
ジエン鉄錯体とアリル鉄錯体間の
相互変換を利用した有機合成反応の開発

1 7 5 5 0 0 4 0

平成 1 7 年度 ~ 平成 1 8 年度科学研究費補助金
(基盤研究 (B)) 研究成果報告書

平成 1 9 年 6 月

研究代表者 岡 内 辰 夫
九州工業大学工学部助教授

<はしがき>

本研究では、 η^4 -ジエン鉄錯体の η^3 -アリル鉄錯体への変換と、それを利用した有機合成反応の開発を目的とし、以下の2点についての検討を行った。

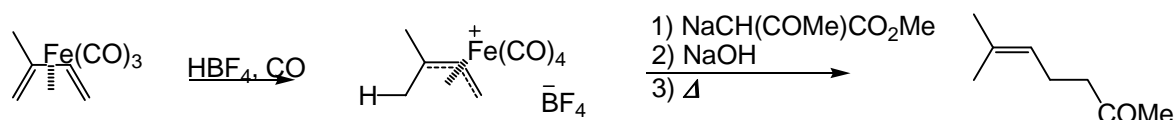
(I) ルイス酸や遷移金属化合物を利用した、 η^4 -ジエン鉄錯体からの、 η^3 -アリル鉄錯体の生成

(II) 平衡的に生成させた η^3 -アリル鉄錯体と種々の反応剤との反応

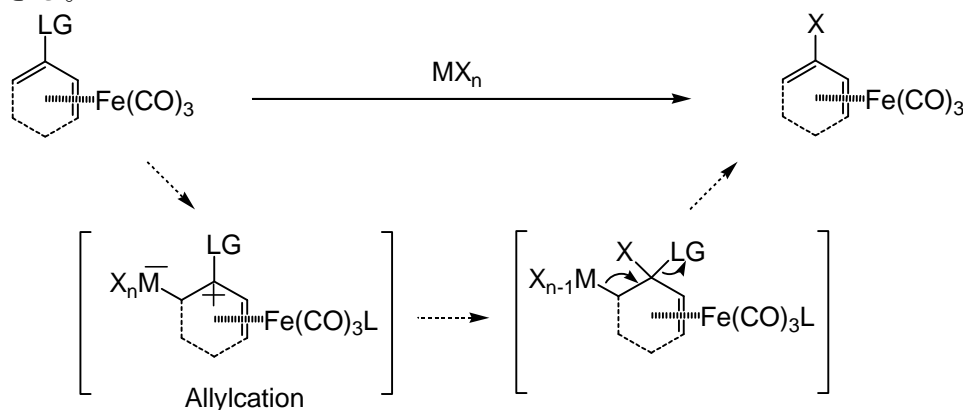
その結果、 η^4 -ジエン鉄錯体にルイス酸を作用させると、ジエン錯体の幾何異性体間の異性化が進行することから、実験的に η^3 -アリル鉄錯体が生成していることを見いだした。また、 η^4 -ジエン鉄錯体に導入した脱離基のルイス酸上の配位子による置換反応が進行することを見いだした。このことから、平衡的に生成する η^3 -アリル鉄錯体が関与すると考えられる反応を見いだすことができた。

ジエン鉄錯体は、安定な錯体として広く知られ有機合成に利用されてきた。例えば、鉄カルボニル基は1,3-ジエンの求核性を弱める保護基としての利用や、立体的かさ高さを利用した不斉合成の研究も行われている。しかし、鉄錯体化されたジエン部位を直接反応に用いた報告例は少なく、未開拓の分野となっている。

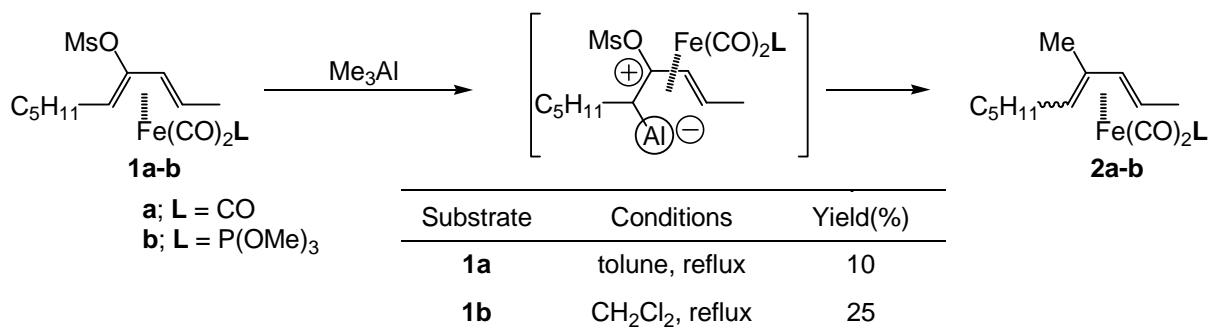
一方、鉄ジエン錯体はプロトン酸により η^3 -アリルカチオンへ変換することができ、求核剤と反応することができる。今回の研究では、この η^3 -アリルカチオンに着目し、積極的に合成反応の開発を行った。



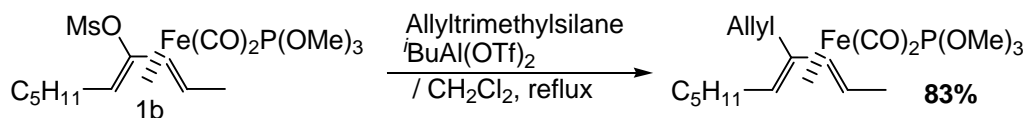
その方法として、あらかじめ脱離基で修飾した鉄ジエン錯体に対し、プロトン酸のかわりにルイス酸を作用させることを考えた。ここで生成するであろうアリルカチオンを捕捉することができれば、鉄錯体化されたジエン部位で位置選択的に置換反応が進行することが予想できる。



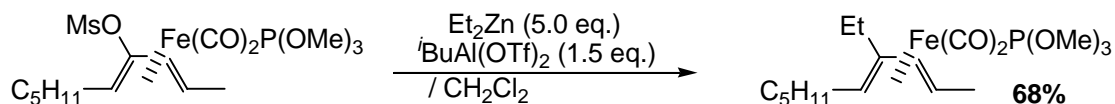
2位に脱離能を有する鉄ジエン錯体 **1a** にルイス酸を作用させると、ルイス酸の配位子による置換反応が進行した。しかしながら、低収率で目的化合物 **2a** を得ることが得られるにすぎなかった。そこで、鉄上のカルボニル配位子をリン配位子に交換することで **1b** とし、ジエン上を電子豊富にしたところ、ルイス酸に対する反応性が向上し、置換反応が進行することが分かった。また、生成物が二重結合の幾何異性体混合物であることから、C1-C2 が自由回転できるような中間体を經由している。すなわち、ルイス酸がジエンのC1に付加したアリルカチオン中間体が生成していることが示唆される



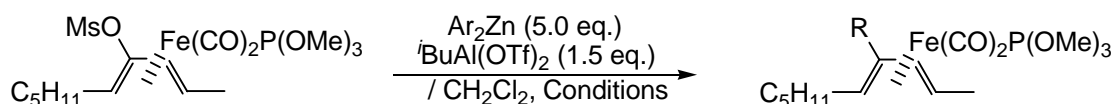
次に、**1b** に対し *i*BuAl(OTf)₂ を作用させると *i*Buu 基による置換反応はまったく進行しないことを見出した。これは *i*Bu 基の立体的かさ高さで OTf 基の電子求引性により、*i*Bu の求核性が著しく低下しているためであると考えられる。この実験結果よりかさ高いルイス酸と求核剤を作用させれば、ルイス酸の配位子以外でのアリルカチオンの捕捉ができるということが期待できる。そこで、求核剤存在下でルイス酸と鉄ジエン錯体の反応をおこなった。その結果、アリルシランを求核剤として用いた場合、良好な収率で目的化合物を得る事に成功した。

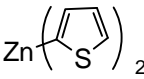
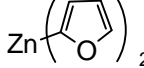


次に、有機ケイ素試薬よりも求核性の高い他の有機金属試薬を求核剤に用い検討をおこなったところ、ジアルキル亜鉛が良い結果を示した。ここで EtZnX や zincate 等の有機亜鉛をもちいた場合にはほとんど反応は進行しなかった。



また、この亜鉛試薬を用いた反応はアルキル基だけでなく、系中で調製した Ar₂Zn によっても効率良く置換反応が進行することが分かった。



Ar ₂ Zn	Conditions	Yield (%)
ZnPh ₂	r.t. 3 h	90
Zn() ₂	r.t. 3 h	78
Zn() ₂	r.t. 11 h	86

研究組織

研究代表者：岡内 辰夫（九州工業大学工学部助教授）

交付決定額(配分額)

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 16 年度	2,200,000	0	2,200,000
平成 17 年度	1,400,000	0	1,400,000
総 計	3,600,000	0	3,600,000

研究発表

(1) 学会誌等

Ageno, T.; Okauchi, T.; Minami, T.; Ishida M.

Generation of alpha-phosphonovinyl radicals and development of a new route to highly functionalized vinylphosphonates and vinylphosphonate-incorporated carbocyclic or heterocyclic compounds via a radical trapping sequence

Organic & Biomolecular Chemistry **2005**, *3*(5), 924-931.

Bhuiyan, M. P. I.; Kato, T.; Okauchi, T.; Nishino, N.; Maeda, S.; Nishino, T. G.; Yoshida, M.

Chlamydocin analogs bearing carbonyl group as possible ligand toward zinc atom in histone deacetylases

Bioorganic & Medicinal Chemistry **2006**, *14*(10), 3438-3446.

May 15 2006

(2) 口頭発表

岡内辰夫, 河窪秀和, 佐渡嶋充

ジエン-鉄錯体の3位アニオンを利用した合成反応の開発

2005年日本化学会 西日本大会

2005年10月22-23日

岡内辰夫, 古藤雄一, 西村祐紀

スルホン酸エステル基を有する鎖状ジエン-鉄錯体を用いた合成反応の開発

2005年日本化学会 西日本大会

2005年10月24-23日

森田壮臣, 矢野 誠, 岡内辰夫, 高嶋 授, 金藤敬一

オリゴチオフェン誘導体の電気的特性

第53回応用物理学関連連合講演会

2006年3月22-26日

Naoki Otani, Nobuyuki Kakiuchi, Hitosh Furusho, Yoshio Ohara, Tatsuo Okauchi, Naoki Nakaie, Toru Minami

Synthesis and Properties of Polythiophene Derivatives Containing Alkyl-sulfone Group or Dialkyl Phosphonate

2006 MRS Spring Meeting

2006年4月17-21日

Tatsuo Okauchi, Naoki Nakaie, Toru Minami, Naoki Otani, Nobuyuki Kakiuchi, Hitoshi Furusho, Yoshio Ohara

Phosphono- and sulfonyl-substituted oligothiophenes: Synthesis and Electropolymerization

2006 MRS Spring Meeting

2006年4月17-21日

中野麻洋, 毛利恵美子, 辛川弘行, 岡内辰夫, 吉永耕二

コロイダルシリカへの鉄(0)カルボニル錯体/ポリマーのグラフトと有機溶媒中でのコロイド結晶化

第14回複合材料界面シンポジウム

2006年4月25-27日

中野麻洋, 毛利恵美子, 辛川弘行, 岡内辰夫, 吉永耕二, 中井明美
コロイダルシリカへの鉄カルボニル錯体/ポリマーのグラフトと有機溶媒中でのコロイド結晶の形成
第 55 回高分子学会年次大会
2006 年 5 月 24-26 日

中野 麻洋, 毛利 恵美子, 辛川 弘行, 岡内 辰夫, 吉永 耕二, 中井 明美
ジエン鉄(0)カルボニル錯体/ポリマーのコロイダルシリカへのグラフトと有機溶媒中でのコロイド結晶化
第 43 回化学関連支部合同九州大会
2006 年 7 月 8 日

