 5 : 1); mp 113.4-114.1  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.70 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz), 7.22 (2H, d,  $J$  = 7.6 Hz), 6.98 (2H, d,  $J$  = 8.8 Hz), 6.76 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz), 5.86 (1H, dt,  $J$  = 16.4, 7.2 Hz), 5.18 (1H, dt,  $J$  = 16.0, 1.6 Hz), 4.45 (1H, br), 3.85 (2H, dd,  $J$  = 6.0, 1.6 Hz), 3.72 (3H, s), 2.53 (2H, t,  $J$  = 7.6 Hz), 2.34 (3H, s), 2.26 (2H, q,  $J$  = 6.8 Hz);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  157.8 (C), 144.5 (CH), 143.5 (C), 136.6 (C), 132.9 (C), 129.5 (2C, CH), 129.1 (2C, CH), 127.4 (2C, CH), 113.7 (2C, CH), 109.0 (CH), 83.3 (C), 81.8 (C), 55.2 ( $\text{CH}_3$ ), 34.9 ( $\text{CH}_2$ ), 34.0 ( $\text{CH}_2$ ), 33.7 ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ); IR (KBr) 3279, 1512, 1427, 1327, 1242, 1157, 818, 679  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{S}$  369.1399, found 369.1394.

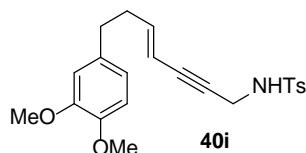


**40g'**: 2.67 g, 61% (*E* : *Z* = 4 : 1);  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.76 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz), 7.29 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz), 7.13 (1H, t,  $J$  = 8.0 Hz), 6.73 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz), 6.67 (1H, dd,  $J$  = 8.0, 2.0 Hz), 6.62 (1H, t,  $J$  = 2.0 Hz), 5.93 (1H, dt,  $J$  = 16.4, 6.8 Hz), 5.26 (1H, dq,  $J$  = 16.0, 2.0 Hz), 4.46 (1H, t,  $J$  = 6.0 Hz), 3.92 (2H, dd,  $J$  = 6.4, 2.0 Hz), 2.60 (2H, t,  $J$  = 8.0 Hz), 2.41 (3H, s), 2.34 (2H, dq,  $J$  = 7.6, 1.2 Hz), 0.98 (9H, s), 0.19 (6H, s);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  155.6 (C), 144.4 (CH), 143.5 (C), 142.4 (C), 136.7 (C), 129.6 (2C, CH), 129.2 (CH), 127.4 (2C, CH), 121.3 (CH), 120.1 (CH), 117.7 (CH), 109.1 (CH), 83.3 (C), 81.9 (C), 34.8 ( $\text{CH}_2$ ), 34.5 ( $\text{CH}_2$ ), 33.7 ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ), 18.1 (C), -4.4 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3283, 2955, 2930, 2859, 1601, 1584, 1485, 1277, 1333, 1161, 839  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (FAB, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{NO}_3\text{SSi}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  470.2185, found 470.2157.

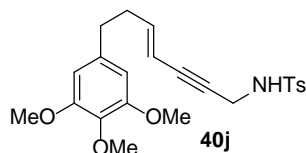


**40h**: 1.23 g, 78% (*E* : *Z* = 4 : 1); mp 63.1-63.6  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.77 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz), 7.28 (2H, d,  $J$  = 8.0 Hz), 7.21 (1H, t,  $J$  = 8.0 Hz), 6.76-6.70 (2H, m), 6.69 (1H, t,  $J$  = 1.2 Hz), 5.94 (1H, dt,  $J$  = 15.6, 7.2 Hz), 5.26 (1H, dt,  $J$  = 16.0, 1.6 Hz), 4.52 (1H, br), 3.92

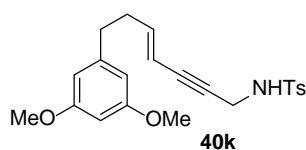
(2H, dd,  $J = 6.0, 2.0$  Hz), 3.80 (3H, s), 2.64 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.41 (3H, s), 2.36 (2H, q,  $J = 6.8$  Hz);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.6 (C), 144.3 (CH), 143.5 (C), 142.5 (C), 136.6 (C), 129.5 (2C, CH), 129.3 (CH), 127.4 (2C, CH), 120.7 (CH), 114.2 (CH), 111.1 (CH), 109.1 (CH), 83.3 (C), 81.9 (C), 55.1 ( $\text{CH}_3$ ), 34.9 ( $\text{CH}_2$ ), 34.5 ( $\text{CH}_2$ ), 33.7 ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ); IR (KBr) 3263, 1582, 1435, 1327, 1157, 1049, 679  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{S}$  369.1399, found 369.1400.



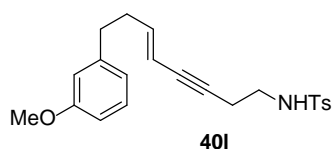
**40i:** 1.40 g, 68% ( $E : Z = 4 : 1$ ); mp 73.1-73.6  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.77 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.29 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 6.72 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz), 6.62 (1H, dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz), 6.59 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz), 5.88 (1H, dt,  $J = 16.0, 6.8$  Hz), 5.19 (1H, dt,  $J = 16.0, 1.6$  Hz), 4.51 (1H, t,  $J = 5.6$  Hz), 3.85 (2H, dd,  $J = 6.0, 2.0$  Hz), 3.79 (3H, s), 3.79 (3H, s), 2.54 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.34 (3H, s), 2.28 (2H, q,  $J = 6.8$  Hz);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  148.7 (C), 147.2 (C), 144.4 (CH), 143.5 (C), 136.6 (C), 133.5 (C), 129.5 (2C, CH), 127.3 (2C, CH), 120.1 (CH), 111.6 (CH), 111.1 (CH), 109.1 (CH), 83.2 (C), 81.8 (C), 55.8 ( $\text{CH}_3$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 34.8 ( $\text{CH}_2$ ), 34.5 ( $\text{CH}_2$ ), 33.6 ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ); IR (KBr) 3264, 1520, 1327, 1157, 810, 671  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{S}$  399.1504, found 399.1500.



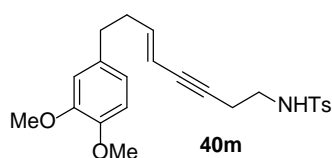
**40j:** 1.57 g, 66% ( $E : Z = 5 : 1$ );  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.77 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.30 (2H, d,  $J = 7.6$  Hz), 6.36 (2H, s), 5.97 (1H, dt,  $J = 16.0, 7.2$  Hz), 5.30 (1H, dt,  $J = 16.0, 1.6$  Hz), 4.47 (1H, br), 3.92 (2H, dd,  $J = 6.0, 1.6$  Hz), 3.84 (6H, s), 3.83 (3H, s), 2.61 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.41-2.34 (5H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  153.0 (2C, C), 144.2 (CH), 143.5 (C), 136.7 (C), 136.6 (C), 136.2 (C), 129.5 (2C, CH), 127.3 (2C, CH), 109.2 (CH), 105.2 (2C, CH), 83.2 (C), 82.0 (C), 60.8 ( $\text{CH}_3$ ), 56.0 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 35.3 ( $\text{CH}_2$ ), 34.7 ( $\text{CH}_2$ ), 33.7 ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ); IR (KBr) 3271, 2932, 1589, 1427, 1327, 1234, 1157, 1126, 1057, 1003, 818, 756, 664  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_5\text{S}$  429.1610, found 429.1623.



**40k**: 1.26 g, 55% (*E* : *Z* = 7 : 1); mp 110.0-111.8 °C; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.76 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.29 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 6.32-6.28 (3H, m), 5.94 (1H, dt, *J* = 16.0, 7.2 Hz), 5.27 (1H, dq, *J* = 16.0, 1.6 Hz), 4.47 (1H, br), 3.92 (2H, dd, *J* = 6.0, 1.6 Hz), 3.78 (6H, s), 2.60 (2H, t, *J* = 8.0 Hz), 2.41 (3H, s), 2.35 (2H, q, *J* = 7.2 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 160.7 (2C, C), 144.3 (CH), 143.5 (C), 143.3 (C), 136.7 (C), 129.5 (2C, CH), 127.3 (2C, CH), 109.1 (CH), 106.4 (2C, CH), 97.8 (CH), 83.2 (C), 81.9 (C), 55.2 (CH<sub>3</sub>), 35.1 (CH<sub>2</sub>), 34.3 (CH<sub>2</sub>), 33.6 (CH<sub>2</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>); IR (KBr) 3262, 2941, 1597, 1466, 1418, 1344, 1314, 1207, 1153, 1055, 815 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>S 399.1504, found 399.1490.



**40l**: 0.338 g, 67% (*E* : *Z* = 3 : 1); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.75 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.30 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.21 (1H, t, *J* = 8.0 Hz), 6.78-6.72 (3H, m), 6.08 (1H, dt, *J* = 16.0, 6.8 Hz), 5.42 (1H, dt, *J* = 16.0, 2.2 Hz), 4.68 (1H, t, *J* = 6.0 Hz), 3.80 (3H, s), 3.09 (2H, q, *J* = 6.4 Hz), 2.68 (2H, t, *J* = 7.6 Hz), 2.45-2.38 (7H, m); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 159.6 (C), 143.5 (C), 143.4 (CH), 142.7 (C), 136.9 (C), 129.7 (2C, CH), 129.3 (CH), 127.0 (2C, CH), 120.7 (CH), 114.1 (CH), 111.2 (CH), 109.7 (CH), 84.2 (C), 81.3 (C), 55.1 (CH<sub>3</sub>), 41.8 (CH<sub>2</sub>), 35.0 (CH<sub>2</sub>), 34.4 (CH<sub>2</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 20.5 (CH<sub>2</sub>); IR (film) 3285, 3022, 2940 1601, 1584, 1489, 1454, 1437, 1329, 1261, 1217, 1161, 1094, 1045, 814, 756, 696, 667 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>S 383.1555, found 383.1548.



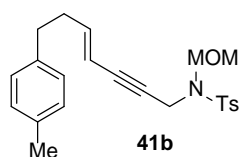
**40m**: 0.344 g, 84% (*E* : *Z* = 4 : 1); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.75 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.30 (2H, d, *J* = 7.6 Hz), 6.80 (1H, d, *J* = 8.0 Hz), 6.71 (1H, dd, *J* = 8.4, 1.6 Hz), 6.69 (1H, d, *J* = 1.6 Hz), 6.09 (1H, dt, *J* = 16.4, 7.2 Hz), 5.42 (1H, dq, *J* = 16.4, 1.6 Hz), 4.68 (1H, t, *J* = 5.6 Hz), 3.87 (3H, s), 3.86 (3H, s), 3.09 (2H, q, *J* = 6.8 Hz), 2.65 (2H, t, *J* = 7.2 Hz), 2.47-2.35 (7H, m); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 148.7 (C), 147.2 (C), 143.4 (CH), 136.9 (C), 133.7 (C), 129.6 (2C, CH), 127.0 (2C, CH), 120.1 (CH), 111.6 (CH), 111.1 (CH), 109.7 (CH), 84.1 (C), 81.3 (C), 55.8 (CH<sub>3</sub>), 55.7 (CH<sub>3</sub>), 41.8 (CH<sub>2</sub>), 34.8 (CH<sub>2</sub>), 34.6 (CH<sub>2</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 20.5 (CH<sub>2</sub>); IR (KBr) 3278, 3021, 2936, 1593, 1516, 1331, 1260, 1236, 1159, 1094, 1028, 814, 754, 665, 550 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>4</sub>S 413.1661, found 413.1665.

エンイン **40** (1 eq.)を THF に溶解し、氷冷下、 NaH (1.2 eq.)、 MOMCl (1.4 eq.)

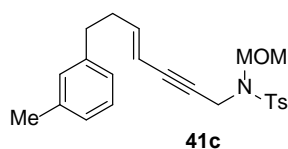
を加えた。アルゴン雰囲気下、室温で一時間攪拌した後、 $\text{H}_2\text{O}$ を加えて反応を停止させ、酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、メトキシメチル体 **41** を得た。



**41a**: 0.317 g, 89%;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.72 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.31-7.19 (5H, m), 7.15 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 5.92 (1H, dt,  $J = 16.0, 6.8$  Hz), 5.26 (1H, dt,  $J = 16.0, 1.6$  Hz), 4.75 (2H, s), 4.20 (2H, d,  $J = 1.2$  Hz), 3.35 (3H, s), 2.66 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.39-2.33 (5H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  144.2 (CH), 143.3 (C), 140.9 (C), 137.0 (C), 129.4 (2C, CH), 128.2 (2C, CH), 127.3 (2C, CH), 126.0 (CH), 109.2 (CH), 83.6 (C), 80.7 (C), 78.4 ( $\text{CH}_2$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 35.7 ( $\text{CH}_2$ ), 34.9 ( $\text{CH}_2$ ), 34.6 ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2932, 1350, 1165, 1072, 903, 756, 664  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{S}$  383.1555, found 383.1555.

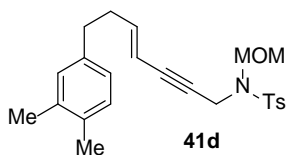


**41b**: 0.394 g, quant.;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.72 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.26 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.10 (2H, d,  $J = 7.6$  Hz), 7.04 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 5.92 (1H, dt,  $J = 15.6, 7.2$  Hz), 5.26 (1H, dt,  $J = 16.0, 2.0$  Hz), 4.75 (2H, s), 4.20 (2H, d,  $J = 1.6$  Hz), 3.35 (3H, s), 2.62 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.39 (3H, s), 2.37-2.31 (5H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  144.4 (CH), 143.3 (C), 137.8 (C), 137.0 (C), 135.5 (C), 129.4 (2C, CH), 129.0 (2C, CH), 128.1 (2C, CH), 127.3 (2C, CH), 109.1 (CH), 83.7 (C), 80.7 (C), 78.4 ( $\text{CH}_2$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 35.7 ( $\text{CH}_2$ ), 34.8 ( $\text{CH}_2$ ), 34.5 ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ), 20.9 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2932, 1342, 1165, 1072, 895, 818, 756, 664, 579  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{S}$  397.1712, found 397.1706.

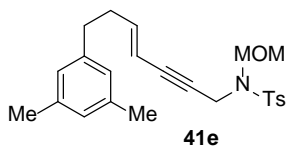


**41c**: 0.248 g, 90%;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.72 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.26 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.18 (1H, t,  $J = 7.2$  Hz), 7.02 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz), 6.97-6.94 (2H, m), 5.92 (1H, dt,  $J = 15.6, 7.2$  Hz), 5.26 (1H, dt,  $J = 15.6, 1.6$  Hz), 4.75 (2H, s), 4.20 (2H, d,  $J = 1.6$  Hz), 3.35 (3H, s), 2.62 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.39 (3H, s), 2.38-2.32 (5H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$

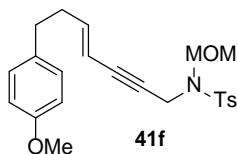
144.4 (CH), 143.4 (C), 140.9 (C), 137.9 (C), 137.0 (C), 129.4 (2C, CH), 129.1 (CH), 128.3 (CH), 127.3 (2C, CH), 126.8 (CH), 125.2 (CH), 109.1 (CH), 83.7 (C), 80.7 (C), 78.4 (CH<sub>2</sub>), 55.8 (CH<sub>3</sub>), 35.7 (CH<sub>2</sub>), 34.9 (CH<sub>2</sub>), 34.7 (CH<sub>2</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 21.3 (CH<sub>3</sub>); IR (film) 3024, 2932, 1350, 1165, 1072, 903, 756, 664 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>S 397.1712, found 397.1708.



**41d**: 0.409g, 99%; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.72 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.25 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.05 (1H, d, *J* = 7.6 Hz), 6.92 (1H, s), 6.88 (1H, d, *J* = 7.2 Hz), 5.92 (1H, dt, *J* = 16.0, 7.2 Hz), 5.26 (1H, dt, *J* = 16.0, 1.6 Hz), 4.75 (2H, s), 4.20 (2H, d, *J* = 1.2 Hz), 3.35 (3H, s), 2.59 (2H, t, *J* = 7.6 Hz), 2.39 (3H, s), 2.33 (2H, q, *J* = 7.2 Hz), 2.24 (3H, s), 2.23 (3H, s); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 144.5 (CH), 143.3 (C), 138.3 (C), 137.0 (C), 136.4 (C), 134.1 (C), 129.6 (2C, CH), 129.4 (2C, CH), 127.3 (2C, CH), 125.5 (CH), 109.0 (CH), 83.7 (C), 80.6 (C), 78.4 (CH<sub>2</sub>), 55.7 (CH<sub>3</sub>), 35.7 (CH<sub>2</sub>), 34.8 (CH<sub>2</sub>), 34.5 (CH<sub>2</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 19.7 (CH<sub>3</sub>), 19.2 (CH<sub>3</sub>); IR (film) 2932, 1450, 1350, 1165, 1072, 903, 818, 756, 664 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>3</sub>S 411.1868, found 411.1867.

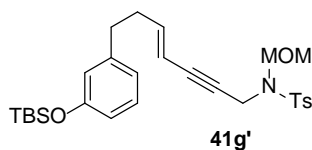


**41e**: 0.516 g, quant.; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.72 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.28 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 6.84 (1H, s), 6.77 (2H, s), 5.92 (1H, dt, *J* = 16.0, 7.2 Hz), 5.27 (1H, dt, *J* = 16.0, 2.0 Hz), 4.76 (2H, s), 4.20 (2H, d, *J* = 2.0 Hz), 3.35 (3H, s), 2.58 (2H, t, *J* = 7.6 Hz), 2.39 (3H, s), 2.33 (2H, q, *J* = 7.2 Hz), 2.29 (6H, s); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 144.5 (CH), 143.3 (C), 140.8 (C), 137.8 (2C, C), 137.1 (C), 129.4 (2C, CH), 127.6 (CH), 127.3 (2C, CH), 126.1 (2C, CH), 109.0 (CH), 83.7 (C), 80.7 (C), 78.4 (CH<sub>2</sub>), 55.7 (CH<sub>3</sub>), 35.7 (CH<sub>2</sub>), 34.8 (CH<sub>2</sub>), 34.7 (CH<sub>2</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 21.2 (CH<sub>3</sub>); IR (film) 2922, 1607, 1350, 1171, 1072, 903, 760 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>3</sub>SNa [M+Na]<sup>+</sup> 434.1766, found 434.1763.

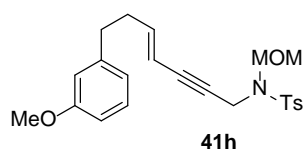


**41f**: 0.421 g, quant.; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.72 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.26 (2H, d, *J* =

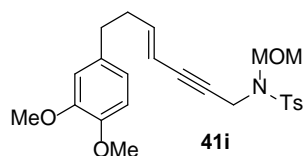
8.4 Hz), 7.06 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.83 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz), 5.91 (1H, dt,  $J = 16.0, 7.2$  Hz), 5.25 (1H, dt,  $J = 16.0, 1.6$  Hz), 4.75 (2H, s), 4.20 (2H, d,  $J = 2.0$  Hz), 3.78 (3H, s), 3.35 (3H, s), 2.60 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.39 (3H, s), 2.32 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  157.8 (C), 144.4 (CH), 143.3 (C), 137.0 (C), 132.9 (C), 129.4 (2C, CH), 129.1 (2C, CH), 127.3 (2C, CH), 113.7 (2C, CH), 109.1 (CH), 83.7 (C), 80.7 (C), 78.3 ( $\text{CH}_2$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 55.1 ( $\text{CH}_3$ ), 35.7 ( $\text{CH}_2$ ), 34.9 ( $\text{CH}_2$ ), 34.0 ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2932, 1605, 1512, 1443, 1350, 1250, 1173, 1072, 903, 818, 756, 664  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{S}$  413.1661, found 413.1661.



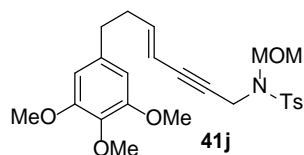
**41g'**: 0.380 g, quant.;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.72 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.26 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.13 (1H, t,  $J = 7.6$  Hz), 6.73 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.68 (1H, dd,  $J = 8.8, 2.4$  Hz), 6.62 (1H, t,  $J = 2.4$  Hz), 5.91 (1H, dt,  $J = 16.0, 7.2$  Hz), 5.26 (1H, dq,  $J = 16.0, 2.0$  Hz), 4.75 (2H, s), 4.19 (2H, d,  $J = 1.6$  Hz), 3.35 (3H, s), 2.60 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.39 (3H, s), 2.34 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz), 0.98 (9H, s), 0.19 (6H, s);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  155.6 (C), 144.2 (CH), 143.3 (C), 142.4 (C), 137.1 (C), 129.4 (2C, CH), 129.2 (CH), 127.3 (2C, CH), 121.2 (CH), 120.0 (CH), 117.6 (CH), 109.2 (CH), 83.7 (C), 80.7 (C), 78.4 ( $\text{CH}_2$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 35.7 ( $\text{CH}_2$ ), 34.8 ( $\text{CH}_2$ ), 34.5 ( $\text{CH}_2$ ), 25.6 (3C,  $\text{CH}_3$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ), 18.1 (C), -4.4 (2C,  $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2953, 2930, 1601, 1585, 1485, 1352, 1277, 1171, 1072, 839  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{NO}_4\text{SSiNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  536.2267, found 536.2277.



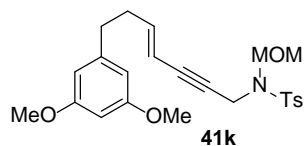
**41h**: 0.518 g, quant.;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.72 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.26 (2H, d,  $J = 7.6$  Hz), 7.21 (1H, t,  $J = 8.0$  Hz), 6.77-6.73 (2H, m), 6.70-6.69 (1H, m), 5.92 (1H, dt,  $J = 16.0, 6.8$  Hz), 5.26 (1H, dt,  $J = 16.0, 2.0$  Hz), 4.75 (2H, s), 4.20 (2H, d,  $J = 2.0$  Hz), 3.80 (3H, s), 3.35 (3H, s), 2.64 (2H, t,  $J = 8.0$  Hz), 2.39-2.33 (5H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.5 (C), 144.2 (CH), 143.4 (C), 142.5 (C), 136.9 (C), 129.4 (2C, CH), 129.3 (CH), 127.3 (2C, CH), 120.6 (CH), 114.1 (CH), 111.1 (CH), 109.2 (CH), 83.6 (C), 80.7 (C), 78.3 ( $\text{CH}_2$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 55.0 ( $\text{CH}_3$ ), 35.6 ( $\text{CH}_2$ ), 34.9 ( $\text{CH}_2$ ), 34.5 ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2931, 1597, 1489, 1458, 1350, 1265, 1165, 1072, 903, 764, 664  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{S}$  413.1661, found 413.1659.



**41i:** 0.575 g, 95%;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.72 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.26 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 6.80 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz), 6.69 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.6$  Hz), 6.66 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz), 5.93 (1H, dt,  $J = 15.6, 6.8$  Hz), 5.27 (1H, dt,  $J = 15.6, 1.6$  Hz), 4.76 (2H, s), 4.20 (2H, d,  $J = 2.0$  Hz), 3.87 (3H, s), 3.86 (3H, s), 3.35 (3H, s), 2.61 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.39 (3H, s), 2.35 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  148.7 (C), 147.3 (C), 144.3 (CH), 143.3 (C), 137.0 (C), 133.5 (C), 129.4 (2C, CH), 127.3 (2C, CH), 120.1 (CH), 111.6 (CH), 111.1 (CH), 109.2 (CH), 83.6 (C), 80.7 (C), 78.3 ( $\text{CH}_2$ ), 55.8 ( $\text{CH}_3$ ), 55.7 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 35.6 ( $\text{CH}_2$ ), 34.8 ( $\text{CH}_2$ ), 34.5 ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3017, 2932, 2839, 1597, 1512, 1443, 1350, 1234, 1165, 1072, 1026, 903, 810, 756, 664  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{NO}_5\text{S}$  443.1766, found 443.1781.



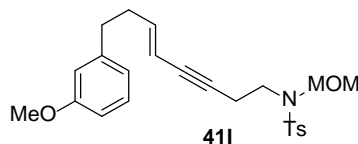
**41j:** 0.313 g, 90%;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.73 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.28-7.26 (2H, m), 6.36 (2H, s), 5.95 (1H, dt,  $J = 15.6, 7.2$  Hz), 5.29 (1H, dt,  $J = 16.0, 1.6$  Hz), 4.76 (2H, s), 4.20 (2H, d,  $J = 1.6$  Hz), 3.85 (6H, s), 3.83 (3H, s), 3.34 (3H, s), 2.61 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.40-2.33 (5H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  153.1 (C), 144.1 (CH), 143.4 (C), 137.0 (C), 136.7 (C), 136.2 (C), 129.4 (2C, CH), 127.3 (2C, CH), 109.3 (CH), 105.2 (CH), 83.6 (C), 80.9 (C), 78.3 ( $\text{CH}_2$ ), 60.8 ( $\text{CH}_3$ ), 56.0 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 35.7 ( $\text{CH}_2$ ), 35.3 ( $\text{CH}_2$ ), 34.7 ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3009, 2940, 2839, 1589, 1443, 1350, 1234, 1165, 1126, 1072, 1011, 903, 818, 756, 664  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{NO}_6\text{S}$  473.1872, found 473.1872.



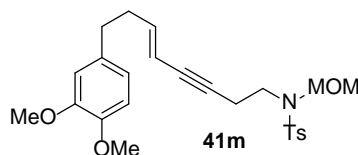
**41k:** 0.933 g, quant.;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.72 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.26 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz), 6.32-6.31 (3H, m), 5.91 (1H, dt,  $J = 16.0, 7.6$  Hz), 5.27 (1H, dq,  $J = 16.0, 2.0$  Hz), 4.75 (2H, s), 4.20 (2H, d,  $J = 2.0$  Hz), 3.78 (6H, s), 3.35 (3H, s), 2.60 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.39 (3H, s), 2.35 (2H, dq,  $J = 7.2, 1.2$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  160.7 (2C, C), 144.1 (CH), 143.4 (C), 143.3 (C), 137.0 (C), 129.4 (2C, CH), 127.3 (2C, CH), 109.2 (CH), 106.4 (2C, CH), 97.8 (CH), 83.6 (C), 80.8 (C), 78.4 ( $\text{CH}_2$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 55.2 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 35.7 ( $\text{CH}_2$ ), 35.2 ( $\text{CH}_2$ ),



34.3 (CH<sub>2</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>); IR (film) 2938, 1597, 1462, 1350, 1205, 1161, 1070, 903, 758 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>5</sub>S 443.1766, found 443.1743.

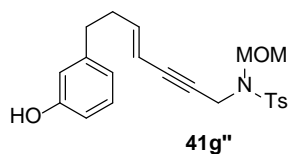


**41l**: 0.161 g, 95%; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.72 (2H, d, *J* = 8.8 Hz), 7.28 (2H, d, *J* = 7.6 Hz), 7.20 (1H, t, *J* = 8.0 Hz), 6.78-6.70 (3H, m), 6.06 (1H, dt, *J* = 16.0, 6.8 Hz), 5.42 (1H, dt, *J* = 16.4, 1.6 Hz), 4.76 (2H, s), 3.80 (3H, s), 3.32 (2H, t, *J* = 7.6 Hz), 3.30 (3H, s), 2.66 (2H, t, *J* = 7.6 Hz), 2.59 (2H, dt, *J* = 8.0, 2.0 Hz), 2.42 (3H, s), 2.39 (2H, q, *J* = 8.0 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 159.6 (C), 143.4 (C), 142.8 (CH), 142.7 (C), 137.2 (C), 129.6 (2C, CH), 129.3 (CH), 127.1 (2C, CH), 120.7 (CH), 114.1 (CH), 111.1 (CH), 110.0 (CH), 85.1 (C), 80.6 (C), 80.5 (CH<sub>2</sub>), 55.6 (CH<sub>3</sub>), 55.1 (CH<sub>3</sub>), 46.0 (CH<sub>2</sub>), 35.1 (CH<sub>2</sub>), 34.5 (CH<sub>2</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 20.3 (CH<sub>2</sub>); IR (film) 3024, 2938, 2835, 1601, 1585, 1489, 1454, 1344, 1261, 1159, 1078, 945, 754, 660 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub>S 427.1817, found 427.1823.



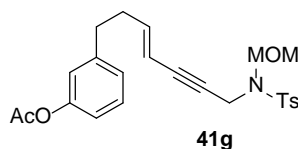
**41m**: 0.114 g, 87%; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.72 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.29 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 6.79 (1H, d, *J* = 8.4 Hz), 6.72-6.68 (2H, m), 6.06 (1H, dt, *J* = 16.4, 7.2 Hz), 5.42 (1H, dq, *J* = 16.0, 2.0 Hz), 4.76 (2H, s), 3.87 (3H, s), 3.86 (3H, s), 3.32 (2H, t, *J* = 7.2 Hz), 3.30 (3H, s), 2.66-2.57 (4H, m), 2.42 (3H, s), 2.38 (2H, q, *J* = 7.2 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 148.7 (C), 147.2 (C), 143.4 (C), 142.9 (CH), 137.2 (C), 133.7 (C), 129.6 (2C, CH), 127.1 (2C, CH), 120.1 (CH), 111.7 (CH), 111.2 (CH), 110.0 (CH), 85.0 (C), 80.6 (C), 80.5 (CH<sub>2</sub>), 55.8 (CH<sub>3</sub>), 55.7 (CH<sub>3</sub>), 55.6 (CH<sub>3</sub>), 46.1 (CH<sub>2</sub>), 34.8 (CH<sub>2</sub>), 34.6 (CH<sub>2</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 20.3 (CH<sub>2</sub>); IR (film) 3019, 2936, 2835, 1593, 1516, 1464, 1454, 1338, 1261, 1238, 1159, 1078, 814, 752, 660 cm<sup>-1</sup>; HRMS(EI, double-focusing) calcd for C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>S 457.1923, found 457.1935.

メトキシメチル体 **41g'** (0.351 g, 0.683 mmol)を THF (10 mL)に溶解し、氷冷下、TBAF (1.0 M THF solution, 0.8 mL, 0.8 mmol)を加えた。アルゴン雰囲気下、室温にて 45 分攪拌した後、溶媒を留去、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : AcOEt = 3 : 1)で精製し、フェノール **41g''** (0.289 g, 0.723 mmol, quant.)を得た。



**41g''**:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.72 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.26 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.15 (1H, t,  $J = 8.0$  Hz), 6.72 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz), 6.66 (1H, m), 6.63 (1H, m), 5.91 (1H, dt,  $J = 16.4$ , 6.8 Hz), 5.26 (1H, dq,  $J = 16.0$ , 2.0 Hz), 4.78 (1H, br, OH), 4.76 (3H, s), 4.19 (2H, d,  $J = 1.6$  Hz), 3.35 (3H, s), 2.62 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.39 (3H, s), 2.35 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  155.8 (C), 144.3 (CH), 143.5 (C), 142.6 (C), 136.7 (C), 129.5 (CH), 129.4 (CH), 127.2 (CH), 120.3 (CH), 115.2 (CH), 112.9 (CH), 109.0 (CH), 83.8 (C), 80.6 (C), 78.4 (CH<sub>2</sub>), 55.7 (CH<sub>3</sub>), 35.7 (CH<sub>2</sub>), 34.7 (CH<sub>2</sub>), 34.3 (CH<sub>2</sub>), 21.3 (CH<sub>3</sub>); IR (film) 3445, 2932, 1589, 1456, 1346, 1169, 1070, 903, 758  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{SNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  422.1402, found 422.1388.

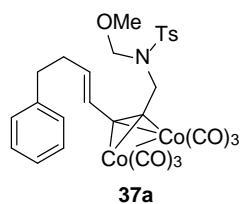
フェノール **41g''** (0.262 g, 0.657 mmol)を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL)に溶解し、 $\text{Ac}_2\text{O}$  (75.0  $\mu\text{L}$ , 0.793 mmol),  $\text{Et}_3\text{N}$  (275.0  $\mu\text{L}$ , 1.98 mmol), *N,N*-dimethyl-4-aminopyridine (7.30 mg, 0.0598 mmol)を加えた。アルゴン雰囲気下、2時間攪拌した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させ、 $\text{AcOEt}$ で抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(hexane :  $\text{AcOEt} = 3 : 1$ )で精製し、アセトキシ体 **41g** (0.263 g, 0.596 mmol, 91%)を得た。



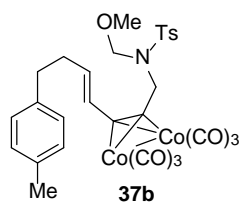
**41g**:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.72 (2H, d,  $J = 8.0$ ), 7.29 (1H, t,  $J = 8.0$ ), 7.26 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.01 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz), 6.93 (1H, m), 6.88 (1H, m), 5.91 (1H, dt,  $J = 16.0$ , 7.2 Hz), 5.27 (1H, dq,  $J = 16.0$ , 1.6 Hz), 4.76 (2H, s), 4.19 (2H, d,  $J = 2.0$  Hz), 3.35 (3H, s), 2.67 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.39 (3H, s), 2.34 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz), 2.92 (3H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  169.2 (C), 150.6 (C), 143.7 (CH), 143.2 (C), 142.5 (C), 136.9 (C), 129.3 (2C, CH), 129.1 (CH), 127.2 (2C, CH), 125.6 (CH), 121.2 (CH), 119.1 (CH), 109.3 (CH), 83.5 (C), 80.8 (C), 78.3 (CH<sub>2</sub>), 55.6 (CH<sub>3</sub>), 35.6 (CH<sub>2</sub>), 34.5 (CH<sub>2</sub>), 34.1 (CH<sub>2</sub>), 21.3 (CH<sub>3</sub>), 20.9 (CH<sub>3</sub>); IR (film) 2934, 1765, 1348, 1209, 1171, 1072, 903, 758  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{NO}_5\text{SNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  464.1508, found 464.1485.

メトキシメチル化体 **41** (1 eq.)を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ に溶解し、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (1.5 eq.)を加えた。

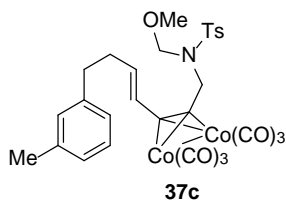
アルゴン雰囲気下、一晚攪拌した後、溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、アセチレンコバルト錯体を有する基質 **37** を得た。



**37a:**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.79 (2H, d,  $J = 7.6$  Hz), 7.32-7.15 (7H, m), 6.44 (1H, d,  $J = 15.2$  Hz), 6.06 (1H, dt,  $J = 14.4, 7.2$  Hz), 4.77 (2H, s), 4.52 (2H, s), 3.22 (3H, s), 2.76 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.49 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz), 2.43 (3H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.0 (6C, C), 143.6 (C), 141.0 (C), 138.0 (CH), 137.2 (C), 129.5 (2C, CH), 128.5 (2C, CH), 128.3 (2C, CH), 127.5 (2C, CH), 126.2 (CH), 125.9 (CH), 92.0 (C), 91.4 (C), 78.6 ( $\text{CH}_2$ ), 56.0 ( $\text{CH}_3$ ), 48.0 ( $\text{CH}_2$ ), 35.3 ( $\text{CH}_2$ ), 34.8 ( $\text{CH}_2$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2926, 2090, 2049, 2013, 1598, 1495, 1453, 1346, 1161, 1074  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{Co}_2\text{NO}_9\text{SNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  691.9812, found 691.9820.

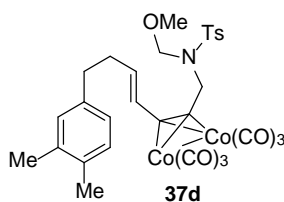


**37b:**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.79 (2H, d,  $J = 7.6$  Hz), 7.31 (2H, d,  $J = 7.2$  Hz), 7.07 (4H, br), 6.42 (1H, d,  $J = 15.2$  Hz), 6.06 (1H, dt,  $J = 14.8, 7.2$  Hz), 4.77 (2H, s), 4.52 (2H, s), 3.22 (3H, s), 2.72 (2H, t,  $J = 6.8$  Hz), 2.43 (5H, br), 2.31 (3H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.1 (6C, C), 143.6 (C), 138.2 (CH), 138.0 (C), 137.2 (C), 135.3 (C), 129.5 (2C, CH), 129.0 (2C, CH), 128.3 (2C, CH), 127.5 (2C, CH), 126.1 (CH), 92.0 (C), 91.6 (C), 78.8 ( $\text{CH}_2$ ), 56.0 ( $\text{CH}_2$ ), 48.0 ( $\text{CH}_3$ ), 35.0 ( $\text{CH}_2$ ), 34.9 ( $\text{CH}_2$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ), 20.9 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2925, 2090, 2049, 2013, 1738, 1597, 1514, 1448, 1350, 1216, 1161, 1075  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{Co}_2\text{NO}_9\text{SNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  705.9968, found 705.9954.

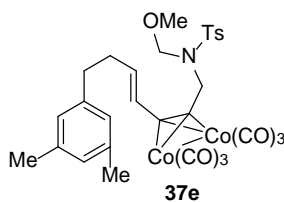


**37c:**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.79 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.30 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.16 (1H, t,  $J = 7.6$  Hz), 7.02-6.94 (3H, m), 6.45 (1H, d,  $J = 14.8$  Hz), 6.07 (1H, dt,  $J = 15.2, 6.8$  Hz), 4.77

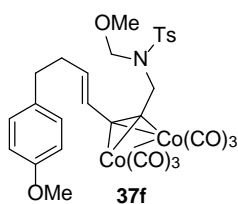
(2H, s), 4.52 (2H, s), 3.22 (3H, s), 2.72 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.47 (2H, q,  $J = 6.8$  Hz), 2.43 (3H, s), 2.31 (3H, s);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.0 (6C, C), 143.6 (C), 141.0 (C), 138.2 (CH), 137.9 (C), 137.2 (C), 129.6 (2C, CH), 129.3 (CH), 128.2 (CH), 127.5 (2C, CH), 126.6 (CH), 126.1 (CH), 125.5 (CH), 92.0 (C), 91.5 (C), 78.6 ( $\text{CH}_2$ ), 56.0 ( $\text{CH}_3$ ), 48.0 ( $\text{CH}_2$ ), 35.3 ( $\text{CH}_2$ ), 34.8 ( $\text{CH}_2$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ), 21.3 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2926, 2091, 2052, 2021, 1350, 1163, 1078  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing), calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{Co}_2\text{NO}_9\text{SNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  705.9968, found 705.9984.



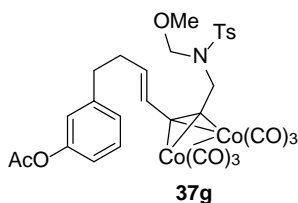
**37d:**  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.79 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.30 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.03 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz), 6.94 (1H, s), 6.90 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz), 6.45 (1H, d,  $J = 14.8$  Hz), 6.07 (1H, dt,  $J = 14.8, 7.2$  Hz), 4.77 (2H, s), 4.53 (2H, s), 3.22 (3H, s), 2.69 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.48-2.43 (5H, m), 2.22 (6H, s);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.0 (6C, C), 143.6 (CH), 138.6 (C), 138.4 (C), 137.2 (C), 136.4 (C), 134.1 (C), 129.8 (CH), 129.5 (3C, CH), 127.5 (2C, CH), 126.1 (CH), 120.3 (CH), 92.0 (C), 91.6 (C), 78.8 ( $\text{CH}_2$ ), 56.0 ( $\text{CH}_3$ ), 48.0 ( $\text{CH}_2$ ), 34.9 (2C,  $\text{CH}_2$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ), 19.7 ( $\text{CH}_3$ ), 19.3 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2924, 2854, 2091, 2051, 2019, 1732, 1597, 1452, 1348, 1260, 1161, 1073  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{Co}_2\text{NO}_9\text{SNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  720.0125, found 720.0117.



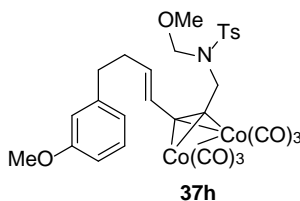
**37e:**  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.79 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.31 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 6.83 (1H, s), 6.79 (2H, s), 6.47 (1H, d,  $J = 14.8$  Hz), 6.08 (1H, dt,  $J = 15.2, 7.2$  Hz), 4.78 (2H, s), 4.53 (2H, s), 3.23 (3H, s), 2.68 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.49-2.43 (5H, m), 2.27 (6H, s);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.1 (6C, C), 143.6 (C), 141.0 (C), 138.3 (CH), 137.8 (2C, C), 137.2 (C), 129.6 (2C, CH), 127.5 (3C, CH), 126.3 (2C, CH), 125.9 (CH), 92.0 (C), 91.6 (C), 78.8 ( $\text{CH}_2$ ), 56.0 ( $\text{CH}_3$ ), 48.0 ( $\text{CH}_2$ ), 35.2 ( $\text{CH}_2$ ), 34.9 ( $\text{CH}_2$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ), 21.2 (2C,  $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2925, 2090, 2049, 2013, 1604, 1451, 1347, 1161, 1075  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{Co}_2\text{NO}_9\text{SNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  720.0125, found 720.0148.