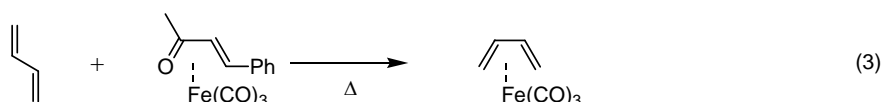
大谷直樹, 垣内 暢之, 古性 均, 岡内 辰夫, 中家 直樹, 南 享
スルホンおよびホスホン酸エステルが置換したポリチオフェン
第 15 回ポリマー材料フォーラム
2006 年 11 月 16-17 日

蔵本晃士, 中家直樹, 佐々木真太郎, 岡内辰夫
リン酸エステル基及びスルホン官能基を有する新規チオフェンオリゴマーの合成
日本化学会第 87 春季年会
2007 年 3 月 25-28 日

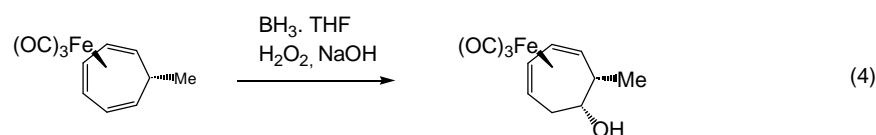
俊成謙太, 山下祐徳, 岡内辰夫
光 Nazarov 反応のリン試薬による中間体の捕捉検討
日本化学会第 87 春季年会
2007 年 3 月 25-28 日

第1章 序

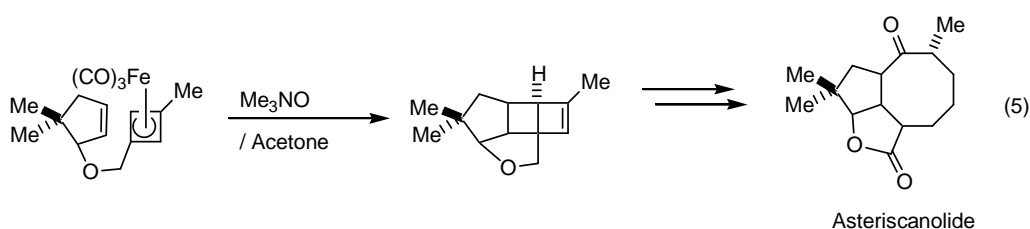
鉄ジエン錯体は、数あるジエン-遷移金属錯体の中でも比較的安定で、毒性も少ないため取り扱いも容易である。そのため、古くから有機合成化学の分野で活発に研究が行われてきた¹⁾。鉄ジエン錯体の合成法としては、ジエンと $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の熱条件下の反応²⁾、熱的に不安定なジエンに対しては、低温でも錯体化が容易に行える $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ との反応が知られている。また、このようなカルボニル錯体を用いても錯体化がうまく進行しない場合は、有用な $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 基の転位試薬として知られるベンジリデンアセトン $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 錯体がしばしば用いられる。



$\text{Fe}(\text{CO})_3$ 基は、安定で嵩高く、鉄錯体化されたオレフィンとは通常のそれよりも求核性が抑えられている。そのため、ジエン部位での反応を抑えるためのジエンの保護基として活用される。また反応の立体制御基として立体選択的有機合成に利用され、この分野は最近大きく発展している。例えば下に示すようなトリエン $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 錯体に対しヒドロホウ素化を行うと $\text{Fe}(\text{CO})_3$ が配位したオレフィン部位での反応は抑えられ、なおかつ $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 基と *anti* でヒドロホウ素化が進行する³⁾。

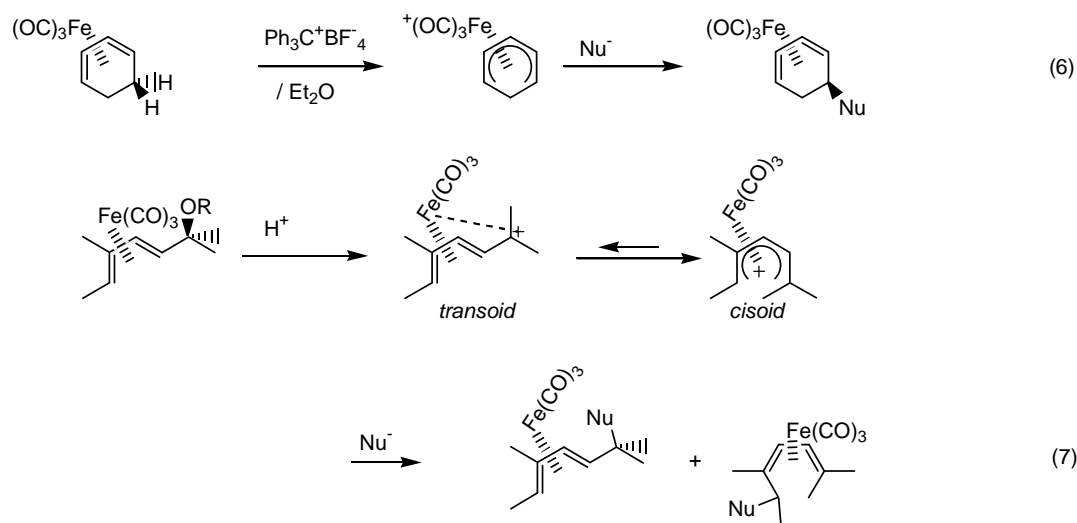


保護基として用いるには、取り外しも容易でなければならない。セリウム(IV)、トリメチルアミン N-オキシド、ピリジン N-オキシド等の酸化剤を作用させると容易に鉄カルボニル基を除去できる。下に示す Asteriscanolide の全合成においては、鉄カルボニル基によって通常は不安定なシクロブタジエンを安定化し、トリメチルアミン N-オキシドにより脱保護すると同時に分子内 Diels-Alder 反応が進行することで、一挙に多環式骨格へと導いている⁴⁾。



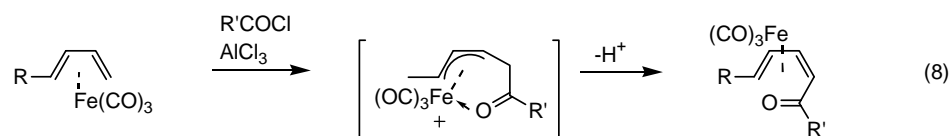
1,3-ジエンを鉄錯体化することで、ジエン上の電子的な性質にも変化が現れる。 $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 基は配位したジエンから電子を受容し、同時にジエンの π^* 軌道へd電子を逆供与する。その結果、ジエンの隣接部位にカチオンがある場合はそれを安定化するという性質が発現する⁵⁾。

このカチオン安定化効果を利用した反応も数多く報告されている。1960年 Fisher らによってシクロヘキサジエン $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 錯体からのヒドリド引き抜きにより、安定なシクロヘキサジエニル $\text{Fe}(\text{CO})_3$ カチオン錯体が生成することが見出された⁶⁾。また、鎖状ペンタジエニル $\text{Fe}(\text{CO})_3$ カチオン錯体は、ペンタジエノール $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 錯体をプロトン化することにより、調製できる⁷⁾。環状の場合と比べて、鎖状の場合は *sicoid* 型に加えて *transoid* 型が存在することになるので複雑化する。これらのカチオン錯体は、様々な求核剤により置換シクロヘキサジエン $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 錯体を与えることが分かっている。



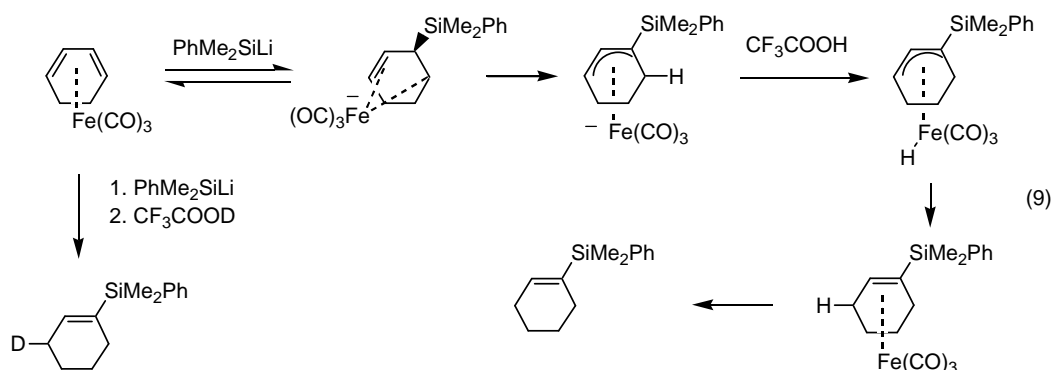
このようなジエン周辺部位での反応は、数多く報告されているものの、ジエン部位を修飾した反応の報告は極めて少ない。その中で、ジエン部位を反応に用いた例としては次のようなものがある。

Greaves らによって $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ジエン錯体での Friedel-Crafts アシル化反応が報告された⁸⁾。一般に 1,3-ジエンのアシル化反応はポリマー化を引き起こしやすいが、鉄錯体化することで効率よくアシル化が進行する。カルボニル基が鉄に配位するために、生成物はシスジエノンとなる。



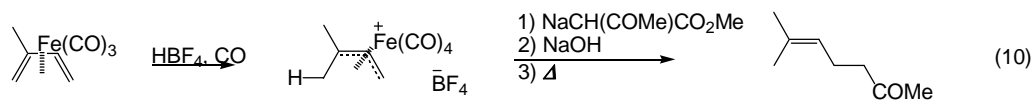
求核剤との反応としては、有機銅試薬との反応が知られており、最近ではシリルアニオンによる求核反応が報告されている⁹⁾。これは、通常求核性を有しているオレフィンが鉄

錯体化することにより、極性転換がおり、求核攻撃を受けやすくなることに起因している。

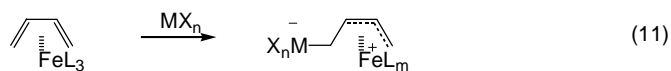


しかし、これらの求核剤との反応においては、鉄カルボニル基の脱離を伴うものであったり、ジエンの異性化が進行したり、また位置選択的なジエン部位の修飾は困難である。このような問題を解決することができれば、鉄ジエン錯体はさらに有用な合成中間体となりうる。

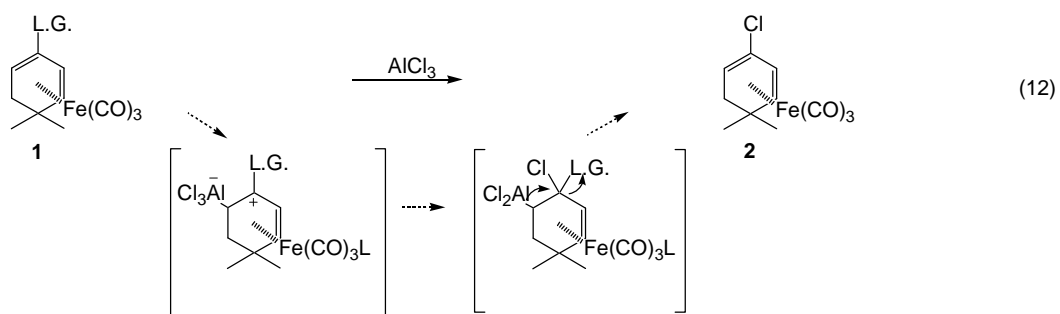
そこで、我々は η^3 -アリルカチオン錯体に着目した。この化学種は、鉄ジエン錯体にプロトン酸を作用させることにより得ることができる。この η^3 -アリルカチオン錯体に対する求核剤の反応¹⁰⁾も既に報告されており、この場合も鉄カルボニル基の脱離が進行する。



ここでプロトン酸の代わりに、ルイス酸を作用させれば、やはりアリルカチオンが生成することが期待できる。



当研究室では、このアリルカチオン中間体を利用し、ジエン部位での位置選択的な置換反応が進行することを見出している。この反応は、あらかじめジエンの2位をスルホン酸エステル基のような脱離基で修飾した鉄ジエン錯体を基質として用いている。この錯体にルイス酸を作用させると、ルイス酸の配位子による置換反応が進行する。見かけ上 sp^2 炭素上での置換反応であるが、ルイス酸が付加することによって生じるアリルカチオン中間対を経由して反応が進行していると考えられる。



しかしながら、これまで環状の鉄ジエン錯体でしか置換反応には成功していない。

そこで本反応の一般性を確立すべく、本研究では、鎖状の鉄ジエン錯体を用いた置換反応の開発について検討をおこなったので、以下詳細に述べる。

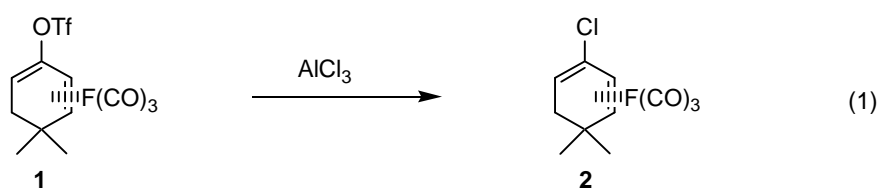
第2章 スルホン酸エステル基を有する鎖状ジエン鉄錯体を用いた合成反応の開発

1節 鎖状ジエン $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 錯体を用いた置換反応

1-1) 緒言

鉄ジエン錯体の多くは、ジエン部位の保護や、立体の制御、アリル位の活性化に利用されている。しかしながら、ジエン部位を直接反応に用いた報告例は数少ない。

一方、当研究室では、次の様な反応を見出している。スルホン酸エステル基を有する環状のジエン鉄錯体に対し、ルイス酸を作用させると、ルイス酸の配位子による置換反応が進行する。この反応は、鉄錯体されることで初めて進行し、通常のビニルスルホナートでは進行しない。

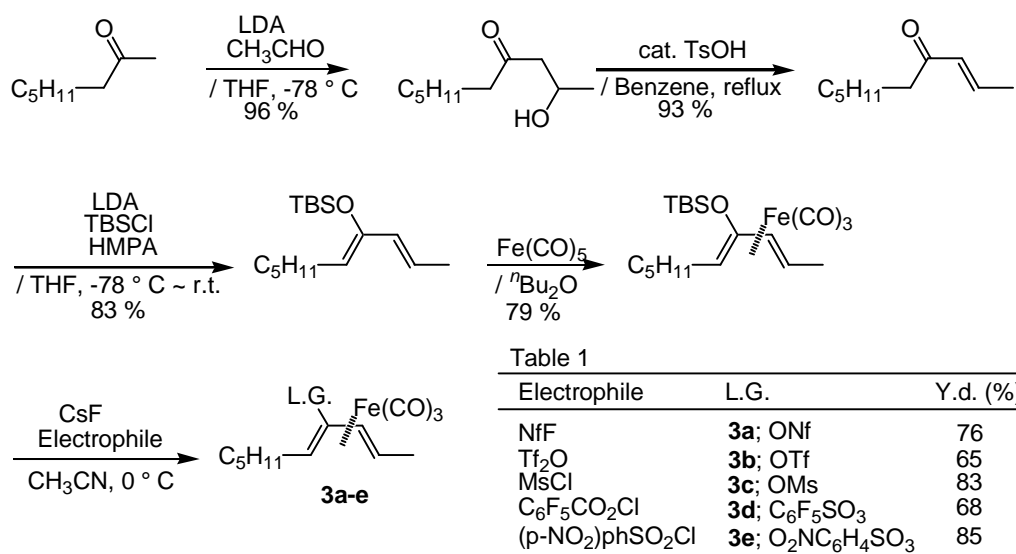


Pd や Ni 等の遷移金属触媒を用いた sp^2 炭素の結合形成反応は現在の有機合成化学では欠かすことのできないツールであるが、このようなルイス酸を用いた sp^2 炭素上での置換反応は極めて珍しい反応である。しかしながら、本反応は環状のジエン鉄錯体でしかなく、鎖状の基質での検討は行われていない。そこで、本反応の一般性を確立すべく、鎖状のジエン鉄錯体を用いて検討を行うこととした。

1-2) スルホン酸エステル基を有する鎖状ジエン鉄錯体の合成

一般的な鉄ジエン錯体の合成にはジエンと $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の反応が知られている¹⁾。一方、当研究室において α,β -不飽和ケトンを出発原料として Tfo 基や Nfo 基を有する鎖状ジエン鉄錯体の合成をおこなっている。その合成中間体である TBSO 基を有する鉄ジエン錯体に対し、様々な求電子剤を作用させることにより、対応する脱離基を持つ鉄ジエン錯体を合成することができる。なお、置換反応の検討を行う上で、脱鉄カルボニル化が進行しても反応を追跡しやすいように、比較的分子量の大きいジエン骨格をモデル基質として用いた。

この合成法が確立されていなかったことが、鎖状ジエン鉄錯体での置換反応が行われていない理由の一つといえる。この様な様々な脱離基を有する鎖状ジエン鉄錯体を用いて、置換反応について検討を行った。



Scheme 1. Preparation of Dienylsulfonate Fe(CO)₃ complexes

1-3) ルイス酸の配位子による置換反応

アルキルアルミニウムによるアルキル化反応

2 位にスルホン酸エステル基を有する鎖状鉄ジエン錯体にたいし、ルイス酸を作用させ、ルイス酸の配位子による置換反応を試みた(式 1)。

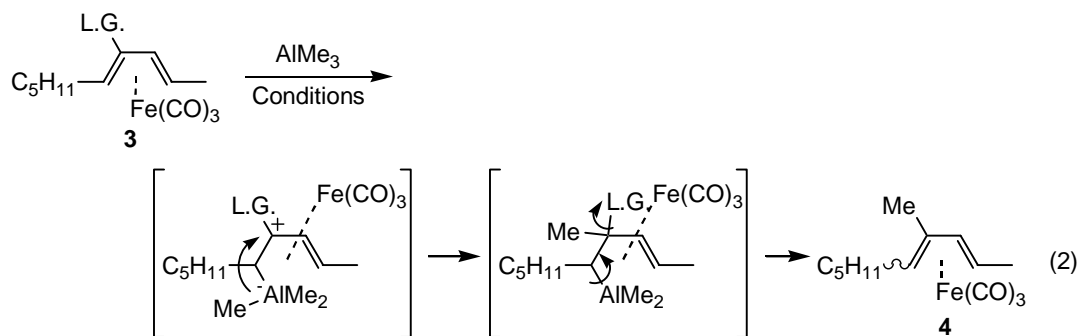
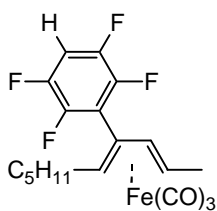
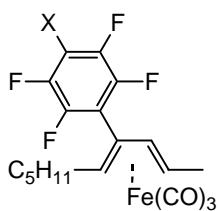


Table 2. Reaction of Dienylsulfonate Fe(CO)₃ complex with AlMe₃

Entry	Substrate (L.G.)	AlMe ₃ (eq.)	Conditions	E/Z	Yield (%)
1	3a (ONf)	1.5 eq.	/ Toluene, reflux, 2 h	5/3	24
2	3a (ONf)	5.0 eq.	/ Toluene, reflux, 2 h	1/0	21
3	3c (OMs)	5.0 eq.	/ CH ₂ Cl ₂ , 110 ° C, 2 h	1/0	10
4	3d (OSO ₂ C ₆ F ₅)	3.0 eq.	/ Toluene, reflux, 3 h	0/1	19
5	3d (OSO ₂ C ₆ F ₅)	3.0 eq.	/ CH ₂ Cl ₂ , 110 ° C, 3 h	1/0	15
6	3e (OSO ₂ -p-NO ₂ Ph)	3.5 eq.	/ Toluene, reflux, 6 h	-	0



5



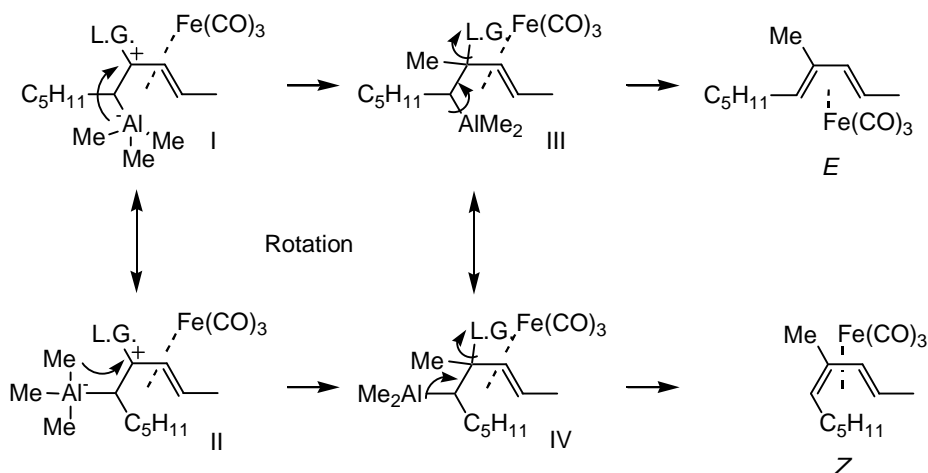
6

まず、アルキルアルミニウムを作用させ、アルキル化反応の検討を行った。トリメチルアルミニウムをメチル化剤にもちいたところ、パーフルオロブタンスルホニルオキシ基のような強い脱離基を有する基質 **3a** でもトルエン溶媒下 reflux しなければ原料の消失は確認できず、それ以下の温度では、反応の進行は非常に遅くルイス酸を過剰量用いても同様の結果であった(Entries 1,2)。また原料やその脱鉄カルボニル化体、**4** の脱鉄カルボニル化体が回収されることも無かった。このような収率、回収率の低さの原因として基質 **3a** が非常に不安定であることがあげられる。

そこで次に、比較的安定なメタンスルホニルオキシ基を有する基質 **3c** やペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ基を有する基質 **3d** をもちいたが、この場合も収率の向上には至らなかった(Entries 4, 5, 6)。**3d** を用いた際は、副生成物として、フッ素が置換された **5, 6** を得ている。また、ニトロベンゼンスルホニルオキシ基を有する基質 **3e** に関しては、反応は全く進行していない(Entry 6)。これらの検討において、ジエンの C1-C2 二重結合の幾何異性体混合物で **4** がえられている。

この結果は、次のように考えることができる。ルイス酸がジエンの C1 に付加するとアリルカチオン中間体を形成してから、ルイス酸の配位子によってこのカチオンを捕捉した後、スルホン酸エステル基の脱離が進行するまでの間、C1-C2 は単結合となっているはずである。その結果、自由にこの結合は回転することができ、中間体 III から脱離が進行すると *E* 体が、中間体 IV から脱離が進行すると *Z* 体が生成することになる。

また逆に、**4** が異性体混合物であることから、アリルカチオン中間体が形成されているということが言える。



Scheme 2

他のルイス酸を用いたアルキル化反応

有機チタン化合物などは通常、エーテル中で四塩化チタンとアルキルリチウムをから調製できる²⁾。ここで、例えばアルキルアルミニウムと四塩化チタンを塩化メチレン中攪拌すれば、系中で金属交換がおこり低温でも反応が進行するような活性なルイス酸が生成するのではないかと考え次のような検討を行った(式 2, Table 2)。