**37f:** <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.79 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.31 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.07 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 6.82 (2H, d, *J* = 8.8 Hz), 6.42 (1H, d, *J* = 14.8 Hz), 6.05 (1H, dt, *J* = 14.8, 7.2 Hz), 4.76 (2H, s), 4.52 (2H, s), 3.78 (3H, s), 3.22 (3H, s), 2.71 (2H, t, *J* = 7.6 Hz), 2.47-2.43 (5H, m); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 199.1 (6C, C), 157.8 (C), 143.6 (C), 138.2 (CH), 137.2 (C), 133.1 (C), 129.6 (2C, CH), 129.4 (2C, CH), 127.5 (2C, CH), 126.2 (CH), 113.7 (2C, CH), 92.0 (C), 91.6 (C), 78.8 (CH<sub>2</sub>), 56.0 (CH<sub>3</sub>), 55.2 (CH<sub>3</sub>), 48.0 (CH<sub>2</sub>), 35.1 (CH<sub>2</sub>), 34.4 (CH<sub>2</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>); IR (film) 2927, 2090, 2049, 2013, 1611, 1511, 1346, 1245, 1160, 1075 cm<sup>-1</sup>; HR-MS (ESI, double-focusing) calcd for C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>Co<sub>2</sub>NO<sub>10</sub>SNa [M+Na]<sup>+</sup> 721.9917, found 721.9910.

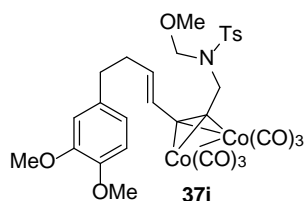


**37g:** <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.79 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.30 (2H, d, *J* = 8.8 Hz), 7.27-7.23 (1H, m), 7.03 (1H, d, *J* = 7.6 Hz), 6.94-6.88 (2H, m), 6.46 (1H, d, *J* = 15.2 Hz), 6.05 (1H, dt, *J* = 15.2, 7.2 Hz), 4.78 (2H, s), 4.52 (2H, s), 3.22 (3H, s), 2.77 (2H, t, *J* = 7.6 Hz), 2.48 (2H, q, *J* = 7.6 Hz), 2.43 (3H, s), 2.28 (3H, s); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 199.0 (6C, C), 169.4 (C), 150.7 (C), 143.6 (C), 142.8 (C), 137.5 (CH), 137.2 (C), 129.5 (CH), 129.2 (CH), 127.5 (CH), 126.5 (CH), 126.0 (CH), 121.5 (CH), 119.1 (CH), 92.1 (C), 91.3 (C), 78.6 (CH<sub>2</sub>), 56.0 (CH<sub>3</sub>), 48.0 (CH<sub>2</sub>), 35.0 (CH<sub>2</sub>), 34.4 (CH<sub>2</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>), 21.0 (CH<sub>3</sub>); IR (film) 2932, 2091, 2052, 2029, 1767, 1589, 1443, 1350, 1211, 1165, 1080 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for C<sub>30</sub>H<sub>27</sub>Co<sub>2</sub>NO<sub>11</sub>SnA [M+Na]<sup>+</sup> 749.9861, found 749.9894.

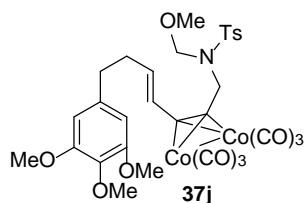


**37h:** <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.79 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.29 (2H, d, *J* = 7.6 Hz), 7.19 (1H, t, *J* = 8.0 Hz), 6.77-6.73 (3H, m), 6.46 (1H, d, *J* = 14.8 Hz), 6.08 (1H, br), 4.78 (2H, s), 4.52 (2H, s), 3.79 (3H, s), 3.23 (3H, s), 2.74 (2H, t, *J* = 7.2 Hz), 2.49-2.43 (5H, m); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 199.0 (6C, C), 159.7 (C), 143.6 (C), 142.8 (C), 137.9 (CH), 137.2 (C),

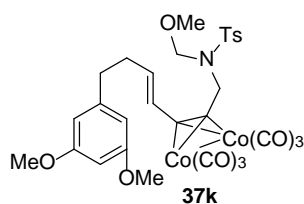
129.6 (2C, CH), 129.3 (CH), 127.5 (2C, CH), 126.2 (CH), 120.9 (CH), 114.2 (CH), 111.2 (CH), 92.0 (C), 91.6 (C), 78.8 (CH<sub>2</sub>), 56.0 (CH<sub>3</sub>), 55.0 (CH<sub>3</sub>), 48.0 (CH<sub>2</sub>), 35.3 (CH<sub>2</sub>), 34.7 (CH<sub>2</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>); IR (film) 2927, 2090, 2049, 2014, 1599, 1488, 1454, 1346, 1259, 1160, 1074 cm<sup>-1</sup>; HR-MS (ESI, double-focusing) calcd for C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>Co<sub>2</sub>NO<sub>10</sub>SNa [M+Na]<sup>+</sup> 721.9917, found 721.9901.



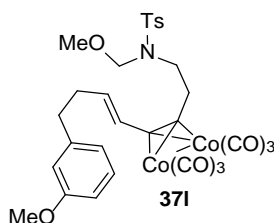
**37i:** <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.79 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.31 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 6.78 (1H, d, *J* = 8.8 Hz), 6.71 (2H, s), 6.49 (1H, d, *J* = 14.8 Hz), 6.08 (1H, dt, *J* = 15.2, 7.6 Hz), 4.77 (2H, s), 4.53 (2H, s), 3.87 (3H, s), 3.85 (3H, s), 3.22 (3H, s), 2.71 (2H, t, *J* = 7.6 Hz), 2.48 (2H, q, *J* = 7.2 Hz), 2.43 (3H, s); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 199.0 (6C, C), 148.9 (C), 147.3 (C), 143.8 (C), 138.1 (CH), 137.3 (C), 133.8 (C), 129.5 (2C, CH), 127.5 (2C, CH), 126.1 (CH), 120.3 (CH), 111.6 (CH), 111.2 (CH), 92.0 (C), 91.6 (C), 78.8 (CH<sub>2</sub>), 56.0 (CH<sub>3</sub>), 55.8 (CH<sub>3</sub>), 55.7 (CH<sub>3</sub>), 48.0 (CH<sub>2</sub>), 35.0 (CH<sub>2</sub>), 34.9 (CH<sub>2</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>); IR (film) 2934, 2090, 2049, 2016, 1591, 1515, 1464, 1345, 1260, 1236, 1158, 1075, 1029 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for C<sub>30</sub>H<sub>29</sub>Co<sub>2</sub>NO<sub>11</sub>SNa [M+Na]<sup>+</sup> 752.0023, found 752.0004.



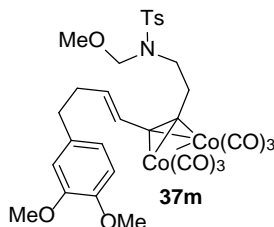
**37j:** <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.79 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.31 (2H, d, *J* = 7.6 Hz), 6.56 (1H, d, *J* = 14.4 Hz), 6.41 (2H, s), 6.09 (1H, dt, *J* = 14.8, 7.2 Hz), 4.80 (2H, s), 4.54 (2H, s), 3.84-3.82 (9H, m), 3.23 (3H, s), 2.71 (2H, t, *J* = 7.2 Hz), 2.50 (2H, q, *J* = 7.6 Hz), 2.43 (3H, s); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 199.0 (6C, C), 153.1 (C), 143.8 (C), 137.9 (CH), 137.2 (C), 137.0 (C), 136.2 (C), 129.6 (2C, CH), 128.3 (C), 127.5 (2C, CH), 126.2 (CH), 105.2 (2C, CH), 92.0 (C), 91.6 (C), 78.8 (CH<sub>2</sub>), 60.8 (CH<sub>3</sub>), 56.0 (3C, CH<sub>3</sub>), 48.2 (CH<sub>2</sub>), 35.7 (CH<sub>2</sub>), 34.8 (CH<sub>2</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>); IR (film) 2935, 2090, 2049, 2012, 1588, 1507, 1456, 1420, 1345, 1237, 1160, 1125, 1074 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>Co<sub>2</sub>NO<sub>12</sub>SNa [M+Na]<sup>+</sup> 782.0129, found 782.0138.



**37k:**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.79 (2H, br), 7.30 (2H, br), 6.49 (1H, d,  $J = 15.2$  Hz), 6.34 (3H, br), 6.07 (1H, br), 4.79 (2H, s), 4.53 (2H, s), 3.77 (6H, s), 3.23 (3H, s), 2.70 (2H, br), 2.45 (5H, br);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.0 (6C, C), 160.8 (2C, C), 143.6 (2C, C), 137.9 (CH), 137.2 (C), 129.6 (2C, CH), 127.5 (2C, CH), 126.2 (CH), 106.4 (2C, CH), 97.9 (CH), 92.0 (C), 91.6 (C), 78.8 ( $\text{CH}_2$ ), 56.0 ( $\text{CH}_3$ ), 55.1 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 48.0 ( $\text{CH}_2$ ), 35.6 ( $\text{CH}_2$ ), 34.5 ( $\text{CH}_2$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2938, 2090, 2052, 2023, 1591, 1348, 1163, 1130  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (FAB, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Co}_2\text{NO}_{11}\text{S}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  730.0204, found 730.0214.



**37l:**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.72 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.29 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.18 (1H, t,  $J = 8.4$  Hz), 6.77-6.74 (3H, m), 6.42 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz), 6.07 (1H, dt,  $J = 15.2, 7.2$  Hz), 4.77 (2H, s), 3.79 (3H, s), 3.39-3.35 (5H, m), 3.14-3.10 (2H, m), 2.74 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.47 (2H, q,  $J = 7.6$  Hz), 2.41 (3H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.4 (6C, C), 159.6 (C), 143.6 (C), 142.7 (C), 137.2 (CH), 137.0 (C), 129.7 (2C, CH), 129.2 (CH), 127.1 (2C, CH), 126.3 (CH), 120.9 (CH), 114.2 (CH), 111.2 (CH), 94.2 (C), 90.5 (C), 80.8 ( $\text{CH}_2$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 55.0 ( $\text{CH}_3$ ), 48.4 ( $\text{CH}_2$ ), 35.3 ( $\text{CH}_2$ ), 34.7 ( $\text{CH}_2$ ), 33.2 ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3001, 2940, 2837, 2048, 2016, 1601, 1489, 1456, 1344, 1261, 1161, 1076, 945, 756, 660  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{Co}_2\text{NO}_{10}\text{SNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  736.0074, found 736.0092.

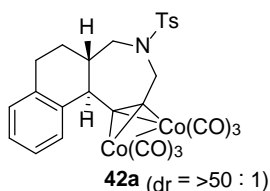


**37m:**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.72 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.30 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.79 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.72-6.71 (2H, m), 6.44 (1H, d,  $J = 14.8$  Hz), 6.08 (1H, dt,  $J = 15.2, 7.2$  Hz), 4.77 (2H, s), 3.87 (3H, s), 3.85 (3H, s), 3.40-3.35 (5H, m), 3.15-3.11 (2H, m), 2.71 (2H, t,  $J = 7.4$  Hz), 2.47 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz), 2.41 (3H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.4 (6C, C), 148.8 (C), 147.2 (C), 143.6 (C), 137.3 (CH), 136.9 (C), 133.8 (C), 129.7 (2C, CH), 127.1

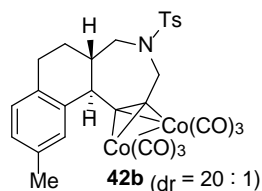
(2C, CH), 126.1 (CH), 120.3 (CH), 111.6 (CH), 111.2 (CH), 94.2 (C), 90.6 (C), 80.8 (CH<sub>2</sub>), 55.8 (CH<sub>3</sub>), 55.7 (CH<sub>3</sub>), 55.6 (CH<sub>3</sub>), 48.4 (CH<sub>2</sub>), 35.0 (CH<sub>2</sub>), 34.9 (CH<sub>2</sub>), 33.2 (CH<sub>2</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>); IR (film) 3021, 2938, 2089, 2048, 2016, 1593, 1516, 1344, 1261, 1238, 1217, 1171, 1157, 1074, 1030, 943, 814, 754, 660 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for C<sub>31</sub>H<sub>31</sub>Co<sub>2</sub>NO<sub>11</sub>SNa [M+Na]<sup>+</sup> 766.0179, found 766.0181.

**Table 8**

スルホンアミド **37** (1 eq.)を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>に溶解し、氷冷下、BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub> (2 eq.)を滴下した。アルゴン雰囲気下で 10 分間撹拌した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させ、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>で抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、三環性化合物 **42-43** の混合物を得た。



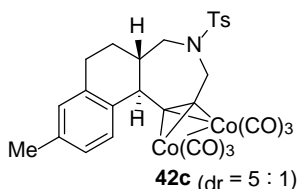
**42a + 43a**: 29.0 mg, 92%; <sup>1</sup>H-NMR for major product (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.82 (1H, d, *J* = 7.2 Hz), 7.75 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.36 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.23-7.17 (2H, m), 7.12 (1H, d, *J* = 6.8 Hz), 5.11 (1H, d, *J* = 15.2 Hz), 3.99 (1H, d, *J* = 15.2 Hz), 3.98 (1H, d, *J* = 14.4 Hz), 3.86 (1H, d, *J* = 10.4 Hz), 3.03-2.95 (1H, m), 2.88 (1H, dd, *J* = 16.4, 4.0 Hz), 2.71 (1H, dd, *J* = 14.0, 9.2 Hz), 2.45 (3H, s), 2.03-1.96 (2H, m), 1.73-1.62 (1H, m); <sup>13</sup>C-NMR for major product (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 199.3-199.0 (6C, C), 143.5 (C), 137.5 (C), 135.9 (C), 135.7 (C), 129.9 (2C, CH), 128.8 (CH), 127.7 (CH), 126.9 (2C, CH), 126.6 (CH), 125.7 (CH), 101.9 (C), 95.3 (C), 57.9 (CH<sub>2</sub>), 53.0 (CH<sub>2</sub>), 48.8 (CH), 44.5 (CH), 30.1 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>); IR (film) 3022, 2926, 2095, 2054, 2027, 2095, 1217, 1161, 756 cm<sup>-1</sup>; HRMS (FAB, double-focusing) calcd for C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>Co<sub>2</sub>NO<sub>8</sub>S [M+H]<sup>+</sup> 637.9730, found 637.9727.



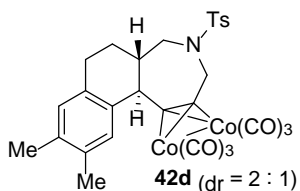
**42b + 43b**: 95.3 mg, 92%; <sup>1</sup>H-NMR for major product (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.75 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.68 (1H, s), 7.36 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.01 (2H, s), 5.11 (1H, dd, *J* = 15.2, 1.6 Hz), 3.98 (2H, d, *J* = 15.2 Hz), 3.83 (1H, d, *J* = 10.4 Hz), 2.98-2.82 (2H, m), 2.70 (1H, dd, *J* = 14.4, 8.8 Hz), 2.45 (3H, s), 2.30 (3H, s), 1.99-1.94 (2H, m), 1.65 (1H, dq, *J* = 12.8, 5.6 Hz); <sup>13</sup>C-NMR for major product (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 199.4-199.0 (6C, C), 143.5 (C), 137.2 (C), 135.9 (C),



135.4 (C), 132.5 (C), 129.9 (2C, CH), 128.7 (CH), 128.1 (CH), 127.4 (CH), 126.9 (2C, CH), 102.0 (C), 95.3 (C), 57.9 (CH<sub>2</sub>), 53.1 (CH<sub>2</sub>), 48.8 (CH), 44.4 (CH), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>), 20.6 (CH<sub>3</sub>); IR (film) 2924, 2093, 2051, 1990, 1443, 1335, 1165, 1090, 1038, 809, 764 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>Co<sub>2</sub>NO<sub>8</sub>SNa [M+Na]<sup>+</sup> 673.9706, found 637.9695.

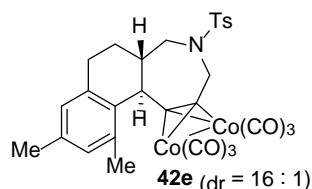


**42c + 43c:** 93.1 mg, 99%; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.75 (2H major + 2H minor, d, *J* = 8.4 Hz), 7.70 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, major) 7.39-7.35 (2H major + 2H minor, m), 7.18 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, minor), 7.03 (1H, d, *J* = 8.4 Hz major), 6.98-6.97 (2H, m, minor), 6.94 (1H, s, major), 5.20 (1H, dd, *J* = 15.6, 1.6 Hz, minor), 5.11 (1H, dd, *J* = 15.2, 1.6 Hz, major), 4.21 (1H, ddd, *J* = 14.4, 5.2, 1.2 Hz, minor), 4.09 (1H, d, *J* = 5.6 Hz, minor), 3.98 (1H, d, *J* = 14.0 Hz, major), 3.97 (1H, d, *J* = 15.2 Hz, major), 3.83 (1H, d, *J* = 14.8 Hz, minor), 3.81 (1H, d, *J* = 10.4 Hz, major), 3.00-2.81 (2H major + 3H minor, m), 2.68 (1H, dd, *J* = 14.0, 9.2 Hz, major), 2.46-2.39 (3H major + 4H minor, m), 2.31 (3H, s, major), 2.30 (3H, s, minor), 2.01-1.94 (2H major + 2H minor, m), 1.65 (1H, qd, *J* = 12.8, 5.2 Hz, major); <sup>13</sup>C-NMR for major product (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 199.3-199.0 (6C, C), 143.5 (C), 136.2 (C), 136.1 (C), 135.5 (C), 134.4 (C), 129.9 (2C, CH), 129.3 (CH), 127.6 (CH), 127.0 (2C, CH), 126.6 (CH), 102.0 (C), 95.2 (C), 58.0 (CH<sub>2</sub>), 53.0 (CH<sub>2</sub>), 48.7 (CH), 44.5 (CH), 30.1 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>), 20.9 (CH<sub>3</sub>); IR (film) 2924, 2853, 2091, 2049, 1998, 1729, 1597, 1500, 1439, 1348, 1260, 1158, 1089, 757 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>Co<sub>2</sub>NO<sub>8</sub>SNa [M+Na]<sup>+</sup> 673.9706, found 673.9695.

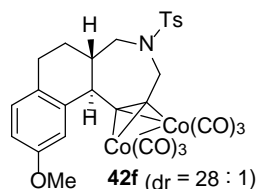


**42d + 43d:** 79.0 mg, 90%; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.74 (2H major + 2H minor, d, *J* = 8.4 Hz), 7.61 (1H, s, major), 7.38-7.35 (2H major + 2H, minor, m), 7.08 (1H, s, minor), 6.92 (1H, s, minor), 6.89 (1H, s, major), 5.19 (1H, dd, *J* = 15.2, 1.2 Hz, minor), 5.11 (1H, dd, *J* = 15.2, 1.4 Hz, major), 4.23 (1H, ddd, *J* = 14.8, 5.6, 1.2 Hz, minor), 4.07 (1H, d, *J* = 5.6 Hz, minor), 3.97 (2H, d, *J* = 15.2 Hz, major), 3.83 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, minor), 3.80 (1H, d, *J* = 11.2, major), 2.96-2.78 (2H major + 3H minor, m), 2.69 (1H, dd, *J* = 14.4, 9.2 Hz, major), 2.46-2.37

(3H major + 4H minor, m), 2.22 (3H, s, major), 2.21 (3H major + 3H minor, s), 2.18 (3H, s, minor), 2.00-1.93 (2H major + 2H minor, m), 1.64 (1H, dq,  $J = 12.8, 5.6$  Hz, major);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.4-199.0 (6C, C, major + minor), 143.6 (C, minor), 143.5 (C, major), 136.0 (C, major), 135.7 (C, minor), 135.29 (C, minor), 135.28 (C, minor), 134.8 (C, major), 134.7 (C, major), 134.2 (C, minor), 134.1 (C, major), 132.8 (C, major), 132.3 (C, minor), 130.1 (CH, major), 129.9 (2C major + 3C minor, CH), 128.6 (CH, major + minor), 127.2 (2C, CH, minor), 126.9 (2C, CH, major), 104.9 (C, minor), 102.1 (C, major), 95.3 (C, major), 87.9 (C, minor), 57.9 ( $\text{CH}_2$ , major), 55.0 ( $\text{CH}_2$ , minor), 54.6 ( $\text{CH}_2$ , minor), 53.1 ( $\text{CH}_2$ , major), 48.7 (CH, major), 45.9 (CH, minor), 44.5 (CH, major), 40.0 (CH, minor), 29.7 ( $\text{CH}_2$ , major), 29.6 ( $\text{CH}_2$ , minor), 29.5 ( $\text{CH}_2$ , major), 28.5 ( $\text{CH}_2$ , minor), 22.4 ( $\text{CH}_3$ , minor), 21.5 ( $\text{CH}_3$ , major), 19.2 ( $\text{CH}_3$ , minor), 19.1 ( $\text{CH}_3$ , major), 18.94 ( $\text{CH}_3$ , minor), 18.92 ( $\text{CH}_3$ , major); IR (film) 2926, 2090, 2049, 2010, 1995, 1730, 1599, 1504, 1443, 1348, 1164, 1092, 1045  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{Co}_2\text{NO}_8\text{SNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  687.9863, found 687.9883.