トリメチルアルミニウムと、四塩化チタンや三塩化ガリウム、三塩化鉄を混ぜておき基質 **3a** との反応を行ったところ四塩化チタン、三塩化ガリウムの場合 0 °C という比較的低い温度で反応は進行した(Entries 1,4)。四塩化チタンの場合、用いるトリメチルアルミニウムの量を減らしてもさほど収率に変化は見られないものの、三塩化ガリウムの場合、ガリウムに対してアルミニウムの相対的な量を減らしていくと系中は複雑となった。式 1 においてトルエン reflux という高温を必要とした反応がチタンやガリウムを混ぜることで反応が速く進行していることより、系中で新たな化学種が生成しているのではないかと考えられるが、現在のところはっきりと確認はできていない。

これらの検討において反応は低温で行えるが、式 1 での収率、回収率の悪さの問題は解決することができなかった。

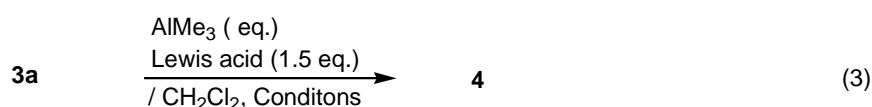


Table 3. Reaction of Dienylsulfonate Fe(CO)₃ complex with MMe_n

Entry	AlMe ₃ (eq.)	Lewis acid	Conditions	Product (%)	
				2 Z	2 E
1	4.5	TiCl ₄	0 °C, 6 h	16	-
2	1.5		r.t., 6 h	20	-
3	3.0		r.t., 12 h	10	-
4	4.5	GaCl ₃	0 °C, 6 h	18	-
5	4.5		r.t., o.n.	23	-
6	1.5		r.t., 6 h	c.m.	
7	3.0		r.t., 12 h	c.m.	
8	4.5	FeCl ₃	-78 °C ~ r.t., 4 h, r.t., 12 h, reflux, 3 h	15	-

ルイス酸の配位子によるハロゲン化反応

次に、ハロゲン配位子をもつルイス酸と鉄ジエン錯体を反応させ、ハロゲンによる求核置換反応を試みた(式 2, Table 2)。しかしながら、いずれの場合も原料の分解がみられ目的化合物を得るにはいたらなかった。

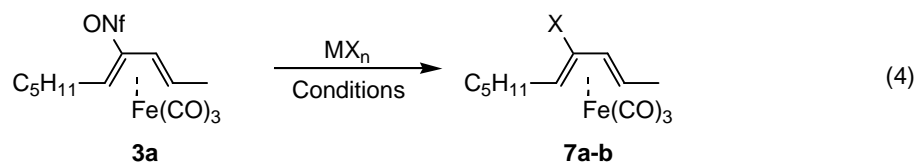


Table 4. Reaction of Dienylsulfonate Fe(CO)₃ complex with MX_n

Entry	MX _n	Conditions	X	Yield (%)
1	AlCl ₃ (1.5 eq.)	/ CH ₂ Cl ₂ , 0 ° C, 2.5 h	Cl	c.m.
2	GaCl ₃ (1.5 eq.)	/ CH ₂ Cl ₂ , 0 ° C, 1 h	Cl	c.m.
3	TiCl ₄ , (1.5 eq.)	/ CH ₂ Cl ₂ , 0 ° C, 1 h	Cl	c.m.
4	AlBr ₃ (1.5 eq.)	/ CH ₂ Cl ₂ , -78 ° C, 2 h	Br	c.m.

以上、鎖状ジエン Fe(CO)₃ 錯体の置換反応について検討をおこなってきたが、いずれの場合も低収率であり、回収率も非常に低かった。収率向上のためには次のようなことが必要だと考えられる。1) 適度な原料の安定性 2) ルイス酸が付加しやすいようなジエンの 1 位の電子密度。原料や生成物の脱鉄カルボニル化体が得られてこないことから、3) アリルカチオンが分解しないような適度なカチオン中間体の安定性 などである。

そこで、次節ではこの問題を解決すべく電子求引性である鉄上のカルボニル配位子を、電子求引性の弱いリン配位子に交換して検討を行うこととした。

2 節 鎖状ジエン Fe(CO)₂PR₃ 錯体を用いた置換反応

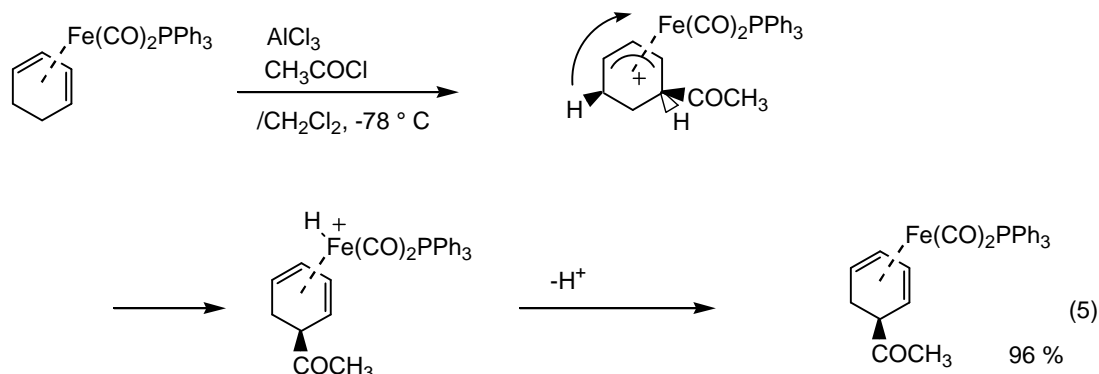
2-1) 緒言

多くの有機遷移金属錯体には、反応に直接関与しない配位子が存在し、遷移金属化学種を可溶化、安定化するとともに錯体の電子状態や立体環境に影響をあたえ、反応性や選択性を制御するために用いられている。種々のクロスカップリング反応や溝呂木 Heck 反応などのアリアルハライドを基質とするパラジウム触媒反応は、最近まで臭化物やヨウ化物を用いる必要があった。しかし、今日では立体的に嵩高く電子供与性の強い PCy₃ や P(*t*-Bu)₃ などを配位子とすることで電子豊富で反応性の低い塩化物に対しても反応活性なパラジウム触媒の開発がなされている^{3),4)}。

このように、配位子の効果は遷移金属錯体に対し大きく影響を及ぼす。鉄ジエン錯体にも一般的なカルボニル配位子以外にリン (PR₃) やナイトライト⁵⁾ (NO)、スルホキシド⁶⁾ (R₂SO)、ニトリル⁷⁾ (NCR)、アミン⁸⁾ (R₂NH) 等の配位子を有する鉄ジエン錯体が知られている。

そのなかでもリン配位子を有する鉄ジエン錯体は、リン配位子の嵩高さを利用した立体選択的合成反応⁹⁾に使われているだけでなく、これまでに報告されていたような鉄ジエン錯体特有の反応性が向上することが報告されている。例えば、Friedel-Crafts アシル化反応においては、リン配位子にすることで-78°Cという穏和な条件下で反応が進行することが

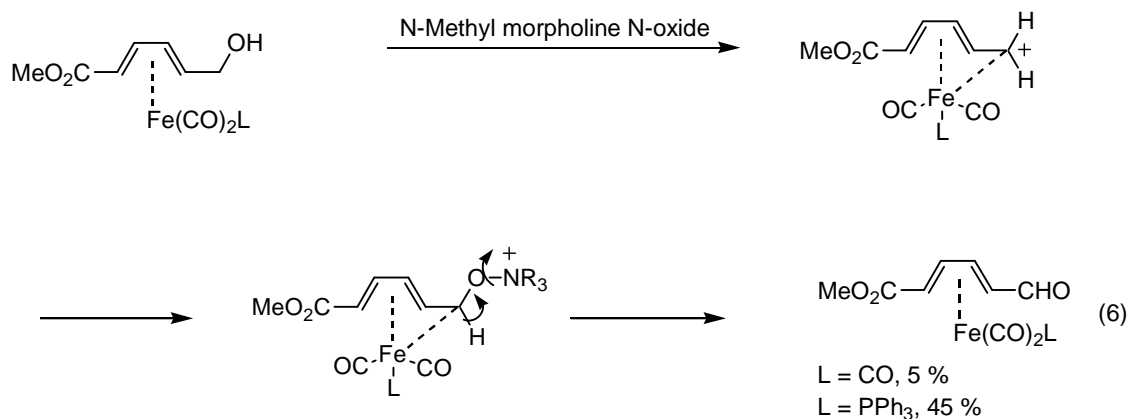
報告されている¹⁰⁾。



Scheme 3

また、ペンタジエニルカチオン中間体を経由する酸化反応においても同じく反応性が向上している¹¹⁾(Scheme 4)。

ここで、2 つの反応に共通して言えることは、カチオン中間体を経由して反応が進行する点である。このカチオンへ Fe の電子が流れ込むと考えられているが、配位子が電子求引性のカルボニル配位子では Fe 上の電子密度は低下するため、カチオンへ電子は流れ込みにくくなる。一酸化炭素(CO)とリン配位子(PH₃)のフロンティア軌道を比較してみると HOMO の順位は 4.4 eV ほど PH₃ の方が高い¹²⁾。よってリン配位子は、良好な σ 供与体として働く。すなわち、リン配位子が Fe 上を電子豊富にすることで、効率よくカチオンへの電子の流し込みがおこり、中間体を形成しやすくなっている。



Scheme 4

さて、1 節で用いた基質の CO 配位子をリン配位子でおきかえれば、アリルカチオンの形成を有利にすること。また電子豊富となった Fe からジエンへの逆供与が大きくなりジエン上も電子豊富となって、ルイス酸が付加しやすくなる事などが期待できる。

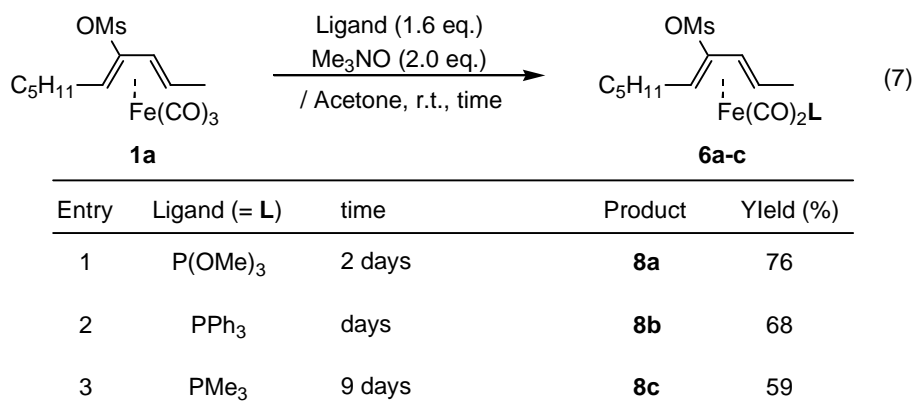
2-2) 配位子交換反応

緒言でも述べたように鉄ジエン錯体の反応性の向上を目的とし、鉄上のカルボニル配位子をリン配位子へと交換することとした。そこで既に報告されているような、酸化剤を用いた配位子交換反応をおこなった⁹⁾。

ここで、配位子交換の原料としてメタンスルホニルオキシ基を有する **3c** を選んだ。**3a** は脱離能が高い一方で、非常に不安定で酸化されやすく、また僅かな酸に対しても分解が早いため取り扱いが容易ではなかった。また、**3d** は 1 節において置換反応を行うと、フッ素のイプソ置換が進行した化合物が得られてきたため、この反応の脱離基としては適当でなかった。**3e** に関しては反応が全く進行しない。このような理由から副反応を起こさず、比較的安定な **3c** を用いた。

3c に対し酸化剤としてトリメチルアミン N-オキシドとリン配位子をアセトン溶媒下で作用させると、**8a-c** を得ることができた(式 7, Table 5)。この反応は酸化剤が鉄上のカルボニル配位子を攻撃して脱 CO, CO₂, Me₃N が進行することで配位不飽和となった Fe にリンが配位するというものである。しかし、通常三価のリンは酸化されて五価になってしまうことが知られている。そのため、酸化されやすいトリフェニルフォスフィン(PPh₃)やトリメチルフォスフィン(PMe₃)に配位子を交換する場合は系中の三価のリンの量は減ってしまうため収率は低下している。このような場合はリンと酸化剤をさらに加えれば問題は解決できるが、ここでは以下の条件のみを示す。

Table 5. Ligand exchange reaction of Methanesulfonyloxy Fe(CO)₃ complex



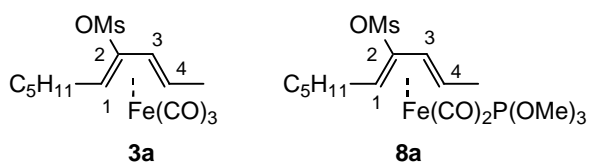
配位子交換による電子的変化

さて、得られた化合物 **8a-c** 及び **3c** の IR 測定を行いカルボニルの吸収振動について調べてみた(Table 5)。その結果、Fe(CO)₃ 錯体に比べリン配位子に交換した方が、いずれもカルボニルの吸収振動は低波数シフトしており、その値はリンの電子供与性が強くなるにしたがって顕著になった¹³⁾。このことから、電子求引性のカルボニル配位子を電子吸引力の弱いリン配位子に交換することで、Fe 上が電子豊富になっていることが分かる。

Table 6. IR spectra

Entry	Compound (Ligand)	ν_{CO} (cm^{-1})
1	3c (CO)	2046, 1957
2	8a (P(OMe) ₃)	1992, 1924
3	8b (PPh ₃)	1984, 1918
4	8c (PMe ₃)	1978, 1903

また化合物 **8a** に関して ^{13}C -NMR を測定し **3c** と比較をおこなったところ、ジエンの 1 位 4 位の炭素は **8a** の方が、高磁場にそのピークが存在した (Table 7)。よってジエン上も電子豊富となっていることが分かる。

Table 7 ^{13}C -NMR spectra

Compound	^{13}C -NMR δ (ppm)	
	C1	C4
3c	59.2	48.0
8a	56.0	46.3

これらの化合物を基質として用いればルイス酸の付加がおこりやすいことが大いに期待できる。

また、スペクトル的な変化以外にもその安定性に変化が見られた。すなわち、リン配位子に交換し、電子豊富になったことで、鉄が酸化され分解しやすくなることを確認した。これは、 $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ などのリガンドを有するパラジウム錯体が反応活性である理由を考えれば説明できる。このような安定性もリン配位子の電子供与性に依存しており、 PMe_3 をリガンドに有する化合物 **8c** がもっとも脱 $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ が進行しやすかった。

2-3) ルイスの配位子による置換反応

配位子をリンに交換した鉄ジエン錯体を用いて 1 節でもおこなったルイス酸の配位子による置換反応について検討した。基質としては、安定性や立体的なものを考慮して **8a** を用いることとした。

脱鉄カルボニル化体の生成

8a にトリメチルアルミニウムを作用させたところ、塩化メチレン中 reflux という比較的低い温度で反応は進行した。またルイス酸に $\text{Me}_2\text{Al}(\text{OTf})$ を用いると 0°C から室温で反応は進行した。1 節では、 110°C という高温が必要であったことを考えると、反応温度を下げる事ができたことから、ルイス酸に対する反応性が向上していると言える。

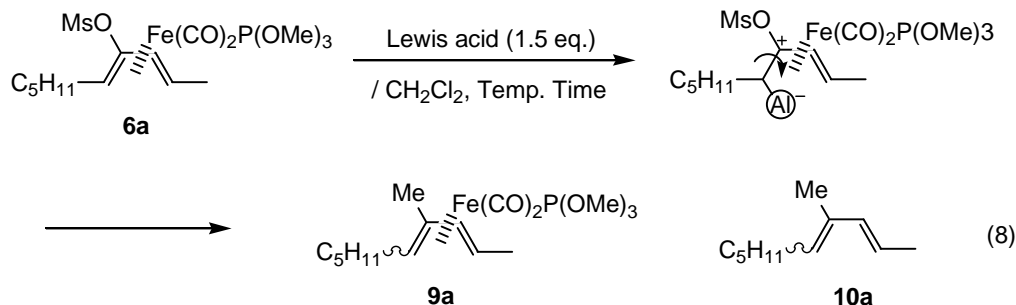
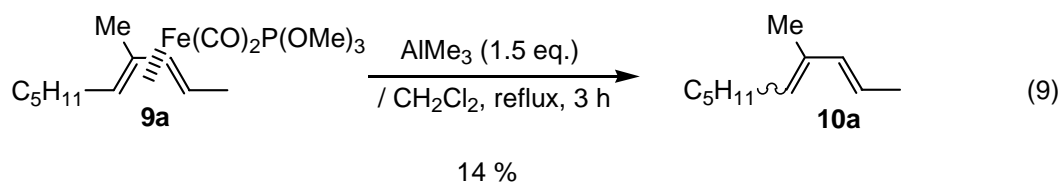


Table 7 Reaction of Dienylsulfonate $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex with Alkyl Aluminium

Entry	Lewis acid	Temp.	Time (h)	Yields (%)	
				9a (<i>E</i> , <i>Z</i>)	10a (<i>E</i> , <i>Z</i>)
1	AlMe_3	reflux	4.0	25(25, 0)	41(41, 0)
2	$\text{Me}_2\text{Al}(\text{OTf})$	$0^\circ\text{C} \sim \text{r.t.}$	5.5	20(0, 20)	46(23, 23)

しかし、Entry 1, 2 いずれの場合も目的化合物 **9a** は 20%程度でしか得られておらず、**9a** から脱鉄カルボニル化が進行した **10a** を主生成物として得る結果となった。反応系中のモニタリングによると、反応の初期段階でも **10a** の生成を確認した。また、反応温度をおとしても同様の結果であった。そこで、**10a** がなぜ生成するのかを確認するために、次の様な実験をおこなった。



化合物 **9** に対しトリメチルアルミニウムを作用させ、塩化メチレン中 reflux したところ **10** が得られてくる結果となった。この結果より、ルイス酸は求核置換反応をおこなすが、同時に脱鉄カルボニル化を促進するということが分かった。

求核置換反応と脱鉄カルボニル化反応の反応速度にある程度の差があるならば、系中に存在するルイス酸の量を常に少なく保っておき、求核置換反応が速やかに進行する温度で反応を行えば脱鉄カルボニル化反応は進行しないのではないかという仮説をたててみた。そこで次の様な検討をおこなった。

Slow addition での検討

化合物 **9a** の収率向上を目的以下のような検討をおこなった(式 10, Table 8)。まず塩化メチレン reflux で AlMe_3 と $\text{Me}_2\text{Al}(\text{OTf})$ を作用させ、塩化メチレン reflux で反応をおこない、反応時間を調べてみた(Entries 1, 2)。その結果 $\text{Me}_2\text{Al}(\text{OTf})$ を用いた場合反応は速やかに進行することを確認した。そこで、今度は基質 **8a** を塩化メチレン中 reflux しながら、そこに $\text{Me}_2\text{Al}(\text{OTf})$ を Slow addition したところ、**9a** の収率を向上させることに成功した (Entry 3)。なお、この際 **10a** の生成は 7%まで抑えられた。アルキル基をエチル基にした $\text{Et}_2\text{Al}(\text{OTf})$ を用いると 56%で目的物を得た(Entry4)。ここで $\text{MeAl}(\text{OTf})_2$ や $\text{tBuAl}(\text{OTf})_2$ などを用いるとアルキル基による求核置換反応は全く進行しなかった(Entries 5, 6)。

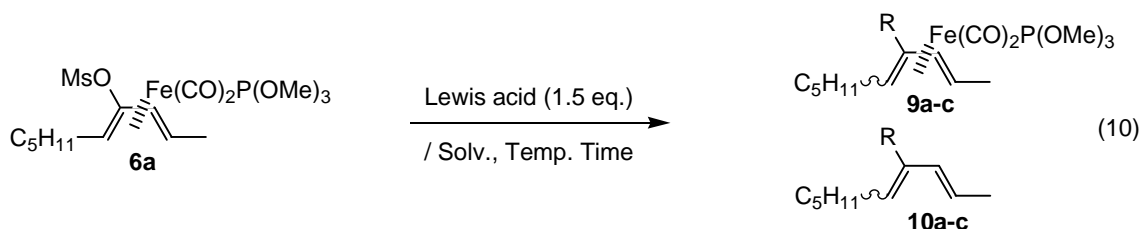


Table 8. Reaction of Dienyl sulfonate $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex with Lewis acid

Entry	Lewis acid	Solv.	Temp.	Time (h)	R	Yields (%)	
						9a-c(E, Z)	10a-c(E, Z)
1	AlMe_3	CH_2Cl_2	reflux	4.5	a; Me	16(12, 4)	17(6, 11)
2	$\text{Me}_2\text{Al}(\text{OTf})$	CH_2Cl_2	reflux	15 min	a; Me	6(0, 6)	43(27, 16)
3 ^a	$\text{Me}_2\text{Al}(\text{OTf})$	CH_2Cl_2	reflux	3.0	a; Me	49(38, 11)	7(0, 7)
4 ^a	$\text{Et}_2\text{Al}(\text{OTf})$	Toluene	80 °C	3.0	b; Et	56(27, 29)	-
5 ^a	$\text{MeAl}(\text{OTf})_2$	CH_2Cl_2	reflux	3.0	a; Me	-	-
6 ^a	$\text{tBuAl}(\text{OTf})_2$	CH_2Cl_2	reflux	0.5	c; tBu	-	-

^a Lewis acid was added dropwise over the reaction time

この結果は次の様に解釈できる。ルイス酸がジエンの 1 位に付加したアリルカチオン中間体を考えてみる。この際アルミニウム上が OTf 基 1 つで置換された $\text{R}_2\text{Al}(\text{OTf})$ と、OTf 基 2 つで置換された $\text{RAl}(\text{OTf})_2$ ものを比較してみると OTf 基が強い電子吸引基であるが故に $\text{RAl}(\text{OTf})_2$ のほうがアルミニウム上の電子密度は低下している。その結果 $\text{RAl}(\text{OTf})_2$ 上のアルキル基 R の求核性は著しく低下することになる (Fig. 1)。

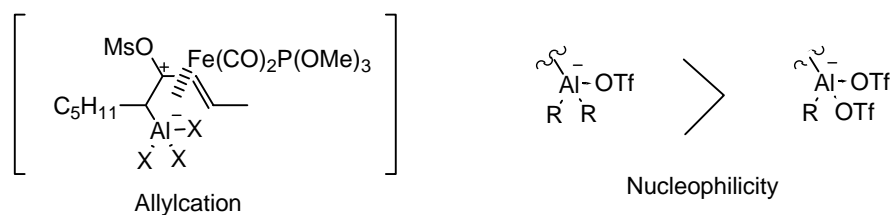


Fig. 1

求核性が小さいルイス酸を用いても、基質はアリルカチオンを形成しているはずである。だとすれば、そこにルイス酸の配位子ではない他の求核剤を作用させることでルイス酸の配位子以外での求核置換反応が可能だということが示唆される (Fig. 2)。