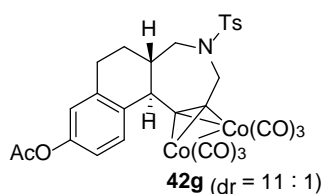


**42e + 43e:** 83.6 mg, 91%;  $^1\text{H}$ -NMR for major product (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.74 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.36 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 6.87 (1H, s), 6.75 (1H, s), 5.11 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz), 4.33 (1H, d,  $J = 9.2$  Hz), 3.92 (1H, d,  $J = 16.4$  Hz), 3.74 (1H, t,  $J = 12.0$  Hz), 3.05 (1H, dd,  $J = 10.8, 3.8$  Hz), 2.66-2.62 (5H, m), 2.46 (3H, s), 2.25 (3H, s), 1.92-1.83 (1H, m), 1.71-1.67 (1H, m), 1.42-1.30 (1H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR for major product (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.1 (6C, C), 143.5 (C), 137.8 (C), 137.6 (C), 135.4 (C), 134.9 (C), 133.9 (C), 129.8 (2C, CH), 129.7 (CH), 127.5 (CH), 127.2 (2C, CH), 109.2 (C), 99.6 (C), 54.7 ( $\text{CH}_2$ ), 50.8 ( $\text{CH}_2$ ), 45.3 (CH), 44.8 (CH), 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 28.3 ( $\text{CH}_2$ ), 21.8 ( $\text{CH}_3$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ), 20.6 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2924, 2853, 2091, 2051, 2016, 1598, 1439, 1347, 1158, 1090, 1036, 917, 806, 782  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{Co}_2\text{NO}_8\text{SNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  687.9863, found 687.9867.

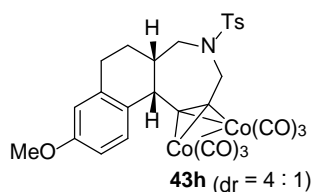


**42f + 43f:** 88.1 mg, 94%;  $^1\text{H}$ -NMR for major product (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.75 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.37 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.34 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz), 7.04 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz), 6.77 (1H, dd,  $J = 8.4, 2.4$  Hz), 5.07 (1H, dd,  $J = 15.6, 1.2$  Hz), 4.12 (1H, d,  $J = 15.2$  Hz), 3.94 (1H, d,  $J = 14.0$

Hz), 3.93 (1H, d,  $J = 10.4$  Hz), 3.79 (3H, s), 2.94-2.79 (2H, m), 2.73 (1H, dd,  $J = 14.4, 9.2$  Hz), 2.46 (3H, s), 2.01-1.94 (2H, m), 1.63 (1H, qd,  $J = 12.8, 5.6$  Hz);  $^{13}\text{C}$ -NMR for major product (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.4-198.9 (6C, C), 158.0 (C), 143.6 (C), 138.5 (C), 135.9 (C), 129.9 (2C, CH), 129.8 (CH), 128.0 (C), 127.0 (2C, CH), 113.0 (CH), 112.9 (CH), 101.8 (C), 95.4 (C), 57.8 ( $\text{CH}_2$ ), 55.4 ( $\text{CH}_3$ ), 52.9 ( $\text{CH}_2$ ), 48.8 (CH), 44.5 (CH), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 29.4 ( $\text{CH}_2$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3024, 2928, 2849, 2092, 2054, 2023, 1611, 1499, 1350, 1248, 1163, 760  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (FAB, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Co}_2\text{NO}_9\text{S}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  667.9836, found 667.9833.

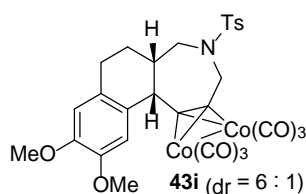


**42g + 43g**: 27.0 mg, 75%;  $^1\text{H}$ -NMR for major product (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.84 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.74 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.36 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.95 (1H, dd,  $J = 8.4, 2.4$  Hz), 6.86 (1H, d,  $J = 2.8$  Hz), 5.12 (1H, dd,  $J = 15.6, 2.0$  Hz), 3.99 (1H, d,  $J = 12.4$  Hz), 3.96 (1H, d,  $J = 15.2$  Hz), 3.80 (1H, d,  $J = 10.8$  Hz), 3.03-2.95 (1H, m), 2.87 (1H, dd,  $J = 16.8, 3.6$  Hz), 2.69 (1H, dd,  $J = 14.4, 9.2$  Hz), 2.45 (3H, s), 2.29 (3H, s), 2.02-1.95 (2H, m), 1.67 (1H, dq,  $J = 12.8, 4.8$  Hz);  $^{13}\text{C}$ -NMR for major product (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.2-198.8 (6C, C), 169.6 (C), 149.1 (C), 143.6 (C), 137.3 (C), 135.9 (C), 135.1 (C), 129.9 (2C, CH), 128.7 (CH), 126.9 (2C, CH), 121.4 (CH), 119.0 (CH), 101.2 (C), 95.3 (C), 57.8 ( $\text{CH}_2$ ), 53.0 ( $\text{CH}_2$ ), 48.5 (CH), 44.3 (CH), 30.1 ( $\text{CH}_2$ ), 29.3 ( $\text{CH}_2$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ), 21.0 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3026, 2928, 2093, 2054, 2023, 1751, 1350, 1215, 1163, 760  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{Co}_2\text{NO}_{10}\text{NaS}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  717.9599, found 717.9597.

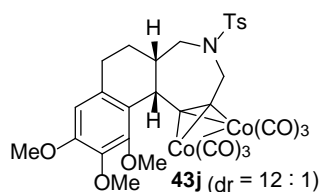


**42h + 43h**: 68.8 mg, 70%;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.74 (2H major + 2H minor, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.71 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz, minor), 7.39-7.35 (2H major + 2H minor, m), 7.21 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz, major), 6.79-6.73 (1H major + 1H minor, m), 6.68 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, major), 6.64 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, minor), 5.20 (1H, d,  $J = 15.2$  Hz, major), 5.11 (1H, d,  $J = 15.2$  Hz, minor), 4.23 (1H, dd,  $J = 13.2, 4.0$  Hz, major), 4.08 (1H, d,  $J = 5.6$  Hz, major), 3.98 (1H, d,  $J = 14.0$  Hz, minor), 3.96 (1H, d,  $J = 15.2$  Hz, minor), 3.85-3.79 (4H major + 4H minor, m), 3.00-2.80 (3H major + 2H minor, m), 2.69 (1H, dd,  $J = 14.4, 9.2$  Hz, minor), 2.47-2.40 (4H major + 3H minor,

m), 2.05-1.92 (2H major + 2H minor, m), 1.66 (1H, dq,  $J = 12.8, 4.8$  Hz);  $^{13}\text{C}$ -NMR for major product (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.4-198.8 (6C, C), 158.6 (C), 143.6 (C), 136.6 (C), 135.3 (C), 130.8 (C), 130.0 (CH), 129.9 (2C, CH), 127.2 (2C, CH), 113.4 (CH), 112.4 (CH), 104.8 (C), 87.9 (C), 55.3 ( $\text{CH}_3$ ), 55.1 ( $\text{CH}_2$ ), 54.6 ( $\text{CH}_2$ ), 45.8 (CH), 40.0 (CH), 29.3 ( $\text{CH}_2$ ), 22.1 ( $\text{CH}_2$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2927, 2090, 2047, 2007, 1997, 1607, 1501, 1441, 1344, 1248, 1162, 1089  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{Co}_2\text{NO}_9\text{SNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  689.9655, found 689.9656.

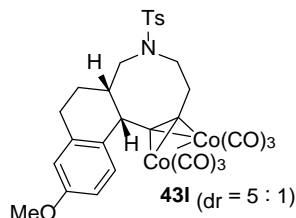


**42i + 43i:** 77.8 mg, 84%.  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.75 (2H major + 2H minor, d,  $J = 7.6$  Hz), 7.39-7.36 (2H major + 2H minor, m), 7.25 (1H, s, minor), 6.76 (1H, s, major), 6.64 (1H, s, major), 6.60 (1H, s, minor), 5.21 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, major), 5.05 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz, minor), 4.24 (1H, dd,  $J = 15.2, 4.8$  Hz), 4.04 (1H, d,  $J = 5.2$  Hz), 3.94-3.80 (7H major + 9H minor, m), 2.93-2.71 (3H major + 3H minor, m), 2.47 (3H, s, major), 2.46 (3H, s, minor), 2.45-2.38 (1H, m, major), 2.10-1.90 (2H major + 2H minor, m), 1.65 (1H, qd,  $J = 12.8, 5.2$  Hz, minor);  $^{13}\text{C}$ -NMR for major product (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.5-198.7 (6C, C), 148.2 (C), 147.3 (C), 143.6 (C), 135.2 (C), 130.1 (C), 129.9 (2C, CH), 127.5 (C), 127.2 (2C, CH), 111.8 (CH), 111.6 (CH), 103.8 (C), 87.7 (C), 55.8 ( $\text{CH}_3$ ), 55.6 ( $\text{CH}_3$ ), 54.7 ( $\text{CH}_2$ ), 54.5 ( $\text{CH}_2$ ), 46.1 (CH), 39.9 (CH), 28.6 ( $\text{CH}_2$ ), 22.2 ( $\text{CH}_2$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2933, 2090, 2048, 2009, 1598, 1514, 1442, 1349, 1249, 1161, 1117, 1018, 777  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{Co}_2\text{NO}_{10}\text{SNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  719.9761, found 719.9780.

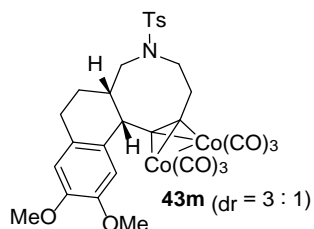


**42j + 43j:** 81.6 mg, 86%;  $^1\text{H}$ -NMR for major product (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.74 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.37 (2H, d,  $J = 7.6$  Hz), 6.44 (1H, s), 5.23 (1H, dd,  $J = 15.2, 1.6$  Hz), 4.29-4.23 (2H, m), 3.87-3.80 (7H, m), 3.75 (3H, s), 2.98-2.80 (3H, m), 2.47 (3H, s), 2.34-2.29 (1H, m), 2.07-1.99 (2H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR for major product (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.6-199.4 (6C, C), 152.7 (C), 151.8 (C), 143.5 (C), 139.8 (C), 135.8 (C), 131.2 (C), 129.9 (2C, CH), 127.2 (2C, CH), 124.3 (C), 107.1 (CH), 102.7 (C), 87.1 (C), 60.5 ( $\text{CH}_3$ ), 60.1 ( $\text{CH}_3$ ), 55.9 ( $\text{CH}_3$ ), 55.2 ( $\text{CH}_2$ ), 54.5 ( $\text{CH}_2$ ), 41.1 (CH), 39.7 (CH), 28.7 ( $\text{CH}_2$ ), 21.7 ( $\text{CH}_2$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3036, 2936, 2089,

2050, 2029, 1599, 1493, 1346, 1161, 754  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (FAB, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{Co}_2\text{NO}_{11}\text{S}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  728.0047, found 728.0073.



**42l + 43l:** 18.8 mg, 68%;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.77-7.74 (2H major + 2H minor, m), 7.74 (2H for minor), 7.40 (1H, d,  $J$  = 8.8 Hz, minor), 7.36 (2H, d,  $J$  = 8.0 Hz, major), 7.25 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, major), 6.80 (1H, dd,  $J$  = 8.4, 2.4 Hz, minor), 6.76 (1H, dd,  $J$  = 8.4, 2.8 Hz, major), 6.66 (1H, d,  $J$  = 2.4 Hz, major), 4.47 (1H, d,  $J$  = 5.6 Hz, major), 4.25 (1H, d,  $J$  = 7.6 Hz, minor), 3.86 (2H, m, minor), 3.79 (3H, s, major), 3.65 (1H, m, major), 3.38 (1H, dd,  $J$  = 15.6, 5.2 Hz, major), 3.29 (3H, m, major), 3.05 (1H, m, major), 2.97-2.78 (3H, m, major), 2.76-2.60 (2H, m, minor), 2.46 (3H, s, major), 2.01 (1H, m, minor), 1.78 (1H, m, major), 1.66 (1H, m, major), 1.39 (1H, dq,  $J$  = 12.8, 4.0 Hz, minor);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.8-199.5 (6C, C, major + minor), 158.5 (C, major), 158.0 (C, minor), 143.6 (C, major), 139.3 (C, minor), 137.1 (C, major), 134.8 (C, minor), 134.7 (C, major), 131.3 (C, major), 131.0 (CH, major), 130.7 (CH, minor), 130.4 (C, minor), 129.7 (2C, CH, major), 127.4 (2C, CH, major), 127.3 (CH, major), 113.3 (CH, major), 113.1 (CH, minor), 111.9 (CH, minor), 111.8 (CH, major), 110.1 (C, minor), 103.9 (C, major), 96.0 (C, minor), 93.5 (C, major), 55.8 ( $\text{CH}_2$ , minor), 55.3 ( $\text{CH}_3$ , minor), 55.2 ( $\text{CH}_3$ , major), 51.5 ( $\text{CH}_2$ , major), 50.5 ( $\text{CH}_2$ , major), 47.3 ( $\text{CH}_2$ , minor), 44.6 (CH, minor), 44.0 (CH, minor), 43.4 (CH, major), 41.0 (CH, major), 38.7 ( $\text{CH}_2$ , minor), 35.6 ( $\text{CH}_2$ , major), 30.4 ( $\text{CH}_2$ , minor), 29.0 ( $\text{CH}_2$ , major), 28.6 ( $\text{CH}_2$ , minor), 22.7 ( $\text{CH}_2$ , major), 21.4 ( $\text{CH}_3$ , major); IR (film) 3021, 2930, 2089, 2046, 2023, 2014, 1609, 1501, 1342, 1217, 1161, 754  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (FAB, double-focusing), calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{Co}_2\text{NO}_9\text{S}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  681.9992, found 681.9991.

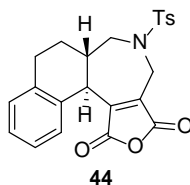


**42m + 43m:** 60.6 mg, 84%;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.75 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, major), 7.74 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, minor), 7.35 (2H major + 2H minor, d,  $J$  = 8.0 Hz), 6.94 (1H, s, minor), 6.79 (1H, s, major), 6.60 (1H, s, major), 4.39 (1H, d,  $J$  = 4.8 Hz, major), 4.23 (1H, d,  $J$  = 7.2 Hz, minor), 3.90 (3H, s, minor), 3.87 (3H, s, major), 3.85 (3H major + 3H minor, s), 3.64 (1H,

m, major), 3.52 (1H, m, major), 3.40-3.15 (4H, m, major), 2.89-2.71 (3H, m, major), 2.45 (3H, s, major), 1.99 (1H, m, minor), 1.83 (1H, m, major), 1.73-1.60 (1H, m, major), 1.34 (1H, dq,  $J = 12.0, 3.6$  Hz, minor);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  200.1-199.4 (6C, C, major + minor), 148.2 (C, major), 147.7 (C, minor), 147.2 (C, minor), 146.8 (C, major), 143.6 (C, minor), 135.0 (C, major), 134.8 (C, minor), 131.0 (C, major), 130.7 (C, minor), 129.8 (2C, CH, major), 127.8 (C, minor), 127.3 (2C, CH, major), 112.9 (CH, minor), 112.8 (CH, major), 111.4 (CH, major), 111.3 (CH, minor), 109.4 (C, minor), 103.1 (C, major), 96.3 (C, minor), 93.7 (C, major), 55.9 (CH<sub>3</sub>, minor), 55.8 (CH<sub>3</sub>, major), 55.5 (CH<sub>3</sub>, minor), 55.4 (CH<sub>3</sub>, major), 52.3 (CH<sub>2</sub>, major), 51.1 (CH<sub>2</sub>, major), 47.4 (CH<sub>2</sub>, minor), 44.8 (CH, minor), 44.5 (CH, minor), 44.2 (CH, major), 41.0 (CH, major), 38.6 (CH<sub>2</sub>, minor), 36.3 (CH<sub>2</sub>, major), 29.7 (CH<sub>2</sub>, minor), 28.8 (CH<sub>2</sub>, minor), 28.3 (CH<sub>2</sub>, major), 22.6 (CH<sub>2</sub>, major), 21.4 (CH<sub>3</sub>, minor); IR (film) 3022, 2936, 2087, 2046, 2023, 1516, 1342, 1215, 1161, 754  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (FAB, double-focusing), calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{Co}_2\text{NO}_{10}\text{S}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  712.0098, found 712.0115.

## Scheme 52

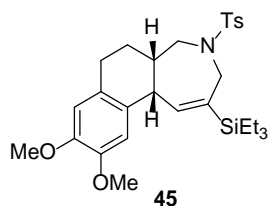
環化体 **42a** (0.148 g, 0.233 mmol)を acetone (5 mL)に溶解し、 $\text{H}_2\text{O}$  (0.5 mL)を加えた。氷冷下、CAN (0.639 g, 1.17 mmol)を加え、5 分間攪拌した後、溶媒を留去し、 $\text{Et}_2\text{O}$  で抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(hexane : AcOEt = 1 : 1)で精製し、**44** (68.4 mg, 0.162 mmol, 69%)を得た。



**44**:  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.70 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.34 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.22-7.10 (3H, m), 6.92 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz), 4.48 (1H, d,  $J = 17.6$  Hz), 4.28 (1H, d,  $J = 17.6$  Hz), 4.19 (1H, d,  $J = 10.4$  Hz), 3.83 (1H, dd,  $J = 13.6, 3.4$  Hz), 3.22 (1H, dd,  $J = 13.6, 9.8$  Hz), 2.84-2.81 (2H, m), 2.44 (3H, s), 2.16-2.06 (1H, m), 2.03-1.97 (1H, m), 1.58-1.48 (1H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  163.2 (C), 162.2 (C), 148.4 (C), 144.3 (C), 142.1 (C), 136.8 (C), 134.8 (C), 132.4 (C), 130.0 (2C, CH), 128.8 (CH), 128.5 (CH), 127.2 (3C, CH), 125.8 (CH), 54.7 (CH<sub>2</sub>), 42.3 (CH), 41.7 (CH<sub>2</sub>), 39.8 (CH), 28.9 (CH<sub>2</sub>), 28.0 (CH<sub>2</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>); IR (film) 3017, 2924, 2853, 1856, 1830, 1771, 1337, 1256, 1161, 750  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{NO}_5\text{S}$  423.1140, found 423.1132.