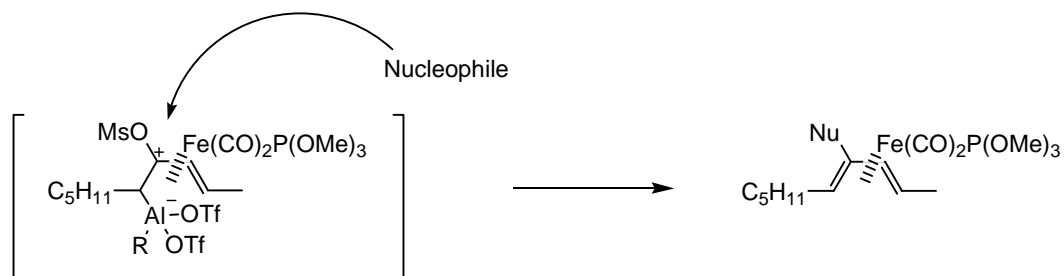
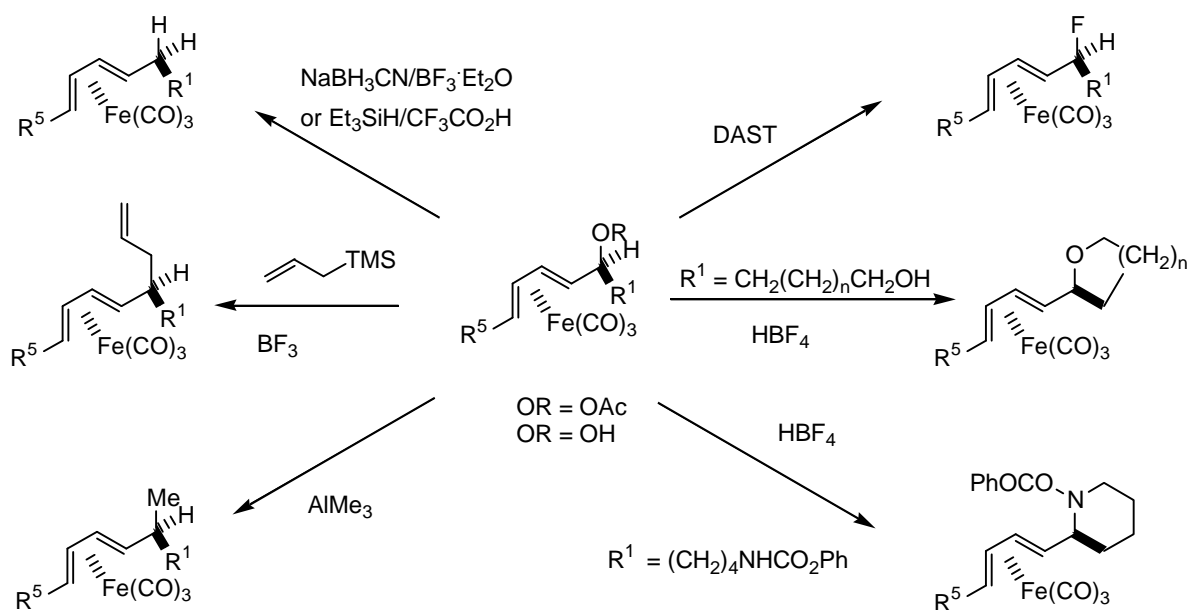


Fig. 2

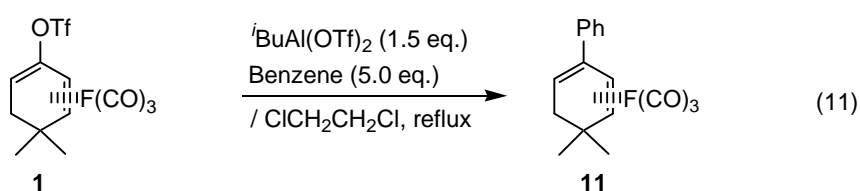
2-4) 求核剤による置換反応

鉄ジエン錯体の求核剤との反応としては、次のようなものが報告されている。ジエノール $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 錯体やジエニルアセテート $\text{Fe}(\text{CO})_3$ 錯体などを基質として用い、ジエン隣接部位でのヒドリド^{14), 15), 16)}、炭素^{17), 18)}、酸素や窒素¹⁹⁾、フッ素²⁰⁾求核剤などの例である。



Scheme 4

また当研究室では、環状の鉄ジエン錯体において、ジエン部位での芳香族求核置換反応が収率よく進行することが既に見出されている²¹⁾。それをふまえ、まず様々な炭素求核剤を検討した。



炭素求核剤の検討

ルイス酸としてはかさ高く求核性の小さな $t\text{BuAl}(\text{OTf})_2$ を用いた。

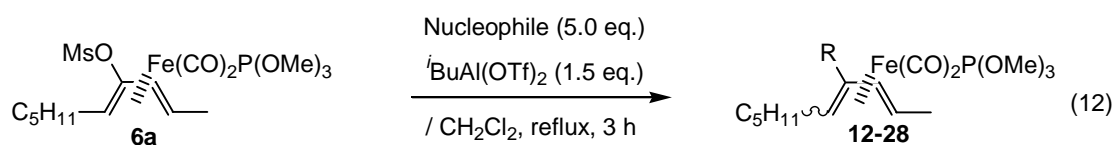


Table 9. Reaction of Dienyl sulfonate $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex with Nucleophile in the presence of $t\text{BuAl}(\text{OTf})_2$

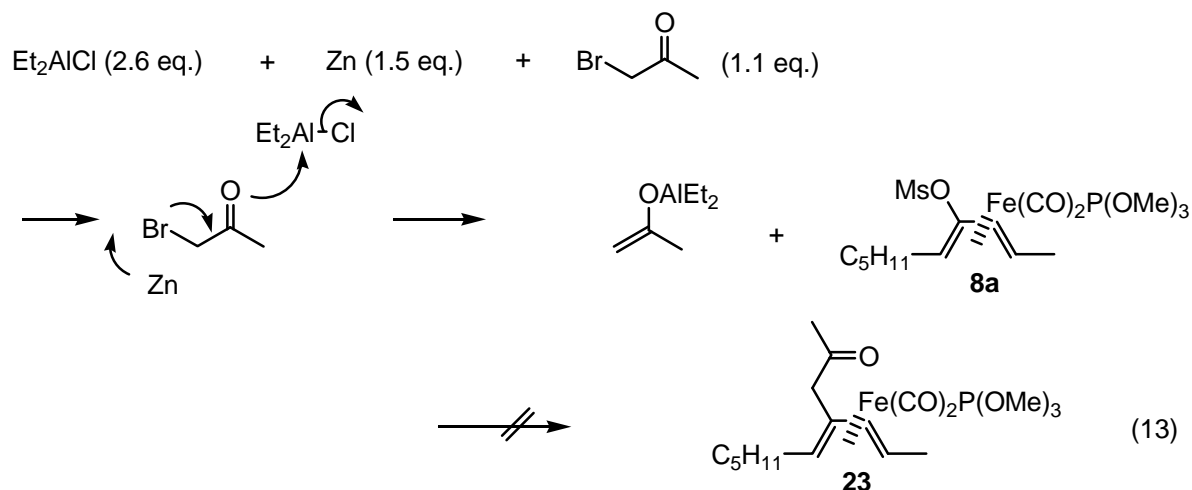
Entry	Nucleophile	Conditions	R	Yields (%)
1	Benzene	reflux, 3 h	Ph	12 ; -
2	Chlorobenzene	reflux, 3 h		13 ; -
3	Furan	r.t., 3 days	Furyl	14 ; -
4	Trimethylsilylbenzene	reflux, 3 h		15 ; -
5	Allyltrimethylsilane	reflux, 3 h	Allyl	16a ; 83
6	Allyltri- <i>n</i> -butyltin	reflux, 3 h	Allyl	17 ; -
7	Vinyltrimethylsilane	reflux, 3 h	Vinyl	18 ; -
8	Vinyltri- <i>n</i> -butyltin	reflux, 3 h	Vinyl	19 ; -
9	Trimethylsilylacetylene	reflux, 3 h		20 ; -
10		r.t., 1 day		21 ; -
11	Ethylvinylether	reflux, 3 h		22 ; -
12		reflux, 4 h		23 ; -
13		reflux, 0.5 h		24 ; -
14		reflux, 3 h		25 ; -
15		reflux, 2.5 h		26 ; -
16		reflux, 0.5 h		27 ; -
17		reflux, 4.5 h		28 ; -

Entry1 から 4 では芳香族化合物、Entry5,6 ではアリル金属化合物、7 から 8 ではビニル金属化合物、Entry9 から 10 ではプロパルギルシラン、アルキニルシラン、Entry11 から 15 ではエノールエーテルやエナミン Entry16,17 ではオレフィン類を作用させた。その結果アリルシランを用いたときのみ反応し、他の求核剤は反応しなかった。

弱い求核剤であるアリルシランと求核性の類似したフランや 2,3-ジメチル 1,3-ブタジエ

ン、さらに求核性の小さいベンゼン、求核性の高いアリルスズやエノールエーテルは反応しないという結果となった。このことから単に求核性の問題だけではなく、本反応に特有の適当な求核剤が必要であると考えられる。

エノールエーテルを求核剤としてもちいる反応の別法として、アルミニウムエノラートを調整して検討をおこなった²²⁾。



しかし、この検討においても目的化合物を合成するには至っていない。

また、ヘテロ求核剤を用いた検討もおこなった(式 14, Table 10)。しかし、いずれの場合も原料回収か、系中が複雑となるのみで、目的化合物を得ることはできなかった。

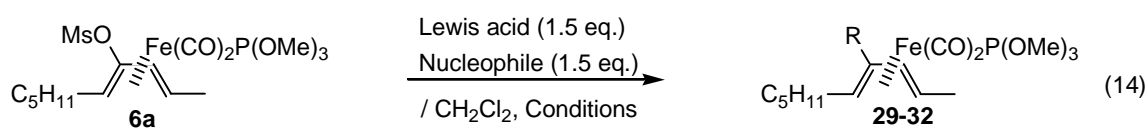


Table 10. Reaction of Dienyl sulfonate $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex with Hetero Nucleophile

Entry	Lewis acid	Nucleophile	Conditions	R	Yield (%)
1	Et_2AlSEt	-	-78°C ~ reflux, 4 h	SEt	29 ; (90) ^a
2	$t\text{BuAl}(\text{OTf})_2$	Pyrrolidine	-78°C ~ reflux, 4 h		30 ; (78) ^a
3	$t\text{BuAl}(\text{OTf})_2$		-78°C ~ r.t., 4 h		31 ; -
4	$t\text{BuAl}(\text{OTf})_2$	MeOTMS	reflux, 0.5 h	OMe	32 ; (14) ^a

(^a) Recovery of starting material

アリルシランによる求核置換反応

先に述べた式 12 の検討において良い結果を示したアリルシランの反応について再度ルイス酸の検討を行うこととした。

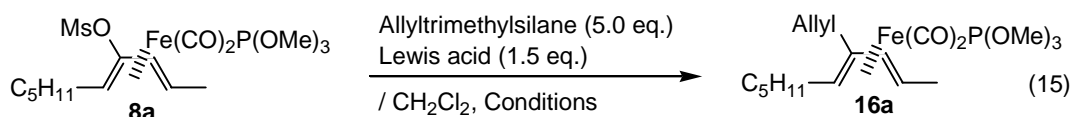


Table 11. Screening of Lewis acid

Entry	Lewis acid	Conditions	Yield (%)
1	BF ₃ ·Et ₂ O	-78 °C ~ reflux, 5 h	-
2	TiCl ₄	-78 °C, 5 min	-
3	EtAlCl ₂	-45 °C, 2 h ~ 0 °C, 2 h	68
4	AlCl ₃	-78 °C, 30 min	25
5	GaCl ₃	-78 °C, 10 min	19 ^a

^a Deironylated compound of **16a**

アリルシランの炭素求核剤への付加反応²³⁾でよく用いられるルイス酸である三フッ化ホウ素エーテル錯体や四塩化チタンで検討を行ったところ反応が進行せず原料回収となったり、原料が分解する結果となった。アルミニウムやガリウムのルイス酸を用いたところ EtAlCl₂ ではまずまずの結果が得られたが、AlCl₃ や GaCl₃ はルイス酸性が強く回収率が非常に悪かった。このように、いずれの場合も式 12, Entry 5 の収率を超えるものは無かった。

基質一般性の検討

次に最適の条件で基質一般性の検討を行った。結果を Table 12 に示している。ジエンの 1 位 4 位がアルキル基で置換された基質、無置換の基質、4 位に嵩高い置換基を有する基質、また 3 位もアルキル基で置換された基質を用いて反応を行うといずれの場合も収率よく反応が進行した(式 16, Table 12)。

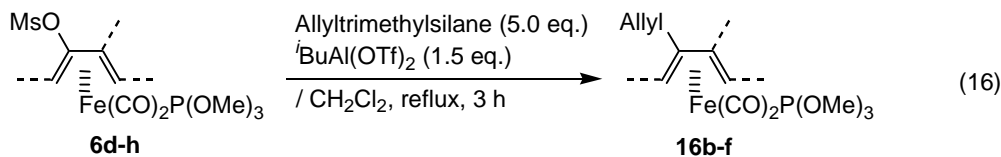


Table 12. Nucleophilic Allylation of Dienylium sulfonate $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex

Entry	Substrate	Yield (%)	Entry	Substrate	Yield (%)
1	6d	16b ; 76 ^a	4	6g	16e ; 57 ^a
2	6e	16c ; 74	5	6h	16f ; 76
3	6f	16d ; 78 ^a			

^a NMR yield (toluene as an internal standard).

様々な置換パターンのアリルシランを用いての検討

さらに反応の適用範囲を広げるため、様々な置換パターンのアリルシランで検討を行うこととした。結果を Table 13 に示している。ケイ素の γ 位が置換されたクロチルトリメチルシランやシンナミルトリメチルシランを用いた場合中程度の収率ではあるが置換生成物を

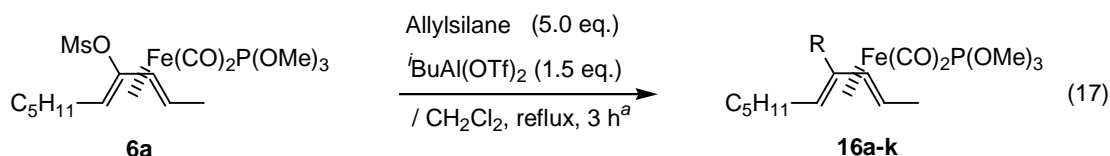


Table 13. Reaction of Dienylium sulfonate $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex

Entry	Allylsilane	R	Yield (%)
1			16a ; 83
2			16g ; 56
3			16h ; 40
4			16i ; trace
5			16j ; -
6			16k ; -

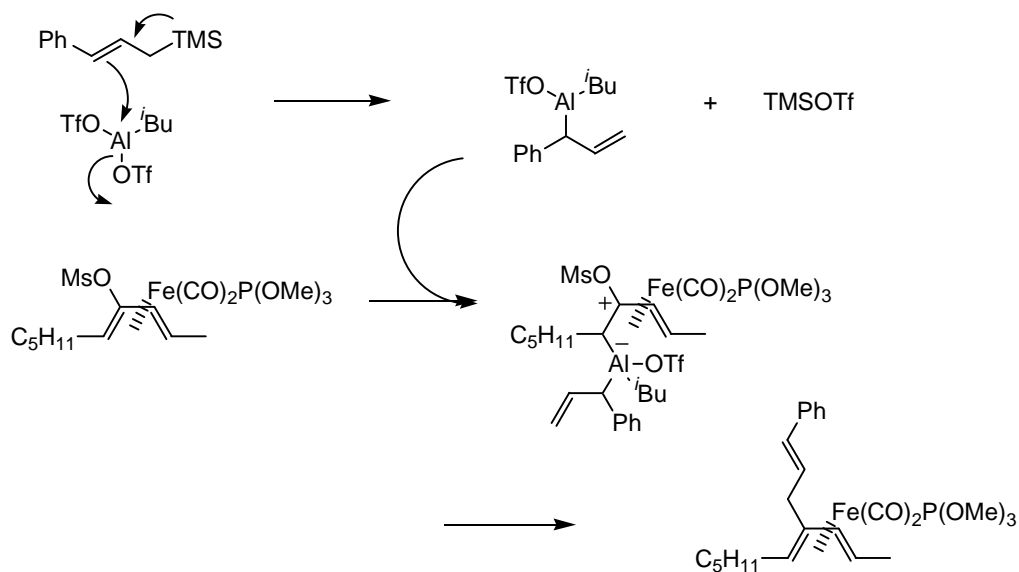
^aLewis acid was added dropwise over 3 h at reflux

得ることができた(Entries 2, 3)。 γ 位が 2 置換になると反応はほとんど進行しなくなるこ

とが分かった(Entry 4)。一方、 β 位が置換されたメタリルトリメチルシランで反応を行うとまったく置換反応は進行しなかった。

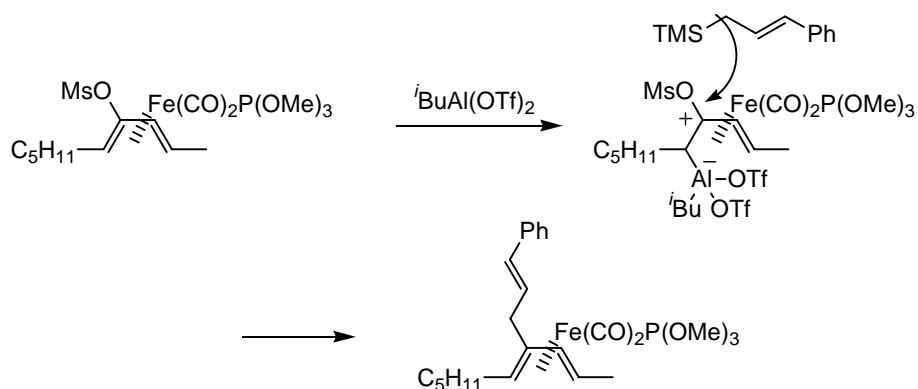
推定反応機構

通常、ケイ素やスズなどのアリル金属化合物は γ 位で求核攻撃が進行する。しかし、ルイス酸との金属交換が起これば、 α 攻撃と γ 攻撃の混合物となる。先のクロチル化やシンナミル化の生成物から分かるように、この置換反応は α 攻撃で反応が進行していることになる。そこで2種類の反応機構が考えられる。1) まずケイ素がルイス酸と金属交換を起こし、アリルアルミニウムが生成した後、ルイス酸上からカチオンへ攻撃する。



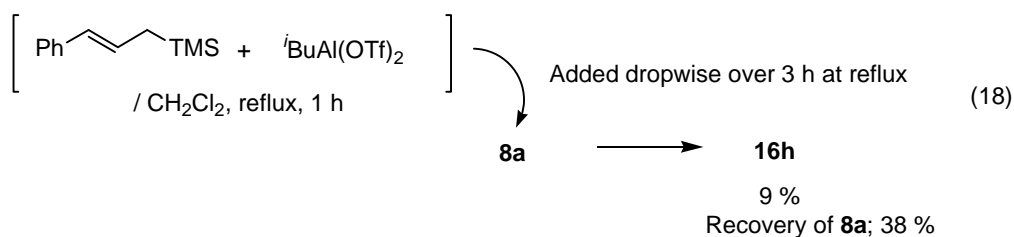
Scheme 5

2) ルイス酸との金属交換は起こらず直接ケイ素の α 位からカチオンへの求核攻撃が進行する。



Scheme 6

そこで反応機構を探るため次の様な実験をおこなってみた。すなわち、予めルイス酸とシンナミルシランを攪拌しておき、金属交換が起こりやすくした後、塩化メチレン中還流している原料に滴下した(式 18)。



もしここで Table 13, Entry 3 より収率が向上するならば、1)の反応機構で進行している可能性が高い。その結果 **16h** は 9%と低収率でしか得られず、原料回収が 38%であった。このことから、1)の反応機構で進行しているとは考えにくい、かといって 2)の反応機構で進行するとも考えにくい。この反応機構については今後詳細に解明していく予定である。

2-5) 有機金属試薬による置換反応

2-4)において有機ケイ素試薬であるアリルシランを用いた反応は収率よく進行した。そこで次に他の有機金属試薬を求核剤として作用させてみた(Table 14)。

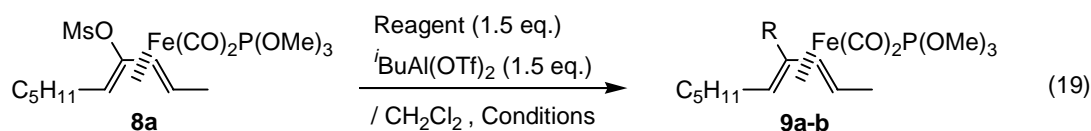


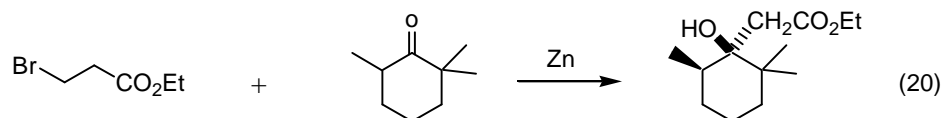
Table 14. Reaction of Dienyl sulfonate Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex with Organometallic Reagents in the presence of ⁱBuAl(OTf)₂

Entry	Reagent	Conditions	R	Yield (%)
1	MeMgBr	reflux, 2 h	9a ; Me	-
2	BEt ₃	reflux, 3 h	9b ; Et	-
3	ZnEt ₂	r.t. 3 h	9b ; Et	68

求核性の高い Grignard 反応剤では目的化合物は得られなかったが、求核性を落としたトリエチルホウ素やジエチル亜鉛で反応をおこなったところ、ジエチル亜鉛が良い結果を示した。

有機亜鉛反応剤の検討

有機亜鉛反応剤はその穏やかな反応性から官能基共存性に優れ、最近再び注目を集めている反応剤である。例えば、 α -ハロカルボニルの Reformatsky 反応(式 20)や、ジアルキル亜鉛とルイス塩基性配位子でのアルデヒドへの触媒的不斉アルキル化反応²⁴⁾、共役ジエン、アセチレン、アルデヒド、ジアルキル亜鉛のニッケル触媒存在下における多成分連結



反応²⁵⁾また亜鉛アート錯体による付加反応²⁶⁾といったものである。

この様な背景のもと、本置換反応において様々な有機亜鉛反応剤で検討を行ってみた。結果を Table 15 に示す。その結果ジアルキル亜鉛が良いということが分かった(Entry 1, 2)。調製が容易で現在最も広く使われているハロゲン化アルキル亜鉛²⁷⁾では、あまり良い結果をえることができなかった(Entry 3-5)。また求核性の高い亜鉛アート錯体やマンガンアート錯体を用いた際、系は複雑となった(Entry 6-7)。また、亜鉛と電気陰性度の近いアルキル金属でもアルキル化反応が進行することが分かった(Entry 8, 9)。

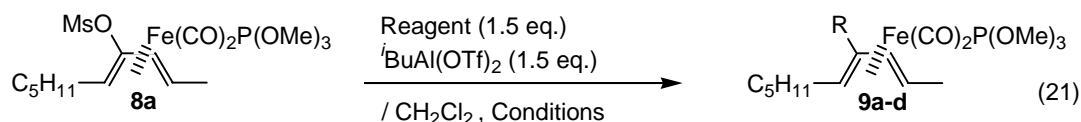


Table 15. Reaction of Dienyl sulfonate Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex with Organozinc Reagents

Entry	Reagent	Electronegativity of central metal	Conditions	R	Yield (%)
1	Et ₂ Zn	1.7	r.t., 2 h	9b ; Et	68
2 ^a	Me ₂ Zn		reflux, 3 h	9a ; Me	80

3	EtZnCl		reflux, 3 h	9b ; Et	10
4	EtZnI		reflux, 3 h	9b ; Et	-
5	EtZnOTf		r.t. 3 h	9b ; Et	<46

6 ^{bc}	Me ₃ ZnLi		r.t. 2 h	9a ; Me	c.m.
7 ^{bd}	Me ₃ MnMgBr		r.t. 2 h	9a ; Me	c.m.