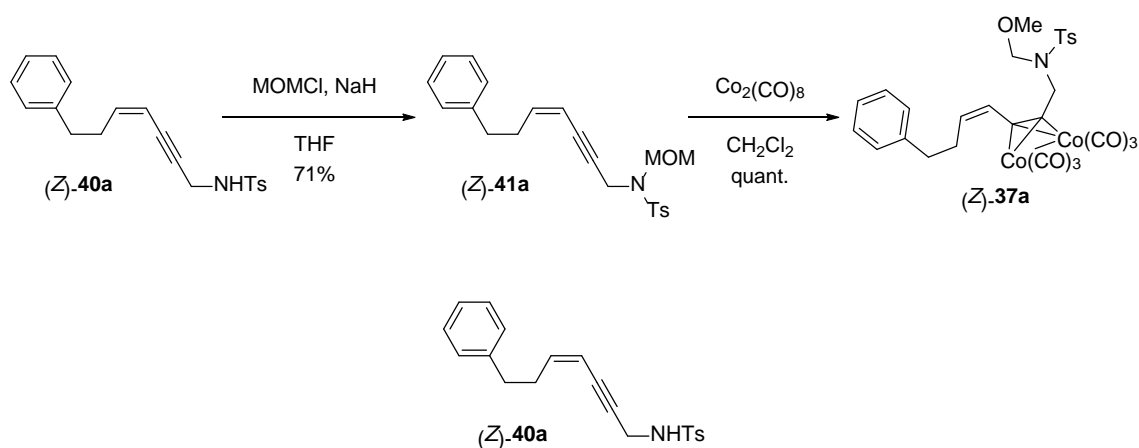
環化体 **43i** (0.108 g, 0.155 mmol)を 1,2-dichloroethane (3 mL)に溶解し、室温にて  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (0.124 mL, 0.776 mmol)を加えた。アルゴン雰囲気下、60 °C で 4 時間攪拌

した後、室温に達するまで放冷し、溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(hexane : AcOEt = 4 : 1)で精製し、**45** (75.0 mg, 0.142 mmol, 91%)を得た。



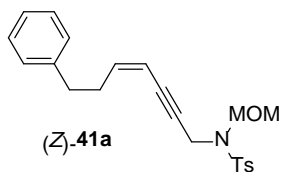
**45**:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.65 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.25 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 6.51 (1H, s), 6.46 (1H, s), 6.92 (1H, dd,  $J = 4.8, 2.4$  Hz), 4.32 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz), 4.00 (1H, t,  $J = 5.6$  Hz), 3.78 (3H, s), 3.75 (3H, s), 3.68 (1H, dd,  $J = 13.6, 6.4$  Hz), 3.48 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz), 2.72-2.59 (2H, m), 2.50 (1H, dd,  $J = 14.0, 10.8$  Hz), 2.36 (3H, s), 2.34-2.26 (1H, m), 1.50 (1H, br), 1.28-1.17 (1H, m), 0.78 (9H, t,  $J = 7.8$  Hz), 0.42 (6H, q,  $J = 8.0$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  147.5 (C), 147.4 (C), 144.9 (CH), 143.1 (C), 135.8 (C), 132.7 (C), 132.0 (C), 129.6 (2C, CH), 127.9 (C), 127.0 (2C, CH), 112.3 (CH), 111.3 (CH), 55.9 ( $\text{CH}_3$ ), 55.8 ( $\text{CH}_3$ ), 51.2 ( $\text{CH}_2$ ), 50.4 ( $\text{CH}_2$ ), 40.2 (CH), 38.4 (CH), 28.8 ( $\text{CH}_2$ ), 24.2 ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ), 7.2 (3C,  $\text{CH}_3$ ), 2.6 (3C,  $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3020, 2953, 2931, 2912, 2874, 1610, 1599, 1514, 1341, 1232, 1163, 748  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{NO}_4\text{SSi}$  527.2526, found 527.2537.

## Scheme 59

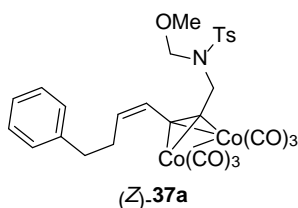


**(Z)-40a**:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.76 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz), 7.32-7.24 (4H, m), 7.21 (1H, m), 7.16 (2H, d,  $J = 7.2$  Hz), 5.87 (1H, dt,  $J = 10.8, 8.0$  Hz), 5.25 (1H, dt,  $J = 10.8, 1.2$  Hz), 4.50 (1H, bs), 3.96 (2H, dd,  $J = 6.4, 2.4$  Hz), 2.65 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.44 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.39 (3H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  143.6 (C), 143.4 (CH), 141.2 (C), 136.6 (C), 129.6 (2C, CH), 128.4 (2C, CH), 128.3 (2C, CH), 127.3 (2C, CH), 125.9 (CH), 108.6 (CH), 87.4 (C), 81.3 (C), 34.8 ( $\text{CH}_2$ ), 33.7 ( $\text{CH}_2$ ), 31.7 ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3267, 3024, 2924, 2860, 1599, 1435, 1319, 1161, 1094  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$

339.1293, found 339.1298.



(Z)-41a:  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.70 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.31-7.27 (2H, m), 7.22-7.18 (3H, m), 7.14 (2H, d,  $J = 6.8$  Hz), 5.85 (1H, dt,  $J = 10.8, 7.2$  Hz), 5.25 (1H, dt,  $J = 10.8, 1.6$  Hz), 4.76 (2H, s), 4.26 (2H, d,  $J = 2.0$  Hz), 3.35 (3H, s), 2.63 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.42-2.36 (5H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  143.4 (C), 143.2 (CH), 141.1 (C), 136.9 (C), 129.4 (2C, CH), 128.3 (4C, CH), 127.2 (2C, CH), 125.9 (CH), 108.6 (CH), 86.4 (C), 81.7 (C), 78.3 ( $\text{CH}_2$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 35.7 ( $\text{CH}_2$ ), 34.8 ( $\text{CH}_2$ ), 31.7 ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3026, 2932, 1599, 1454, 1350, 1171, 1072  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{S}$  383.1555, found 383.1541.



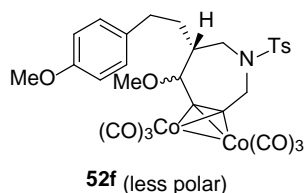
(Z)-37a:  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.76 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.32-7.14 (7H, m), 6.48 (1H, d,  $J = 10.4$  Hz), 5.86 (1H, dt,  $J = 10.8, 7.2$  Hz), 4.84 (2H, s), 4.53 (2H, s), 3.22 (3H, s), 2.75 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.58 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz), 2.42 (3H, s);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.4 (6C, C), 143.9 (C), 141.4 (C), 137.5 (C), 137.1 (CH), 129.8 (2C, CH), 128.6 (3C, CH), 127.9 (2C, CH), 126.3 (CH), 125.1 (CH), 93.2 (C), 85.5 (C), 79.1 ( $\text{CH}_2$ ), 56.3 ( $\text{CH}_3$ ), 48.5 ( $\text{CH}_2$ ), 35.3 ( $\text{CH}_2$ ), 30.8 ( $\text{CH}_2$ ), 21.8 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2928, 2091, 2054, 2019, 1599, 1456, 1350, 1163, 1078  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{Co}_2\text{NO}_9\text{NaS}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  691.9806, found 691.9826.

## Scheme 60

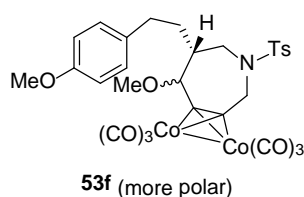
スルホンアミド **37f** (1.14 g, 1.63 mmol) を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (16 mL) に溶解し、 $\text{MeOH}$  (0.330 mL, 8.17 mmol) を加えた。氷冷下、 $\text{TMSOTf}$  (0.738 mL, 4.08 mmol) を滴下し、アルゴン雰囲気下で 10 分間攪拌した後、 $\text{TMSOTf}$  (0.295 mL, 1.63 mmol) を再度加えた。15 分間攪拌後、さらに  $\text{TMSOTf}$  (0.148 mL, 0.815 mmol) を加えた。40 分間攪拌した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させ、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  で抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane :  $\text{AcOEt} = 8 : 1$ ) で精製し、**52f** (0.199 g, 0.285 mmol, 17%) と **53f, 42-43f** の混合物を得た。得られた混合物を再度シリカゲル



ルカラムクロマトグラフィー(benzene : hexane = 6 : 1)で精製し、**53f** (0.421 g, 0.602 mmol, 37%)、**43-44h** (0.168 g, 0.369 mmol, 23%)を得た。



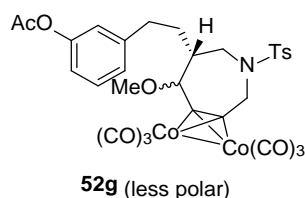
**52f**:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.70 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.33 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.18 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 6.85 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz), 5.05 (1H, d,  $J = 14.8$  Hz), 4.32 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz), 3.82 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz), 3.80 (3H, s), 3.61 (1H, d,  $J = 14.4$  Hz), 3.47 (3H, s), 2.96 (1H, dd,  $J = 14.8, 8.8$  Hz), 2.74 (2H, m), 2.44 (3H, s), 2.10 (1H, q,  $J = 7.6$  Hz), 1.78 (2H, quint,  $J = 7.6$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.0 (6C, C), 157.8 (C), 143.4 (C), 136.2 (C), 133.7 (C), 129.8 (2C, CH), 129.4 (2C, CH), 126.8 (2C, CH), 113.8 (2C, CH), 95.7 (C), 92.2 (C), 81.5 (CH), 59.2 (CH<sub>3</sub>), 55.2 (CH<sub>3</sub>), 53.2 (CH<sub>2</sub>), 49.9 (CH<sub>2</sub>), 45.7 (CH), 33.3 (CH<sub>2</sub>), 32.5 (CH<sub>2</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>); IR (film) 2928, 2093, 2056, 2016, 1611, 1585, 1508, 1443, 1344, 1302, 1240, 1182, 1161  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{Co}_2\text{NO}_{10}\text{SNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  721.9912, found 721.9935.



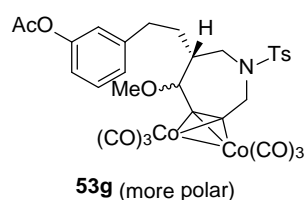
**53f**:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.70 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.34 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz), 7.14 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz), 6.84 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz), 5.12 (1H, dd,  $J = 15.6, 1.2$  Hz), 3.97 (1H, d,  $J = 15.2$  Hz), 3.89 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz), 3.80 (3H, s), 3.78 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz), 3.55 (3H, s), 2.76 (1H, m), 2.62 (1H, m), 2.45 (3H, s), 2.32 (1H, dd,  $J = 14.8, 9.2$  Hz), 2.14 (1H, m), 1.95 (1H, q,  $J = 9.6$  Hz), 1.46 (1H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  198.8 (6C, C), 157.7 (C), 143.6 (C), 135.9 (C), 134.0 (C), 129.9 (2C, CH), 129.3 (2C, CH), 127.0 (2C, CH), 113.7 (2C, CH), 97.1 (C), 90.1 (C), 85.5 (CH), 58.3 (CH<sub>3</sub>), 55.2 (CH<sub>3</sub>), 53.3 (CH<sub>2</sub>), 51.6 (CH<sub>2</sub>), 47.5 (CH), 32.6 (CH<sub>2</sub>), 31.8 (CH<sub>2</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>); IR (film) 2926, 2095, 2056, 2027, 1512, 1350, 1246, 1217, 1161, 1117, 1088, 1036, 814, 758  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{Co}_2\text{NO}_{10}\text{SNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  721.9912, found 721.9938.

スルホンアミド **37g** (0.903 g, 1.24 mmol)を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (12 mL)に溶解し、MeOH (0.260 mL, 6.43 mmol)を加えた。氷冷下、TMSOTf (0.450 mL, 2.49 mmol)を滴下し、アルゴン雰囲気下で10分間攪拌した後、TMSOTf (0.225 mL, 1.24 mmol)を再度加えた。10分間攪拌後、さらにTMSOTf (0.225 mL, 1.24 mmol)を加えた。15分間攪

拌した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させ、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>で抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(hexane : AcOEt = 9 : 1)で精製し、**52g** (84.5 mg, 0.116 mmol, 9%)、**53g** (0.242 g, 0.333 mmol, 27%)、**43-44g** (93.0 mg, 0.134 mmol, 11%)を得た。

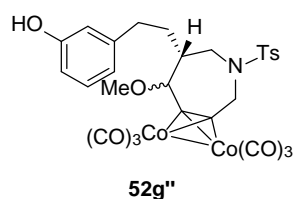


**52g**: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.70 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.33 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.29 (1H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.14 (1H, d, *J* = 8.0 Hz), 6.99 (1H, br), 6.94 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz), 5.04 (1H, d, *J* = 15.6 Hz), 4.33 (1H, d, *J* = 2.4 Hz), 3.85 (1H, d, *J* = 15.6 Hz), 3.59 (1H, d, *J* = 5.2 Hz), 3.47 (3H, s), 2.98 (1H, dd, *J* = 14.8, 9.2 Hz), 2.83 (1H, dd, *J* = 14.0, 6.8 Hz), 2.75 (1H, dd, *J* = 14.4, 8.0 Hz), 2.44 (3H, s), 2.30 (3H, s), 2.11 (1H, m), 1.81 (2H, q, *J* = 7.2 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (100 Hz, CDCl<sub>3</sub>) δ 199.0 (6C, C), 169.5 (C), 150.8 (C), 143.4 (2C, C), 136.2 (C), 129.8 (2C, CH), 129.3 (CH), 126.8 (2C, CH), 126.0 (CH), 121.5 (CH), 119.1 (CH), 95.5 (C), 92.1 (C), 81.6 (CH), 59.1 (CH<sub>3</sub>), 53.2 (CH<sub>2</sub>), 49.7 (CH<sub>2</sub>), 45.8 (CH), 33.2 (CH<sub>2</sub>), 32.7 (CH<sub>2</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>); IR (film) 3024, 2928, 2058, 2027, 1765, 1587, 1447, 1350, 1215, 1163, 758 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for C<sub>30</sub>H<sub>27</sub>Co<sub>2</sub>NO<sub>11</sub>SNa [M+Na]<sup>+</sup> 749.9866, found 749.9846.



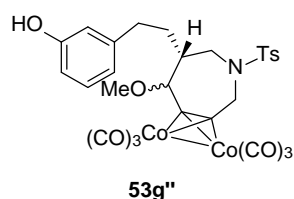
**53g**: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.71 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.35 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.30 (1H, t, *J* = 7.6 Hz), 7.11 (1H, d, *J* = 7.2 Hz), 6.96 (1H, br), 6.93 (1H, d, *J* = 8.0 Hz), 5.12 (1H, d, *J* = 15.6 Hz), 3.94 (1H, d, *J* = 15.2 Hz), 3.89 (1H, d, *J* = 10.0 Hz), 3.80 (1H, d, *J* = 15.2 Hz), 3.56 (3H, s), 3.83 (1H, m), 2.70 (1H, m), 2.44 (3H, s), 2.34 (1H, m), 2.30 (3H, s), 2.17 (1H, m), 1.95 (1H, q, *J* = 10.4 Hz), 1.48 (1H, m); <sup>13</sup>C-NMR (100 Hz, CDCl<sub>3</sub>) δ 198.8 (6C, C), 169.5 (C), 150.7 (C), 143.7 (C), 143.6 (C), 135.9 (C), 129.9 (2C, CH), 129.2 (CH), 126.9 (2C, CH), 125.9 (CH), 121.4 (CH), 119.0 (CH), 97.0 (C), 90.1 (C), 85.5 (CH), 58.3 (CH<sub>3</sub>), 53.3 (CH<sub>2</sub>), 51.5 (CH<sub>2</sub>), 47.6 (CH), 32.5 (CH<sub>2</sub>), 32.0 (CH<sub>2</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>); IR (film) 3022, 2928, 2058, 2027, 1765, 1350, 1215, 1161, 758 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for C<sub>30</sub>H<sub>27</sub>Co<sub>2</sub>NO<sub>11</sub>SNa [M+Na]<sup>+</sup> 749.9866, found 749.9870.

**52g** (53.6 mg, 73.7  $\mu\text{mol}$ )を MeOH (1 mL)に溶解し、室温にて  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (10.0 mg, 72.4  $\mu\text{mol}$ )を加えた。アルゴン雰囲気下、1 時間攪拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させ、酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(hexane : AcOEt = 4 : 1)で精製し、**52g''** (40.0 mg, 58.4  $\mu\text{mol}$ , 79%)を得た。



**52g''**:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.70 (2H, d,  $J$  = 8.0 Hz), 7.34 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz), 7.17 (1H, t,  $J$  = 7.6 Hz), 6.82 (1H, d,  $J$  = 7.6 Hz), 6.78 (1H, t,  $J$  = 2.4 Hz), 6.69 (1H, dd,  $J$  = 8.0, 1.6 Hz), 5.04 (1H, dd,  $J$  = 15.2, 0.8 Hz), 4.90 (1H, s, OH), 4.30 (1H, d,  $J$  = 2.4 Hz), 3.83 (1H, d,  $J$  = 15.6 Hz), 3.61 (1H, d,  $J$  = 14.4 Hz), 3.47 (3H, s), 2.97 (1H, dd,  $J$  = 14.4, 8.8 Hz), 2.75 (1H, m), 2.44 (3H, s), 2.11 (1H, br), 1.79 (2H, q,  $J$  = 7.2 Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.0 (6C, C), 155.8 (C), 143.5 (C), 143.3 (C), 136.0 (C), 129.9 (2C, CH), 129.6 (CH), 126.8 (2C, CH), 120.7 (CH), 115.6 (CH), 112.9 (CH), 95.6 (C), 92.1 (C), 81.6 (CH), 59.2 ( $\text{CH}_3$ ), 53.2 ( $\text{CH}_2$ ), 49.8 ( $\text{CH}_2$ ), 45.4 (CH), 33.1 ( $\text{CH}_2$ ), 32.8 ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3449, 3024, 2930, 2095, 2056, 2027, 1589, 1456, 1346, 1159, 1086, 945, 758  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{Co}_2\text{NO}_{10}\text{SNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  707.9761, found 707.9764.

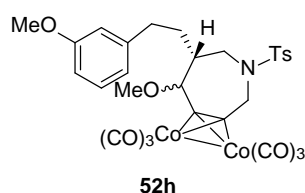
**53g** (0.193 g, 0.265 mmol)を MeOH (3 mL)に溶解し、室温にて  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (36.9 mg, 0.267 mmol)を加えた。アルゴン雰囲気下、1 時間攪拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させ、酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(hexane : AcOEt = 4 : 1)で精製し、**53g''** (0.139 g, 0.202 mmol, 76%)を得た。



**53g''**:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.71 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz), 7.35 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz), 7.16

(1H, t,  $J = 7.6$  Hz), 6.81 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz), 6.74 (1H, br), 6.68 (1H, dd,  $J = 7.6, 2.4$  Hz), 5.11 (1H, dd,  $J = 15.2, 1.2$  Hz), 4.82 (1H, s, OH), 3.96 (1H, d,  $J = 15.2$  Hz), 3.88 (1H, d,  $J = 10.0$  Hz), 3.78 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz), 3.55 (3H, s), 2.77 (1H, m), 2.65 (1H, m), 2.45 (3H, s), 2.32 (1H, dd,  $J = 15.2, 9.2$  Hz), 2.17 (1H, m), 1.95 (1H, br), 1.48 (1H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  198.8 (6C, C), 155.7 (C), 143.7 (2C, C), 135.8 (C), 129.9 (2C, CH), 129.5 (CH), 126.9 (2C, CH), 120.7 (CH), 115.5 (CH), 112.8 (CH), 97.0 (C), 90.0 (C), 85.6 (CH), 58.3 ( $\text{CH}_3$ ), 53.3 ( $\text{CH}_2$ ), 51.6 ( $\text{CH}_2$ ), 47.4 (CH), 32.6 ( $\text{CH}_2$ ), 32.1 ( $\text{CH}_2$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3439, 3021, 2928, 2828, 2095, 2056, 2027, 1589, 1456, 1443, 1348, 1217, 1159, 1115, 1088, 1034, 758  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{Co}_2\text{NO}_{10}\text{SNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  707.9761, found 707.9779.

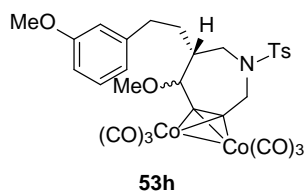
**52g'** (28.8 mg, 42.0  $\mu\text{mol}$ )を MeOH (1 mL)に溶解し、室温にて  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (12.7 mg, 91.9  $\mu\text{mol}$ )、 $\text{CH}_3\text{I}$  (3 mL)を加えた。アルゴン雰囲気下、3 時間攪拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させ、酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(hexane : AcOEt = 4 : 1)で精製し、**52h** (14.4 mg, 20.6  $\mu\text{mol}$ , 49%)と原料 **52g'** (10.0 mg, 14.6  $\mu\text{mol}$ , 35%)を得た。



**52h**:  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.70 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.33 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.22 (1H, t,  $J = 8.0$  Hz), 6.85 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.84 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz), 6.75 (1H, m), 5.04 (1H, d,  $J = 14.8$  Hz), 4.32 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz), 3.83 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz), 3.81 (3H, s), 3.62 (1H, d,  $J = 14.8$  Hz), 3.48 (3H, s), 2.97 (1H, dd,  $J = 14.4, 8.4$ ), 2.78 (2H, m), 2.44 (3H, s), 2.11 (1H, q,  $J = 7.6$  Hz), 1.81 (2H, q,  $J = 7.6$  Hz);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.0 (6C, C), 159.7 (C), 143.4 (C), 143.3 (C), 136.2 (C), 129.8 (2C, CH), 129.4 (CH), 126.8 (2C, CH), 120.8 (CH), 114.1 (CH), 111.5 (CH), 95.6 (C), 92.2 (C), 81.6 (CH), 59.2 ( $\text{CH}_3$ ), 55.1 ( $\text{CH}_3$ ), 53.2 ( $\text{CH}_2$ ), 49.8 ( $\text{CH}_2$ ), 45.7 (CH), 33.5 ( $\text{CH}_2$ ), 33.0 ( $\text{CH}_2$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2933, 2095, 2056, 2023, 1601, 1585, 1350, 1163, 1095, 758  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{Co}_2\text{NO}_{10}\text{SNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  721.9917, found 721.9905.

**53g'** (97.4 mg, 0.142 mmol)を MeOH (3 mL)に溶解し、室温にて  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (39.3 mg, 0.284 mmol)、 $\text{CH}_3\text{I}$  (9 mL)を加えた。アルゴン雰囲気下、3 時間攪拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させ、酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲル

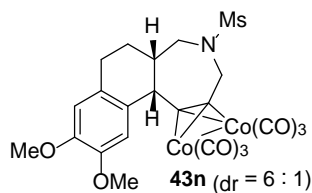
ルカラムクロマトグラフィー(hexane : AcOEt = 4 : 1)で精製し、**53h** (45.5 mg, 65.1  $\mu$ mol, 46%)と原料 **53g** (43.2 mg, 63.0  $\mu$ mol, 44%)を得た。



**53h**:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.71 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz), 7.35 (2H, d,  $J = 7.6$  Hz), 7.21 (1H, t,  $J = 8.0$  Hz), 6.83 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.82 (1H, s), 6.75 (1H, m), 5.12 (1H, dd,  $J = 15.6$ , 1.2 Hz), 3.97 (1H, d,  $J = 15.2$  Hz), 3.88 (1H, d,  $J = 10.4$  Hz), 3.81 (3H, s), 3.79 (1H, d,  $J = 17.2$  Hz), 3.56 (3H, s), 2.80 (1H, m), 2.66 (1H, m), 2.45 (3H, s), 2.33 (1H, dd,  $J = 15.2$ , 9.6 Hz), 2.17 (1H, m), 1.96 (1H, q,  $J = 10.0$  Hz), 1.48 (1H, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  198.8 (6C, C), 159.6 (C), 143.6 (C), 143.5 (C), 135.9 (C), 129.9 (2C, CH), 129.3 (CH), 126.9 (2C, CH), 120.7 (CH), 114.0 (CH), 111.3 (CH), 97.1 (C), 90.1 (C), 85.5 (CH), 58.3 ( $\text{CH}_3$ ), 55.1 ( $\text{CH}_3$ ), 53.3 ( $\text{CH}_2$ ), 51.5 ( $\text{CH}_2$ ), 47.5 (CH), 32.8 ( $\text{CH}_2$ ), 32.2 ( $\text{CH}_2$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2928, 2092, 2027, 2004, 1610, 1587, 1438, 1348, 1269, 1163, 1119, 760  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{Co}_2\text{NO}_{10}\text{SNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  721.9917, found 721.9905.

#### Table 9 (Entry 2)

スルホンアミド **37n** (86.5 mg, 0.132 mmol)を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1.0 mL)に溶解し、氷冷下、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (34.0  $\mu\text{L}$ , 0.270 mmol)を滴下した。アルゴン雰囲気下で 10 分間攪拌した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させ、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ で抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(hexane : AcOEt = 1 : 1)で精製し、三環性化合物 **42-43n** (77.5 mg, 0.125 mmol, 94%)の混合物を得た。

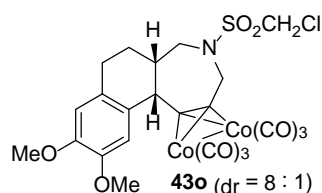


**42n + 43n**: 77.5 mg, 94%;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.27 (1H, s, minor), 6.79 (1H, s, major), 6.63 (1H, s, major), 6.61 (1H, s, minor), 5.21 (1H, dd,  $J = 16.0$ , 1.6 Hz, major), 5.11 (1H, dd,  $J = 15.6$ , 1.2 Hz, minor), 4.30 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, minor), 4.29 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, major), 4.23 (1H, ddd,  $J = 15.2$ , 6.0, 1.6 Hz, major), 4.14 (1H, d,  $J = 5.6$  Hz, major), 4.00 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz, minor), 3.89-3.85 (6H major + 7H minor, m), 3.19 (1H, d,  $J = 14.8$  Hz, major), 2.99 (1H, dd,  $J = 14.4$ , 8.8 Hz, major), 2.92-2.74 (5H major + 5H minor, m), 2.47-2.40 (1H, m,

major), 1.99-1.83 (2H major + 2H minor, m), 1.68 (1H, dq,  $J = 12.8, 4.8$  Hz, minor);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.4-198.7 (6C, C, major + minor), 148.2 (C, major), 147.8 (C, minor), 147.3 (C, major + minor), 130.0 (C, major), 129.1 (C, minor), 128.2 (C, minor), 127.3 (C, major), 111.7 (CH, major), 111.5 (CH, major), 111.3 (CH, minor), 110.7 (CH, minor), 103.7 (C, major), 101.6 (C, minor), 95.2 (C, minor), 87.2 (C, major), 57.5 ( $\text{CH}_2$ , minor), 56.0 ( $\text{CH}_3$ , minor), 55.8 ( $\text{CH}_3$ , major), 55.7 ( $\text{CH}_3$ , minor), 55.6 ( $\text{CH}_3$ , major), 54.3 ( $\text{CH}_2$ , major), 54.1 ( $\text{CH}_2$ , major), 52.4 ( $\text{CH}_2$ , minor), 48.4 ( $\text{CH}_2$ , minor), 46.0 (CH, major), 44.6 (CH, minor), 39.7 (CH, major), 37.6 ( $\text{CH}_3$ , minor), 36.1 ( $\text{CH}_3$ , major), 29.9 ( $\text{CH}_2$ , minor), 29.7 ( $\text{CH}_2$ , minor), 28.4 ( $\text{CH}_2$ , major), 22.1 ( $\text{CH}_2$ , major); IR (film) 3022, 2093, 2054, 2029, 1516, 1346, 1331, 1217, 1155, 754  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{Co}_2\text{NO}_{10}\text{SNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  643.9442, found 643.9429.

**Table 9** (Entry 3)

スルホンアミド **37o** (0.101 g, 0.147 mmol)を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1.0 mL)に溶解し、氷冷下、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (37.0  $\mu\text{L}$ , 0.293 mmol)を滴下した。アルゴン雰囲気下で4時間半撹拌した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させ、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ で抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(hexane : AcOEt = 3 : 1)で精製し、三環性化合物 **42-43o** (87.6 mg, 0.134 mmol, 91%)の混合物を得た。

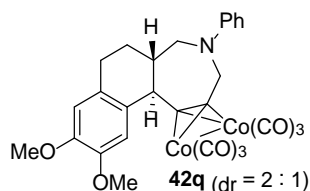


**42o + 43o**: 87.6 mg, 91%;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.27 (1H, s, minor), 6.79 (1H, s, major), 6.63 (1H, s, major), 6.61 (1H, s, minor), 5.29 (1H, dd,  $J = 16.0, 1.6$  Hz, major), 5.18 (1H, dd,  $J = 16.0, 1.6$  Hz, minor), 4.70-4.61 (2H major + 2H minor, m), 4.55 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz, major), 4.53 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz, minor), 4.35 (1H, dd,  $J = 14.8, 4.8$  Hz, major), 4.15 (1H, d,  $J = 5.6$  Hz, major), 4.03 (1H, d,  $J = 15.2$  Hz, minor), 3.91-3.85 (6H major + 7H minor, m), 3.47 (1H, d,  $J = 15.2$  Hz, major), 3.19 (1H, dd,  $J = 15.2, 9.6$  Hz, minor), 2.94-2.76 (2H major + 2H minor, m), 2.46-2.39 (1H, m, major), 2.02-1.94 (1H major + 2H minor, m), 1.90-1.79 (1H, m, major), 1.67 (1H, dq,  $J = 12.8, 4.8$  Hz, minor);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.4-198.5 (6C, C, major + minor), 148.2 (C, major), 147.8 (C, minor), 147.3 (C, major + minor), 130.0 (C, major), 129.0 (C, minor), 128.2 (C, minor), 127.2 (C, major), 111.7 (CH, major), 111.5 (CH, major), 111.3 (CH, minor), 110.7 (CH, minor), 103.6 (C, major), 101.5 (C, minor), 95.0 (C, minor), 86.8 (C, major), 58.5 ( $\text{CH}_2$ , minor), 56.0 ( $\text{CH}_3$ , minor), 55.9 ( $\text{CH}_2$ , major), 55.8 ( $\text{CH}_3$ , major), 55.7 ( $\text{CH}_3$ , minor), 55.6 ( $\text{CH}_3$ , major), 55.0 ( $\text{CH}_2$ , minor), 54.7 ( $\text{CH}_2$ , major), 54.3

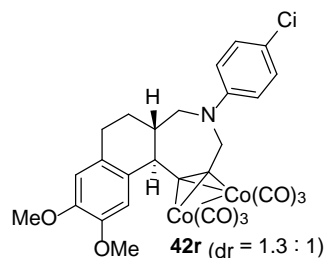
(CH<sub>2</sub>, major), 53.5 (CH<sub>2</sub>, minor), 48.2 (CH, minor), 45.9 (CH, major), 44.9 (CH, minor), 39.7 (CH, major), 29.9 (CH<sub>2</sub>, minor), 29.5 (CH<sub>2</sub>, minor), 28.3 (CH<sub>2</sub>, major), 21.9 (CH<sub>2</sub>, major); IR (film) 3021, 2093, 2054, 2031, 1516, 1356, 1251, 1217, 1159, 756 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>ClCo<sub>2</sub>NO<sub>10</sub>SNa [M+Na]<sup>+</sup> 677.9053, found 677.9061.

**Table 9** (Entry 4-7)

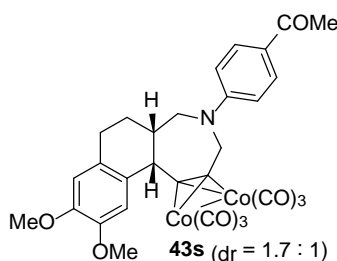
*N*-フェニル置換体 **37** (1 eq.)を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>に溶解し、氷冷下、BF<sub>3</sub>・OEt<sub>2</sub> (2 eq.)を滴下した。アルゴン雰囲気下で 15 分間攪拌した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させ、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>で抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物は塩基性アルミナを充填剤として用いたカラムクロマトグラフィーで精製し、三環性化合物 **42-43** の混合物を得た。



**42q + 43q:** <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.31 (1H, s, major), 7.29-7.20 (2H major + 2H minor, m), 6.96 (2H, d, *J* = 7.6 Hz, minor), 6.87 (1H, s, minor), 6.82 (1H, t, *J* = 7.2 Hz, minor), 6.77 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, major), 6.71 (1H, t, *J* = 7.6 Hz, major), 6.60 (1H, s, minor), 6.59 (1H, s, major), 5.31 (1H, d, *J* = 16.4 Hz, major), 4.96 (1H, d, *J* = 16.4 Hz, minor), 4.57 (1H, d, *J* = 16.4 Hz, minor), 4.41 (1H, d, *J* = 17.2 Hz, major), 4.20 (1H, d, *J* = 6.0 Hz, minor), 4.04-3.93 (2H major + 1H minor, m), 3.89 (3H, s, major), 3.87 (3H, s, minor), 3.86 (3H major + 3H minor, s), 3.57 (1H, d, *J* = 14.8 Hz, minor), 3.24 (1H, dd, *J* = 15.6, 8.8 Hz, major), 2.99-2.81 (2H major + 2H minor, m), 2.57-2.50 (1H, m, minor), 2.03-1.69 (3H major + 2H minor, m); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 200.0-199.0 (6C, C, major + minor), 151.0 (C, minor), 147.9 (C, minor), 147.6 (C, major), 147.2 (2C, C, major + minor), 130.4 (C, minor), 129.9 (C, major), 129.5 (2C, CH, major), 129.3 (2C, CH, minor), 128.2 (C, major), 127.3 (C, minor), 118.5 (CH, minor), 117.3 (CH, major), 115.0 (2C, CH, minor), 112.9 (2C, CH, major), 111.9 (CH, minor), 111.4 (CH, minor), 111.3 (CH, major), 110.7 (CH, major), 104.0 (C, minor), 102.1 (C, major), 97.6 (C, major), 91.5 (C, minor), 60.0 (CH<sub>2</sub>, major), 58.7 (CH<sub>2</sub>, minor), 56.0 (CH<sub>3</sub>, major), 55.8 (CH<sub>3</sub>, minor), 55.7 (CH<sub>3</sub>, major), 55.6 (CH<sub>2</sub>, minor + CH<sub>3</sub>, minor), 53.2 (CH<sub>2</sub>, major), 48.9 (CH, major), 45.8 (CH, minor), 40.0 (CH, minor), 39.7 (CH, major), 30.2 (CH<sub>2</sub>, major), 29.7 (CH<sub>2</sub>, major), 28.4 (CH<sub>2</sub>, minor), 23.0 (CH<sub>2</sub>, minor); IR (film) 3337, 3019, 2936, 2027, 1597, 1508, 1258, 1215, 756 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>Co<sub>2</sub>NO<sub>8</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup> 641.9985, found 641.9957.



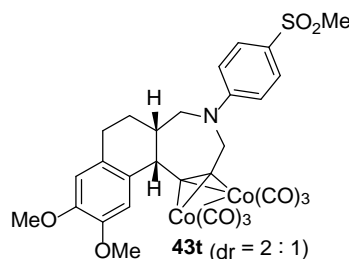
**42r + 43r:**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.29 (1H, s, major), 7.20 (2H, d,  $J = 10.0$  Hz, major), 7.18 (2H, d,  $J = 9.2$  Hz, minor), 6.87 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, minor), 6.86 (1H, s, minor), 6.68 (2H, d,  $J = 9.2$  Hz, major), 6.60 (1H, s, minor), 6.59 (1H, s, major), 5.24 (1H, d,  $J = 16.4$  Hz, major), 4.91 (1H, d,  $J = 16.8$  Hz, minor), 4.55 (1H, d,  $J = 16.8$  Hz, minor), 4.40 (1H, d,  $J = 17.2$  Hz, major), 4.19 (1H, d,  $J = 5.2$  Hz, minor), 4.00-3.92 (2H major + 1H minor, m), 3.88 (3H, s, major), 3.86 (3H major + 6H minor, s), 3.55 (1H, d,  $J = 15.2$  Hz, minor), 3.24 (1H, dd,  $J = 15.6$ , 8.4 Hz, major), 2.98-2.81 (2H major + 2H minor, m), 2.57-2.50 (1H, m, minor), 2.00-1.69 (3H major + 2H minor, m);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.9-199.0 (6C, C, major + minor), 149.4 (C, minor), 148.0 (C, minor), 147.7 (C, minor), 147.3 (2C, C, major), 145.9 (C, major), 130.2 (C, minor), 129.7 (C, major), 129.3 (2C, CH, major), 128.9 (2C, CH, minor), 128.1 (C, major), 127.2 (C, minor), 123.2 (C, minor), 121.9 (C, major), 116.0 (2C, CH, minor), 114.0 (2C, CH, major), 111.9 (CH, minor), 111.4 (CH, minor), 111.3 (CH, major), 110.7 (CH, major), 104.0 (C, minor), 102.0 (C, major), 97.0 (C, major), 91.0 (C, minor), 60.0 ( $\text{CH}_2$ , major), 58.6 ( $\text{CH}_2$ , minor), 56.1 ( $\text{CH}_3$ , major), 55.8 ( $\text{CH}_3$ , minor), 55.73 ( $\text{CH}_3$ , major), 55.70 ( $\text{CH}_2$ , minor), 55.6 ( $\text{CH}_3$ , minor), 53.3 ( $\text{CH}_2$ , major), 48.9 (CH, major), 45.8 (CH, minor), 39.9 (CH, minor), 39.6 (CH, major), 30.1 ( $\text{CH}_2$ , major), 29.7 ( $\text{CH}_2$ , major), 28.3 ( $\text{CH}_2$ , minor), 23.0 ( $\text{CH}_2$ , minor); IR (film) 3019, 2936, 2853, 2089, 2048, 2021, 1514, 1497, 1251, 1225, 756  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{ClCo}_2\text{NO}_8\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  675.9596, found 675.9598.



**42s + 43s:**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.89 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, major), 7.88 (2H, d,  $J = 9.2$  Hz, minor), 7.28 (1H, s, minor), 6.90 (2H, d,  $J = 9.2$  Hz, major), 6.87 (1H, s, major), 6.73 (2H, d,  $J = 9.2$  Hz, minor), 6.60 (1H, s, minor), 6.59 (1H, s, major), 5.42 (1H, d,  $J = 16.8$  Hz, minor), 5.11 (1H, d,  $J = 16.8$  Hz, major), 4.73 (1H, d,  $J = 16.8$  Hz, major), 4.45 (1H, d,  $J = 17.2$  Hz, minor), 4.20 (1H, d,  $J = 5.6$  Hz, major), 4.19 (1H, dd,  $J = 13.6$ , 6.8 Hz, major), 4.04 (1H, d,  $J = 15.2$  Hz, minor), 3.96 (1H, d,  $J = 9.2$  Hz, minor), 3.88 (3H, s, minor), 3.86 (3H major + 3H minor, m), 3.85 (3H, s, major), 3.65 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, major), 3.29 (1H, dd,  $J = 15.6$ , 8.0 Hz,



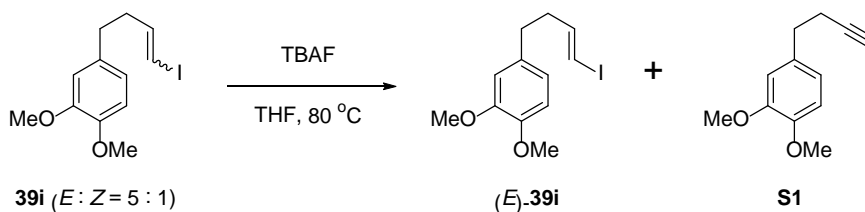
minor), 3.00-2.76 (2H major + 2H minor, m), 2.67-2.59 (1H, m, major), 2.52 (3H, s, major), 2.50 (3H, s, minor), 2.05-2.02 (1H, m, minor), 1.92-1.76 (2H major + 2H minor, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.7-199.0 (6C, C, major + minor), 196.2 (C, major + minor), 152.9 (C, major), 150.4 (C, minor), 148.1 (C, major), 147.8 (C, minor), 147.3 (C, major + minor), 131.0 (2C, CH, minor), 130.6 (2C, CH, major), 129.9 (C, major), 129.5 (C, minor), 128.1 (C, minor), 127.2 (C, major), 126.7 (C, minor), 126.4 (C, minor), 112.0 (3C, CH, major), 111.4 (CH, major + minor), 111.2 (2C, CH, minor), 110.7 (CH, minor), 103.8 (C, major), 101.8 (C, minor), 96.1 (C, minor), 89.9 (C, major), 59.3 ( $\text{CH}_2$ , minor), 56.1 ( $\text{CH}_3$ , minor), 55.84 ( $\text{CH}_3$ , major), 55.80 ( $\text{CH}_3$ , minor), 55.7 ( $\text{CH}_3$ , major), 55.6 ( $\text{CH}_2$ , major), 54.5 ( $\text{CH}_2$ , major), 52.9 ( $\text{CH}_2$ , minor), 49.0 (CH, minor), 45.6 (CH, major), 40.0 (CH, minor), 39.6 (CH, major), 30.1 ( $\text{CH}_2$ , minor), 29.7 ( $\text{CH}_2$ , minor), 28.1 ( $\text{CH}_2$ , major), 26.0 ( $\text{CH}_3$ , major), 25.9 ( $\text{CH}_3$ , minor), 22.9 ( $\text{CH}_2$ , major); IR (film) 3016, 2091, 2052, 2027, 1595, 1516, 1219, 1194, 756  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{Co}_2\text{NO}_9\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  684.0100, found 684.0070.



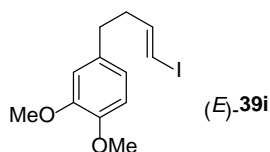
**42t + 43t:**  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.77 (2H, d,  $J$  = 9.2 Hz, major), 7.76 (2H, d,  $J$  = 9.2 Hz, minor), 7.27 (1H, s, minor), 6.97 (2H, d,  $J$  = 9.2 Hz, major), 6.87 (1H, s, major), 6.80 (2H, d,  $J$  = 9.2 Hz, minor), 6.60 (1H, s, minor), 6.59 (1H, s, major), 5.41 (1H, d,  $J$  = 16.8 Hz, minor), 5.09 (1H, d,  $J$  = 16.8 Hz, major), 4.74 (1H, d,  $J$  = 17.6 Hz, major), 4.47 (1H, d,  $J$  = 16.8 Hz, minor), 4.21 (1H, d,  $J$  = 6.0 Hz, major), 4.17 (1H, dd,  $J$  = 16.0, 6.8 Hz, major), 4.02 (1H, d,  $J$  = 15.6 Hz, minor), 3.97 (1H, d,  $J$  = 9.2 Hz, minor), 3.88 (3H, s, minor), 3.87 (3H major + 3H minor, s), 3.86 (3H, s, major), 3.67 (1H, d,  $J$  = 15.2 Hz, major), 3.32 (1H, dd,  $J$  = 15.6, 8.4 Hz, minor), 3.02 (3H, s, major), 2.97 (3H, s, minor), 2.94-2.80 (2H major + 2H minor, m), 2.68-2.61 (1H, m, major), 2.05-2.02 (1H, m, minor), 1.92-1.76 (2H major + 2H minor, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.6-198.9 (6C, C, major + minor), 153.1 (C, major), 150.6 (C, minor), 148.1 (C, major), 147.8 (C, minor), 147.3 (C, major + minor), 129.7 (C, major), 129.6 (2C, CH, minor), 129.3 (C, minor), 129.2 (2C, CH, major), 128.0 (C, minor), 127.5 (C, major), 127.1 (C, minor), 127.0 (C, major), 112.4 (2C, CH, major), 111.9 (CH, major), 111.7 (2C, CH, minor), 111.3 (CH, major + minor), 110.6 (CH, minor), 103.6 (C, major), 101.7 (C, minor), 95.5 (C, minor), 89.3 (C, major), 59.3 ( $\text{CH}_2$ , minor), 56.1 ( $\text{CH}_3$ , minor), 55.8 ( $\text{CH}_3$ , major), 55.7 ( $\text{CH}_3$ , minor), 55.6 ( $\text{CH}_3$ , major +  $\text{CH}_2$ , major), 54.5 ( $\text{CH}_2$ , major), 52.9 ( $\text{CH}_2$ , minor), 48.9 (CH, minor), 45.6 (CH, major), 44.9 ( $\text{CH}_3$ , major + minor), 39.8 (CH, minor), 39.5 (CH, major), 30.1 ( $\text{CH}_2$ , minor), 29.6 ( $\text{CH}_2$ , minor), 28.0 ( $\text{CH}_2$ , major), 22.8 ( $\text{CH}_2$ , major); IR (film) 3021, 2091,

2052, 2027, 1593, 1508, 1217, 1142, 756  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (FAB, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{Co}_2\text{NO}_{10}\text{S}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  697.9953, found 697.9915.

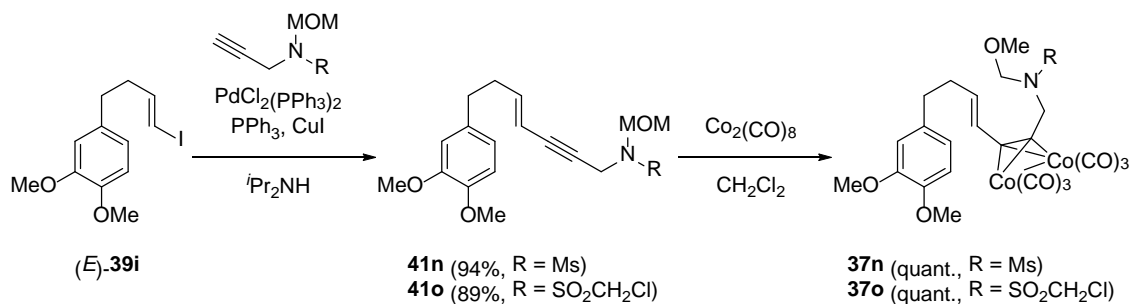
基質 **37n-t** の合成法を以下に示す。

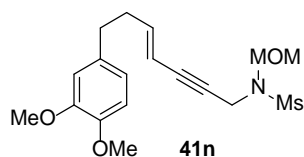


*E/Z* 混合物 **39i** (1.16 g, 3.63 mmol) を THF (4 mL) に溶解し、室温にて TBAF (1.0 M in THF, 4.0 mL, 4.0 mmol) を加えた。アルゴン雰囲気下、80 °C で 3 時間攪拌した後、室温に達するまで放冷し、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させ、酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(hexane : AcOEt = 9 : 1)で精製し、(*E*)-**39i** (0.855 g, 2.69 mmol)、アルキン **S1** (85.2 mg, 0.448 mmol) を得た。

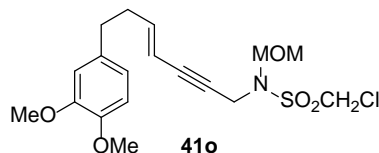


$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.80 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz), 6.70 (1H, dd,  $J = 8.4, 2.0$  Hz), 6.67 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz), 6.55 (1H, dt,  $J = 14.0, 7.6$  Hz), 6.01 (1H, dt,  $J = 14.4, 1.6$  Hz), 3.88 (3H, s), 3.86 (3H, s), 2.66 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.35 (2H, dq,  $J = 7.6, 1.6$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  148.7 (C), 147.2 (C), 145.4 (CH), 133.3 (C), 120.1 (CH), 111.6 (CH), 111.1 (CH), 75.2 (CH), 55.8 ( $\text{CH}_3$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 37.8 ( $\text{CH}_2$ ), 34.2 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 2933, 1516, 1261, 1236, 1157, 1144, 1030,  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{I}$  318.0117, found 318.0123.

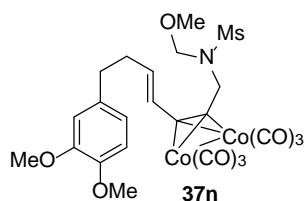




**41n**: 0.104 g, 94%;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.80 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.72-6.68 (2H, m), 6.18 (1H, dt,  $J = 16.0, 7.2$  Hz), 5.48 (1H, dt,  $J = 16.0, 1.6$  Hz), 4.73 (2H, s), 4.24 (2H, d,  $J = 1.6$  Hz), 3.87 (3H, s), 3.86 (3H, s), 3.36 (3H, s), 2.99 (3H, s), 2.66 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.42 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  148.6 (C), 147.1 (C), 144.9 (CH), 133.4 (C), 120.0 (CH), 111.5 (CH), 111.0 (CH), 109.0 (CH), 83.9 (C), 81.1 (C), 78.7 ( $\text{CH}_2$ ), 55.8 ( $\text{CH}_3$ ), 55.7 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 40.7 ( $\text{CH}_3$ ), 36.1 ( $\text{CH}_2$ ), 34.8 ( $\text{CH}_2$ ), 34.3 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3021, 2936, 1516, 1344, 1261, 1155, 1074, 754  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_5\text{S}$  367.1453, found 367.1483.

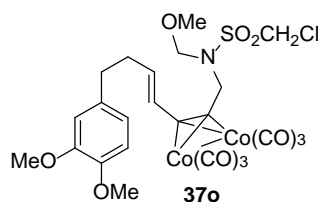


**41o**: 0.123 g, 89%;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.80 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz), 6.72-6.68 (2H, m), 6.20 (1H, dt,  $J = 16.0, 7.2$  Hz), 5.48 (1H, dt,  $J = 16.0, 2.0$  Hz), 4.85 (2H, s), 4.64 (2H, s), 4.28 (2H, d,  $J = 2.0$  Hz), 3.87 (3H, s), 3.86 (3H, s), 3.36 (3H, s), 2.66 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.42 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  148.7 (C), 147.2 (C), 145.3 (CH), 133.4 (C), 120.1 (CH), 111.6 (CH), 111.1 (CH), 108.9 (CH), 84.1 (C), 80.2 (C), 79.6 ( $\text{CH}_2$ ), 56.2 ( $\text{CH}_2$ ), 55.8 ( $\text{CH}_3$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 55.6 ( $\text{CH}_3$ ), 35.9 ( $\text{CH}_2$ ), 34.9 ( $\text{CH}_2$ ), 34.4 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3018, 2938, 1516, 1359, 1175, 1070, 758  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_5\text{SCl}$  401.1064, found 401.1060.

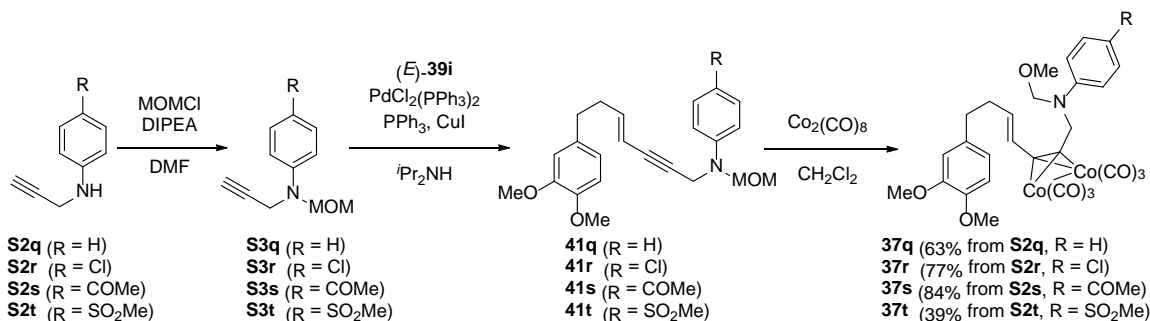


**37n**: 0.184 g, quant.;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.78 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz), 6.71 (1H, s), 6.69 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz), 6.49 (1H, d,  $J = 15.2$  Hz), 6.09 (1H, dt,  $J = 15.2, 7.2$  Hz), 4.69 (2H, s), 4.65 (2H, s), 3.87 (3H, s), 3.85 (3H, s), 3.34 (3H, s), 3.01 (3H, s), 2.72 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.48 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.0 (6C, C), 148.8 (C), 147.2 (C), 138.0 (CH), 133.7 (C), 126.1 (CH), 120.3 (CH), 111.6 (CH), 111.1 (CH), 92.5 (C), 91.2 (C), 79.0 ( $\text{CH}_2$ ), 55.9 ( $\text{CH}_3$ ), 55.8 ( $\text{CH}_3$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 48.5 ( $\text{CH}_2$ ), 40.9 ( $\text{CH}_3$ ), 35.0 ( $\text{CH}_2$ ), 34.9 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film)

3021, 2938, 2093, 2058, 2048, 2012, 1516, 1344, 1155, 1080, 758 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>Co<sub>2</sub>NO<sub>11</sub>SNa [M+Na]<sup>+</sup> 675.9705, found 675.9733.



**37o**: 0.208 g, quant.; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6.78 (1H, d, *J* = 8.4 Hz), 6.71 (1H, s), 6.71 (1H, d, *J* = 8.4 Hz), 6.49 (1H, d, *J* = 15.2 Hz), 6.09 (1H, dt, *J* = 15.2, 6.8 Hz), 4.86 (2H, s), 4.73 (2H, s), 4.64 (2H, s), 3.87 (3H, s), 3.85 (3H, s), 3.39 (3H, s), 2.72 (2H, t, *J* = 7.6 Hz), 2.49 (2H, q, *J* = 7.6 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 198.9 (6C, C), 148.8 (C), 147.3 (C), 138.1 (CH), 133.7 (C), 126.0 (CH), 120.3 (CH), 111.6 (CH), 111.2 (CH), 92.2 (C), 91.2 (C), 79.4 (CH<sub>2</sub>), 57.6 (CH<sub>2</sub>), 56.3 (CH<sub>3</sub>), 55.8 (CH<sub>3</sub>), 55.7 (CH<sub>3</sub>), 51.2 (CH<sub>2</sub>), 35.0 (CH<sub>2</sub>), 34.9 (CH<sub>2</sub>); IR (film) 3021, 2938, 2839, 2093, 2054, 2025, 1516, 1362, 1261, 1217, 1163, 1140, 1082, 756 cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>ClCo<sub>2</sub>NO<sub>11</sub>SNa [M+Na]<sup>+</sup> 709.9311, found 709.9343.

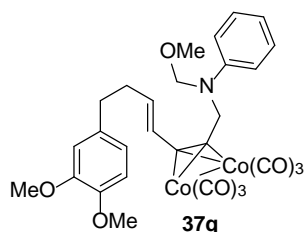


プロパルギルアミン **S2** (1 eq.)を DMF に溶解し、氷冷下、DIPEA (20 eq.)、MOMCl (10 eq.)を加えた。アルゴン雰囲気下、14 時間撹拌した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させ、Et<sub>2</sub>O で抽出した。有機層を H<sub>2</sub>O で二回、brine で一回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を留去した。生成物 **S3** が極めて不安定なため精製を行わず次の工程へ進んだ。

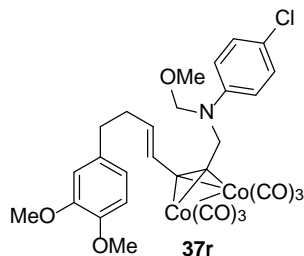
ヨードアルケン (*E*)-**39i** (1.1 eq.)を *i*Pr<sub>2</sub>NH に溶解し、PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>) (0.1 eq.)、PPh<sub>3</sub> (0.2 eq.)、**S2** (*i*Pr<sub>2</sub>NH 溶液)、CuI (0.2 eq.)を加えた。アルゴン雰囲気下、2.5 時間撹拌した後、Hexane を加えてセライトろ過を行った。ろ液の溶媒を留去し、エンイン **41** の粗生成物を得た。

エンイン **41** を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>に溶解し、Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (1.2 eq.)を加えた。アルゴン雰囲気

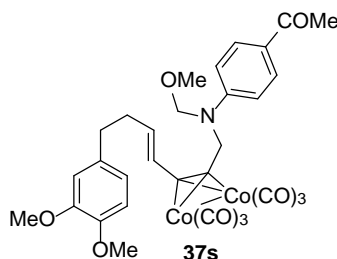
下、6時間攪拌した後、溶媒を留去した。得られた粗生成物を塩基性アルミナカラムクロマトグラフィーで精製し、アセチレンコバルト錯体 **37** を得た(シリカゲルでは精製出来ない)。



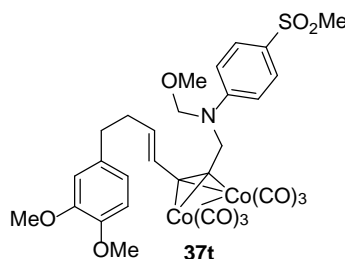
**37q**:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.26-7.22 (2H, m), 6.91 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 6.83 (1H, t,  $J = 8.0$  Hz), 6.77 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz), 6.70-6.68 (2H, m), 6.28 (1H, d,  $J = 15.2$  Hz), 5.97 (1H, dt,  $J = 15.2, 7.2$  Hz), 4.88 (2H, s), 4.77 (2H, s), 3.86 (3H, s), 3.85 (3H, s), 3.33 (3H, s), 2.64 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.38 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.4 (6C, C), 148.8 (C), 147.2 (C), 146.3 (C), 137.4 (CH), 133.8 (C), 129.1 (2C, CH), 126.3 (CH), 120.2 (CH), 119.0 (CH), 114.3 (2C, CH), 111.6 (CH), 111.1 (CH), 95.3 (C), 92.2 (C), 83.6 ( $\text{CH}_2$ ), 55.8 ( $\text{CH}_3$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 54.7 ( $\text{CH}_3$ ), 53.4 ( $\text{CH}_2$ ), 34.9 (2C,  $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3015, 2936, 2835, 2087, 2048, 2018, 1601, 1516, 1504, 1261, 1238, 1066, 1030, 754  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{Co}_2\text{NO}_9\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  674.0247, found 674.0240.



**37r**:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.18 (2H, d,  $J = 9.2$  Hz), 6.82 (2H, d,  $J = 9.2$  Hz), 6.78 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz), 6.70-6.68 (2H, m), 6.25 (1H, d,  $J = 14.8$  Hz), 5.96 (1H, dt,  $J = 15.2, 6.8$  Hz), 4.84 (2H, s), 4.72 (2H, s), 3.87 (3H, s), 3.85 (3H, s), 3.32 (3H, s), 2.65 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.40 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.3 (6C, C), 148.8 (C), 147.2 (C), 144.9 (C), 137.5 (CH), 133.8 (C), 128.9 (2C, CH), 126.1 (CH), 123.9 (C), 120.2 (CH), 115.6 (2C, CH), 111.6 (CH), 111.1 (CH), 94.7 (C), 92.2 (C), 83.8 ( $\text{CH}_2$ ), 55.8 ( $\text{CH}_3$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 54.7 ( $\text{CH}_3$ ), 53.7 ( $\text{CH}_2$ ), 34.9 (2C,  $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3014, 2934, 2835, 2089, 2050, 2019, 1516, 1499, 1261, 1238, 1066, 758  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{ClCo}_2\text{NO}_9\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  707.9858, found 707.9832.



**37s:**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.88 (2H, d,  $J = 9.2$  Hz), 6.90 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz), 6.78 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz), 6.72-6.65 (2H, m), 6.33 (1H, d,  $J = 14.8$  Hz), 5.99 (1H, dt,  $J = 15.2, 7.2$  Hz), 4.91 (2H, s), 4.80 (2H, s), 3.86 (3H, s), 3.85 (3H, s), 3.35 (3H, s), 2.65 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.52 (3H, s), 2.41 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.1 (6C, C), 196.4 (C), 150.1 (C), 148.8 (C), 147.2 (C), 137.8 (CH), 133.7 (C), 130.3 (2C, CH), 128.1 (C), 126.0 (CH), 120.3 (CH), 112.8 (2C, CH), 111.6 (CH), 111.2 (CH), 93.7 (C), 92.1 (C), 83.0 ( $\text{CH}_2$ ), 55.8 ( $\text{CH}_3$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 54.9 ( $\text{CH}_3$ ), 53.3 ( $\text{CH}_2$ ), 34.9 (2C,  $\text{CH}_2$ ), 26.0 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3017, 2091, 2052, 2019, 1599, 1516, 1279, 1240, 1192, 756  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{Co}_2\text{NO}_{10}\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  716.0348, found 716.0339.

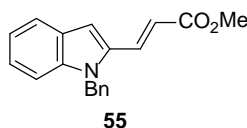


**37t:**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.78 (2H, d,  $J = 9.2$  Hz), 6.97 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz), 6.78 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz), 6.70 (1H, s), 6.69 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.32 (1H, d,  $J = 14.4$  Hz), 5.99 (1H, dt,  $J = 15.2, 7.2$  Hz), 4.91 (2H, s), 4.80 (2H, s), 3.87 (3H, s), 3.85 (3H, s), 3.36 (3H, s), 2.99 (3H, s), 2.67 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.43 (2H, q,  $J = 7.2$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.1 (6C, C), 150.4 (C), 148.8 (C), 147.3 (C), 138.0 (CH), 133.6 (C), 129.5 (C), 129.0 (2C, CH), 125.9 (CH), 120.3 (CH), 113.4 (2C, CH), 111.7 (CH), 111.2 (CH), 93.1 (C), 92.1 (C), 83.1 ( $\text{CH}_2$ ), 55.9 ( $\text{CH}_3$ ), 55.8 ( $\text{CH}_3$ ), 55.0 ( $\text{CH}_3$ ), 53.5 ( $\text{CH}_2$ ), 44.9 ( $\text{CH}_3$ ), 34.9 (2C,  $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3021, 2936, 2091, 2052, 2023, 1595, 1306, 1217, 1144, 756  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{Co}_2\text{NO}_{11}\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  752.0018, found 752.1148.

## Scheme 66

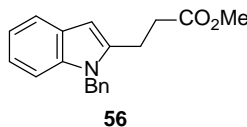
インドールアルデヒド **54** (0.122 g, 0.519 mmol)を THF (5 mL)に溶解し、(carbomethoxymethylene) triphenyl phosphorane (0.348 g, 1.04 mmol)を加えた。アルゴン雰囲気下で 14 時間攪拌後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲ

ルカラムクロマトグラフィー (hexane : AcOEt = 9 : 1)で精製し、不飽和エステル **55** (0.130 g, 0.446 mmol, 86%)を得た。



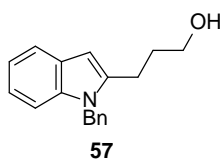
**55**: mp 126.3-126.6 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.73 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz), 7.65 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.32-7.18 (5H, m), 7.13 (1H, dt,  $J = 8.0, 1.2$  Hz), 7.05 (1H, s), 7.01 (2H, d,  $J = 6.8$  Hz), 6.46 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz), 5.47 (2H, s), 3.77 (3H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  167.1 (C), 138.7 (C), 137.1 (C), 134.6 (C), 132.6 (CH), 128.8 (2C, CH), 127.6 (C), 127.5 (CH), 125.8 (2C, CH), 123.8 (CH), 121.4 (CH), 120.7 (CH), 118.0 (CH), 109.9 (CH), 104.2 (CH), 51.6 ( $\text{CH}_3$ ), 46.6 ( $\text{CH}_2$ ); IR (KBr) 2943, 1705, 1623, 1310, 1173  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2$  291.1259, found 291.1235.

不飽和エステル **55** (33.0 mg, 0.113mmol)を MeOH (3 mL)に溶解し、10% Palladium/ Charcol を加えた。水素雰囲気化で 2 時間攪拌した後、自然ろ過を行い、ろ液から溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : AcOEt = 4 : 1)で精製し、エステル **56** (31.4 mg, 0.107 mmol, 95%)を得た。



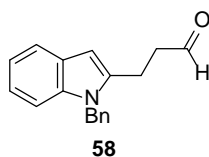
**56**: mp 81.2-82.1 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.57 (1H, dd,  $J = 6.8, 1.6$  Hz), 7.28-7.18 (4H, m), 7.10 (2H, dq,  $J = 6.8, 1.6$  Hz), 6.96 (2H, d,  $J = 6.8$  Hz), 6.33 (1H, s), 5.35 (2H, s), 3.67 (3H, s), 3.02 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz), 2.73 (2H, t,  $J = 7.2$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  172.9 (C), 139.1 (C), 137.6 (C), 137.2 (C), 128.7 (2C, CH), 127.9 (C), 127.2 (CH), 125.8 (2C, CH), 121.2 (CH), 120.0 (CH), 119.6 (CH), 109.3 (CH), 99.3 (CH), 51.7 ( $\text{CH}_3$ ), 46.3 ( $\text{CH}_2$ ), 32.6 ( $\text{CH}_2$ ), 21.9 ( $\text{CH}_2$ ); IR (KBr) 2941, 1732, 1342, 1194, 1173  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2$  293.1416, found 293.1412.

エステル **56** (1.96 g, 6.66 mmol)を THF (50 mL)に溶解し、氷冷下、 $\text{LiAlH}_4$  (0.263 g, 6.93 mmol)を加えた。アルゴン雰囲気化、40 分間攪拌した後、 $\text{H}_2\text{O}$  を加えて反応を停止させた。ここに 3M-NaOH 水溶液、Hexane を適量加えた後、セライトろ過を行った。ろ液から溶媒を留去し、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : AcOEt = 3 : 2)で精製し、アルコール **57** (1.58 g, 5.95 mmol, 89%)を得た。



**57**:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.58 (1H, m), 7.28-7.18 (4H, m), 7.09 (2H, m), 6.96 (2H, m), 6.37 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz), 5.35 (2H, s), 3.71 (2H, q,  $J = 4.4$  Hz), 2.79 (2H, t,  $J = 8.0$  Hz), 1.95 (2H, quint,  $J = 6.4$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  140.4 (C), 137.8 (C), 137.1 (C), 128.7 (2C, CH), 128.0 (C), 127.2 (CH), 125.8 (2C, CH), 120.9 (CH), 119.8 (CH), 119.5 (CH), 109.2 (CH), 99.4 (CH), 62.0 ( $\text{CH}_2$ ), 46.2 ( $\text{CH}_2$ ), 31.2 ( $\text{CH}_2$ ), 22.9 ( $\text{CH}_2$ ); IR (film) 3374, 3007, 2943, 1464, 1454, 1410, 1354, 1314, 1217, 1055, 750  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}$  265.1467, found 265.1443.

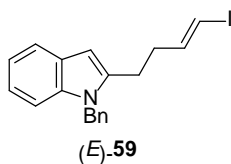
アルコール **57** (1.45 g, 5.45 mmol)を DMSO (50 mL)に溶解し、IBX (3.06 g, 10.9 mmol)を加えた。アルゴン雰囲気下、一時間攪拌した後、氷冷下で飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させ、セライトろ過を行った。ろ液を酢酸エチルで抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : AcOEt = 4 : 1)で精製し、アルデヒド **58** (1.14 g, 4.33 mmol, 79%)を得た。



**58**: mp 81.0-81.5  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.80 (1H, s), 7.58 (1H, dd,  $J = 6.8, 1.6$  Hz), 7.30-7.20 (4H, m), 7.11 (2H, dq,  $J = 8.0, 2.0$  Hz), 6.96 (2H, dd,  $J = 6.4, 1.6$  Hz), 6.32 (1H, d,  $J = 0.8$  Hz), 5.36 (2H, s), 3.02 (2H, t,  $J = 6.8$  Hz), 2.84 (2H, t,  $J = 6.8$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  200.6 (CH), 138.8 (C), 137.4 (C), 137.2 (C), 128.6 (2C, CH), 127.7 (C), 127.2 (CH), 125.7 (2C, CH), 121.1 (CH), 119.8 (CH), 119.5 (CH), 109.1 (CH), 99.4 (CH), 46.1 ( $\text{CH}_2$ ), 41.7 ( $\text{CH}_2$ ), 18.9 ( $\text{CH}_2$ ); IR (KBr) 2833, 1716, 1466, 735  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}$  263.1310, found 263.1300.

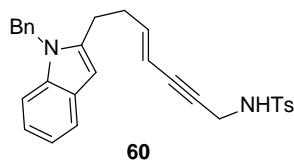
アルデヒド **58** (0.975 g, 3.70 mmol)を THF (40 mL)に溶解し、氷冷下、 $\text{CHI}_3$  (1.62 g, 4.11 mmol)、 $\text{CrCl}_2$  (2.94 g, 22.9 mmol)を加えた。アルゴン雰囲気下、室温で 19.5 時間攪拌した後、 $\text{H}_2\text{O}$ を加えて反応を停止させ、 $\text{Et}_2\text{O}$ でセライトろ過を行った。ろ液を  $\text{H}_2\text{O}$ で洗浄した後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane : AcOEt = 9 : 1)で精製し、ヨードアルケン **59**の *E/Z*混合物 (0.852 g, 2.20 mmol, 59%, *E/Z* = 4 / 1)を得た。これを再結晶により精製し、*E*体の **59**を単離した。





(E)-59: mp: 149.0-149.4 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.58 (1H, dd,  $J = 6.0, 1.6$  Hz), 7.30-7.18 (4H, m), 7.11 (2H, m), 6.94 (2H, d,  $J = 6.8$  Hz), 6.56 (1H, dt,  $J = 14.8, 6.8$  Hz), 6.35 (1H, d,  $J = 0.8$  Hz), 6.04 (1H, dt,  $J = 14.0, 2.0$  Hz), 5.32 (2H, s), 2.77 (2H, t,  $J = 6.8$  Hz), 2.43 (2H, dq,  $J = 7.2, 1.6$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  144.8 (CH), 139.3 (C), 137.6 (C), 137.1 (C), 128.7 (2C, CH), 127.9 (C), 127.3 (CH), 125.8 (2C, CH), 121.1 (CH), 119.9 (CH), 119.6 (CH), 109.2 (CH), 99.7 (CH), 75.9 (CH), 46.3 ( $\text{CH}_2$ ), 34.6 ( $\text{CH}_2$ ), 25.5 ( $\text{CH}_2$ ); IR (KBr) 3026, 1464, 1452, 945, 746  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NI}$  387.0484, found 387.0487.

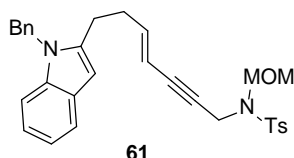
ヨードアルケン(E)-59 (340.0 mg, 0.878 mmol)を $i\text{Pr}_2\text{NH}$  (10 mL)に溶解し、室温にて $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (30.6 mg, 43.6  $\mu\text{mol}$ )、 $\text{PPh}_3$  (25.0 mg, 95.3  $\mu\text{mol}$ )、プロパルギルトシルアミド (237.2 mg, 1.14 mmol)、 $\text{CuI}$  (19.9 mg, 104.5  $\mu\text{mol}$ )を加えた後、アルゴン雰囲気下、2.5時間攪拌した。反応混合物をHexaneで希釈した後、 $\text{Et}_2\text{O}$ でセライトろ過を行い、ろ液から溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(hexane :  $\text{AcOEt} = 3 : 2$ )により精製し、カップリング体60 (386.0 mg, 0.824 mmol, 94%)を得た。



60:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.75 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 7.58 (1H, dd,  $J = 6.0, 2.0$  Hz), 7.28-7.18 (6H, m), 7.11 (2H, m), 6.93 (2H, dd,  $J = 8.4, 1.2$  Hz), 6.32 (1H, s), 5.94 (1H, dt,  $J = 16.0, 6.8$  Hz), 5.30 (2H, s), 5.26 (1H, dt,  $J = 16.0, 2.0$  Hz), 4.53 (1H, t,  $J = 6.0$  Hz), 3.90 (2H, dd,  $J = 5.6, 2.0$  Hz), 2.71 (2H, t,  $J = 7.6$  Hz), 2.44 (2H, q,  $J = 6.8$  Hz), 2.35 (3H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  143.8 (CH), 143.5 (C), 139.4 (C), 137.6 (C), 137.2 (C), 136.6 (C), 129.6 (2C, CH), 128.7 (2C, CH), 127.9 (C), 127.4 (2C, CH), 127.3 (CH), 125.8 (2C, CH), 121.1 (CH), 119.9 (CH), 119.6 (CH), 109.6 (CH), 109.2 (CH), 99.7 (CH), 83.1 (C), 82.2 (C), 46.3 ( $\text{CH}_2$ ), 33.7 ( $\text{CH}_2$ ), 31.5 ( $\text{CH}_2$ ), 25.8 ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3285, 3028, 1599, 1545, 1464, 1454, 1408, 1330, 1217, 1161, 1094, 814, 750  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (EI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  468.1872, found 468.1890.

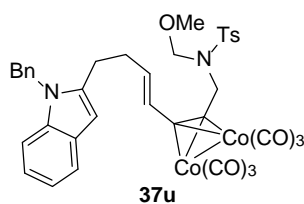
エンイン60 (386.0 mg, 0.824 mmol)をTHF (10 mL)に溶解し、氷冷下、 $\text{NaH}$  (45.0 mg, 0.938 mmol)、 $\text{MOMCl}$  (75.0  $\mu\text{L}$ , 0.988 mmol)を加えた。アルゴン雰囲気下、室

温で一時間攪拌した後、H<sub>2</sub>Oを加えて反応を停止させ、酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(hexane : AcOEt = 4 : 1)で精製し、メトキシメチル体 **61** (343.8 mg, 0.671 mmol, 81%)を得た。



**61**: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.70 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.58 (1H, m), 7.28-7.18 (6H, m), 7.11 (2H, m), 6.93 (2H, dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz), 6.33 (1H, s), 5.93 (1H, dt, *J* = 16.0, 6.8 Hz), 5.30 (2H, s), 5.26 (1H, dt, *J* = 16.0, 2.0 Hz), 4.74 (2H, s), 4.18 (2H, d, *J* = 1.6 Hz), 3.34 (3H, s), 2.71 (2H, t, *J* = 7.6 Hz), 2.43 (2H, q, *J* = 7.2 Hz), 2.32 (3H, s); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 143.6 (CH), 143.3 (C), 139.4 (C), 137.6 (C), 137.2 (C), 137.0 (C), 129.4 (2C, CH), 128.7 (2C, CH), 127.9 (C), 127.4 (2C, CH), 127.3 (CH), 125.8 (2C, CH), 121.1 (CH), 119.9 (CH), 119.6 (CH), 109.7 (CH), 109.2 (CH), 99.7 (CH), 83.4 (C), 81.2 (C), 78.4 (CH<sub>2</sub>), 55.7 (CH<sub>3</sub>), 46.3 (CH<sub>2</sub>), 35.6 (CH<sub>2</sub>), 31.5 (CH<sub>2</sub>), 25.8 (CH<sub>2</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>); IR (film) 3028, 2932, 1599, 1545, 1464, 1454, 1350, 1169, 1072, 903, 754 cm<sup>-1</sup>; HRMS (EI, double-focusing) calcd for C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S 512.2134, found 512.2109.

メトキシメチル体 **61** (304.6 mg, 0.594 mmol) を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6 mL)に溶解し、Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (264.1 mg, 0.734 mmol)を加えた。アルゴン雰囲気下、三時間攪拌した後、溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(hexane : AcOEt = 4 : 1)で精製し、アセチレンコバルト錯体 **37u** (438.3 mg, 0.549 mmol, 92%)を得た。

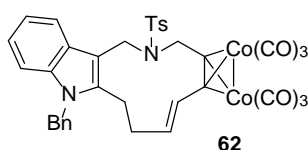


**37u**: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.77 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.56 (1H, dd, *J* = 6.8, 1.6 Hz), 7.32-7.16 (6H, m), 7.09 (2H, quint, *J* = 5.6 Hz), 6.96 (2H, d, *J* = 7.2 Hz), 6.49 (1H, d, *J* = 15.2), 6.34 (1H, s), 6.08 (1H, dt, *J* = 15.2, 6.8 Hz), 5.34 (2H, s), 4.73 (2H, s), 4.52 (2H, s), 3.15 (3H, s), 2.83 (2H, t, *J* = 7.6 Hz), 2.52 (2H, q, *J* = 7.2 Hz), 2.42 (3H, s); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 199.0 (6C, C), 143.6 (C), 139.6 (C), 137.8 (C), 137.1 (2C, C + 1C, CH), 129.5 (2C, CH), 128.7 (2C, CH), 128.0 (C), 127.5 (2C, CH), 127.3 (CH), 126.7 (CH), 125.9 (2C, CH), 121.0 (CH), 119.9 (CH), 119.5 (CH), 109.2 (CH), 100.1 (CH), 92.2 (C), 91.1 (C), 78.6 (CH<sub>2</sub>), 55.9 (CH<sub>3</sub>), 48.0 (CH<sub>2</sub>), 46.4 (CH<sub>2</sub>), 31.8 (CH<sub>2</sub>), 26.1 (CH<sub>2</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>); IR (film) 3028, 2930,

2056, 2050, 2019, 1463, 1454, 1350, 1163, 1077, 758  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_9\text{SNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  821.0390, found 821.0374.

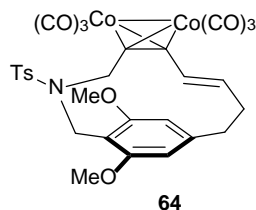
#### Scheme 67

スルホンアミド **37u** (26.6 mg, 33.3  $\mu\text{mol}$ )を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (80 mL)に溶解し、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (2.5  $\mu\text{L}$ , 0.017 mmol)を滴下した。アルゴン雰囲気下で 30 分間撹拌した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させ、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ で抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(hexane : AcOEt = 4 : 1)で精製し、オルトシクロファン **62** (17.5 mg, 22.8  $\mu\text{mol}$ , 69%)を得た。



**62**:  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.91 (2H, d,  $J$  = 8.8 Hz), 7.41 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz), 7.25-7.20 (3H, m), 7.13 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz), 7.02 (1H, dt,  $J$  = 8.4, 1.2 Hz), 6.92-6.83 (4H, m), 5.98 (1H, dt,  $J$  = 15.6, 7.2 Hz), 5.84 (1H, d,  $J$  = 15.2 Hz), 5.37 (2H, s), 5.00 (1H, d,  $J$  = 16.0 Hz), 4.66 (1H, d,  $J$  = 14.8 Hz), 4.50 (1H, d,  $J$  = 14.8 Hz), 4.20 (1H, d,  $J$  = 16.0 Hz), 2.95-2.80 (2H, m), 2.55-2.41 (1H, m), 2.48 (3H, s), 2.10-1.95 (1H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.0 (6C, C), 143.5 (C), 137.3 (C), 136.9 (C), 136.6 (C), 136.5 (C), 132.7 (CH), 129.8 (2C, CH), 128.8 (CH), 128.7 (2C, CH), 127.4 (3C, CH), 127.0 (C), 125.6 (2C, CH), 121.5 (CH), 119.9 (CH), 117.7 (CH), 109.5 (CH), 105.8 (C), 96.9 (C), 92.0 (C), 47.2 ( $\text{CH}_2$ ), 46.3 ( $\text{CH}_2$ ), 44.4 ( $\text{CH}_2$ ), 30.6 ( $\text{CH}_2$ ), 25.4 ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 3028, 2928, 2093, 2052, 2021, 1466, 1454, 1350, 1217, 1159, 1094, 754  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{SNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  789.0128, found 789.0118.

スルホンアミド **37k** (24.2 mg, 33.2  $\mu\text{mol}$ )を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1.5 mL)に溶解し、 $-78^\circ\text{C}$ 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (11.0  $\mu\text{L}$ , 87.3  $\mu\text{mol}$ )を滴下した。アルゴン雰囲気下で 17 時間撹拌した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させ、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ で抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(hexane : AcOEt = 4 : 1)で精製し、パラシクロファン **64** (16.4 mg, 23.5  $\mu\text{mol}$ , 71%)を得た。



**64:**  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.82 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz), 7.39 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz), 6.35 (1H, s), 6.12 (1H, s), 5.60 (1H, d,  $J = 14.8$  Hz), 5.05 (1H, dt,  $J = 14.8, 8.0$  Hz), 4.90 (1H, d,  $J = 11.2$  Hz), 4.44 (1H, d,  $J = 16.8$  Hz), 4.08 (1H, d,  $J = 16.4$  Hz), 3.88 (3H, s), 3.83 (1H, d,  $J = 12.0$  Hz), 3.63 (3H, s), 3.03-2.99 (1H, m), 2.56-2.43 (5H, m), 2.23-2.13 (1H, m);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  199.7-199.2 (6C, C), 159.9 (C), 158.3 (C), 144.8 (C), 143.2 (C), 134.8 (C), 129.7 (2C, CH), 129.4 (CH), 127.8 (2C, CH), 127.4 (CH), 109.3 (C), 106.5 (CH), 105.3 (CH), 97.8 (C), 92.8 (C), 55.7 (2C,  $\text{CH}_3$ ), 51.1 ( $\text{CH}_2$ ), 43.5 ( $\text{CH}_2$ ), 35.5 ( $\text{CH}_2$ ), 33.9 ( $\text{CH}_2$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ); IR (film) 2925, 2852, 2086, 2045, 2015, 1998  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI, double-focusing) calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{Co}_2\text{NO}_{10}\text{SNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  719.9761, found 719.9780.

## 謝辞

本論文は工学院大学大学院工学研究科化学応用学専攻博士後期課程および同専攻の研究生として在籍中に行なった研究成果をまとめたものです。本研究の実施の機会を与えて戴き、その遂行にあたって終始、御指導、御鞭撻を賜りました南雲紳史教授に心より感謝し、厚く御礼申し上げます。また、本研究を進めるにあたり、多岐に渡る御指導、御鞭撻を賜りました安井英子准教授に心より感謝し、厚く御礼申し上げます。

本論文作成の際、副査として様々な御助言、御助力を戴きました横浜市立大学・及川雅人教授、工学院大学・今村保忠教授、並びに、小林元康教授に厚く御礼申し上げます。

本研究の第三章のシクロファン化合物の面不斉に関して様々な御助言を賜りました九州大学・友岡克彦教授、井川和宣助教に厚く御礼申し上げます。また、第一章のカスケード環化反応の開発者である北海道薬科大学・鈴木裕治講師には様々な御助言、御助力を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

本研究の中で構造決定の困難であった化合物の X 線結晶構造解析を行なって戴きました明治薬科大学・高取和彦教授に厚く御礼申し上げます。また、アセチレンコバルト錯体を含む化合物の質量分析を行なって戴きました北海道薬科大学・水上徳美准教授に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行および研究生活における様々な場面で私を支え、励まし、共に進んでくれた工学院大学・有機合成化学研究室の皆様に深く感謝致します。

最後に、私の博士課程進学を快く受け入れ、長い間辛抱強く見守ってくれた母に心より感謝致します。