8	Me ₂ Mn (5.0 eq.)	1.6	reflux, 3 h	9a ; Me	72
9	Cp ₂ ZrMe ₂ (5.0 eq.)	1.3	r.t., 1.5 h	9a ; Me	42
10	Bu ₂ Mg (5.0 eq.)	1.3	r.t.	9d ; ⁿ Bu	c.m.

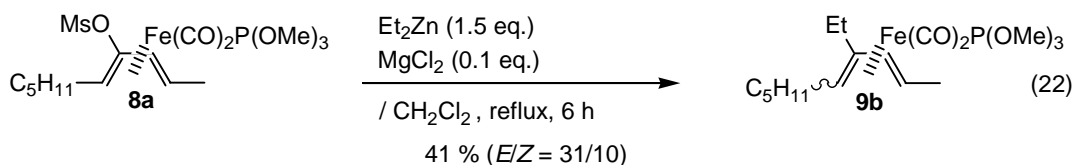
^a MeAl(OTf)₂ was used. ^b Lewis acid free

^c Reaction was carried out in THF. ^d Reaction was carried out in Et₂O

ジアルキル亜鉛反応剤による置換反応

ジアルキル亜鉛の調製法としては、アルキルリチウムと二塩化亜鉛の金属交換、グリニャール反応剤と二塩化亜鉛の金属交換法、ジエチル亜鉛または、ジメチル亜鉛と有機ホウ素試薬の金属交換法などが一般的である^{28), 29)}。

そこで、本置換反応において、様々なジアルキル亜鉛反応剤を用い、アルキル化反応を試みた(Table 16)。グリニャール反応剤(ⁿBuMgCl)と二塩化亜鉛から調製しジオキサンのMgCl₂を取り除いた ⁿBu₂Zn を求核剤として用いたとき、ルイス酸を添加しなくても反応は進行した。この原因として、ⁿBu₂Zn に少量の MgCl₂ が混入していると考え、次のような実験を行った。



触媒量の MgCl_2 と Et_2Zn で反応をおこないエチル化を試みた。その結果低収率ではあるが反応は進行した。しかし、 MgCl_2 の当量を 0.5 等量に増やしても、収率の向上がみられなかったことから、 ${}^n\text{Bu}_2\text{Zn}$ に混在していた MgCl_2 だけが原因ではないと考えられる。グリニャール試薬、ジアルキル亜鉛、ジアルキルマグネシウム、ハロゲン化アルキル亜鉛の組み合わせで、何らかの化学種が生成しているのではないかと考えられるが、NMR では複雑すぎて確認することができなかった。またアルキル基上にエステル官能基を有する亜鉛反応剤を用いたところ、反応は進行しなかった(Entry 4)。

このよに、メチル基や、エチル基の導入はできるものの、一般的なアルキル基の導入はで困難であった。これは、大きな今後の課題である。

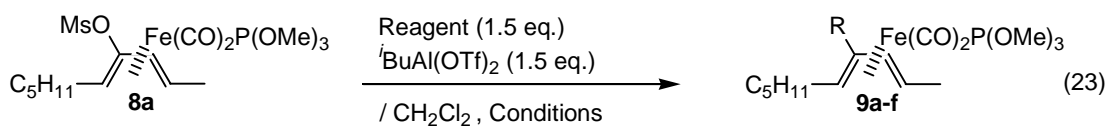


Table 16

Entry	Reagent	Conditions	R	Yield (%)
1	Et_2Zn	r.t., 2 h	9b ; Et	68
2 ^a	Me_2Zn	reflux, 3 h	9a ; Me	80

3 ^b	${}^n\text{Bu}_2\text{Zn}^c$	reflux, 3 h	9d ; ⁿ Bu	49
4	$(\text{AcO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Zn}^d$	reflux, 3 h	9e ; Et	-
5	${}^n\text{Hex}_2\text{Zn}^e$	r.t. 2 h	9f ; Me	-

^a $\text{MeAl}(\text{OTf})_2$ was used. ^b Lewis acid free

^c Prepared by halogen-grignard exchange. ^d Prepared from alkyl iodide and Et_2Zn in the presence of Zn-Copper couple. ^e Prepared by borane-zinc exchange

基質一般性の検討

先のジアルキル亜鉛を用いたアルキル化反応において、収率よく反応が進行したメチル化エチル化反応において基質一般性の検討を行った。結果をそれぞれ Table 17(メチル化)Table 18(エチル化)に示している。メチル化に関しては、ジエンの 3 位に置換基を有する **8h** を用いた場合、収率は低下するものの、他の基質を用いた場合収率よく反応は進行した。

またエチル化に関しては、基質によって反応がうまく進行するものと、回収率の悪いものがあった。

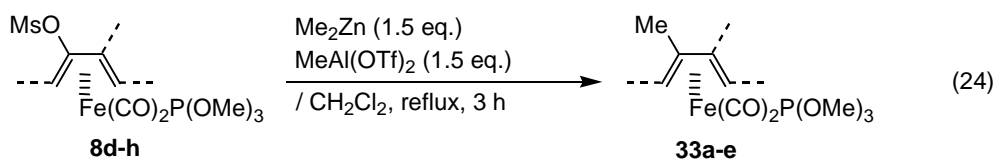


Table 17. Reaction of Dienyl sulfonate $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex with Me_2Zn

Entry	Substrate	Yield (%)	Entry	Substrate	Yield (%)
1		33a ; 62 ^a	4		33d ; quant
2		33b ; 94	5		33e ; 57 ^a
3		33c ; quant			

^a NMR yield (ⁿButyraldehyde as an internal standard).

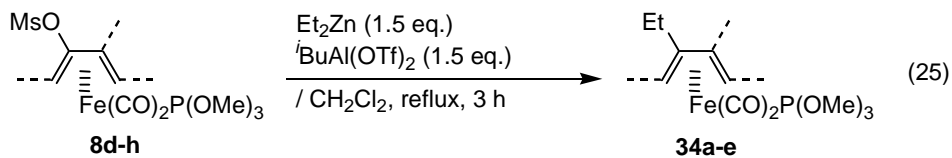


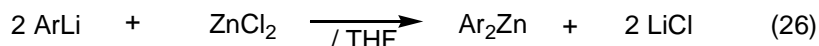
Table 18. Reaction of Dienyl sulfonate $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex with Et_2Zn

Entry	Substrate	Yield (%)	Entry	Substrate	Yield (%)
1		34a ; 25	4		34d ; 67 ^a
2		34b ; 52 ^a	5		34e ; < 25 ^b
3		34c ; 73 ^a			

^a NMR yield (ⁿButyraldehyde as an internal standard). ^b *E,Z* mixture. *E/Z* = 2.3 / 1

ジアリール亜鉛による芳香族求核置換反応

先ほどのジアルキル亜鉛を用いたアルキル化反応が収率よく進行したことから、ジアリール亜鉛²⁹⁾を用いて芳香族求核置換反応を試みた。いずれの亜鉛試薬もアリアルリチウムと二塩化亜鉛から系中で調整したものをを用いた^{29),30)}。



その結果を Table 19 に示している。ベンゼンやチオフェン、フランによる置換反応は収率よく進行した。一方で、含窒素芳香族化合物に関しては、反応はうまく進行しなかった。これは、窒素がルイス酸に強く配位するからだと考えている。

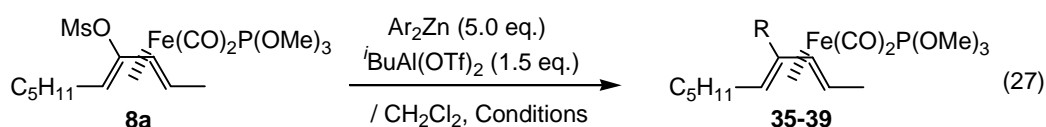


Table 19. Reaction of Dienyl sulfonate Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex with Diarylzinc

Entry	Ar ₂ Zn	Conditions	Ar	Yield (%)
1	Ph ₂ Zn	r.t. 3 h	35 ; Ph	90
2		r.t. 3 h	36 ;	78
3		r.t. 11 h	37 ;	86
4		r.t. 16 h	38 ;	11(5)*
5		r.t. 13 h	39 ;	-

(*) Deironylated compound of **36**

また、置換ベンゼンについても検討をおこなった。ここで、基質 **8a** に関しては *p*-トルエンを導入することはできず、Bis(*p*-tolyl)zinc によって原料の分解が起こっていた。これは Bis(*o*-tolyl)zinc を用いても同じ結果であった。そこで基質に問題があると考えジエンの 1 位、4 位がアルキル基で置換されていない基質 **8e** を用いて反応をおこなったところ、収率よく反応は進行した。また **8f** を用いても良い結果を示した。次に **8e** に対し、様々な置換基を有するベンゼンでの求核置換反応をおこなった。オルト位にメチル基や、パラ位に塩素を有するものでは、低収率ながら、目的化合物を得ることができた。一方パラ位にメトキシ基を有する基質では、主生成物として、化合物 **46** を得る結果となった。これら Entry 5, 6 においては、副生成物として化合物 **47** を得ている。そのため、亜鉛試薬をうまく調製できれば、今後収率の向上が見込めると考えている。

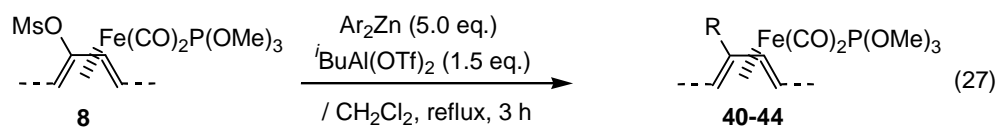
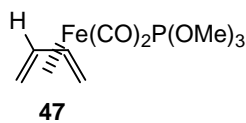
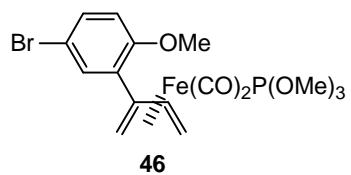


Table 20. Reaction of Dienyl sulfonate $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex with Diarylzinc

Entry	Substrate	Ar_2Zn	Ar	Yield (%)
1	8a		40 ;	c.m.
2	8e		41 ;	97
3	8f		42 ;	67
4	8e		43 ;	25
5	8e		44 ;	-
6	8e		45 ;	44



基質一般性の検討

Table 19 において、収率よく反応が進行したベンゼンやフランによる置換反応を、様々な鉄ジエン錯体を持ちいておこなってみた。結果を Table 21, Table 22 に示している。

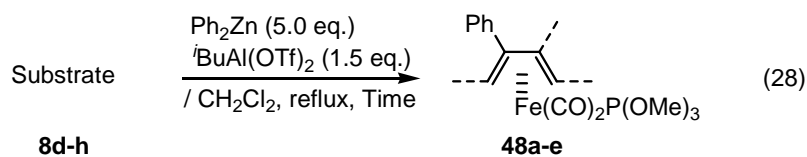
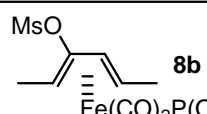
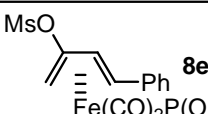
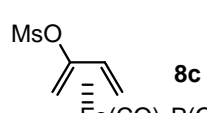
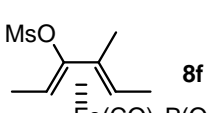
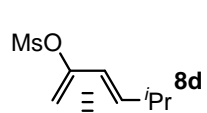


Table 21. Reaction of Dienyl sulfonate Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex with Diphenylzinc

Entry	Substrate	Yield (%)	Entry	Substrate	Yield (%)
1	 8b	48a ; 95	4	 8e	48d ; 78
2	 8c	48b ; 90	5	 8f	48e ; 61 ^a
3	 8d	48c ; 82			

^a NMR Yield (ⁿButyraldehyde as an internal standard).

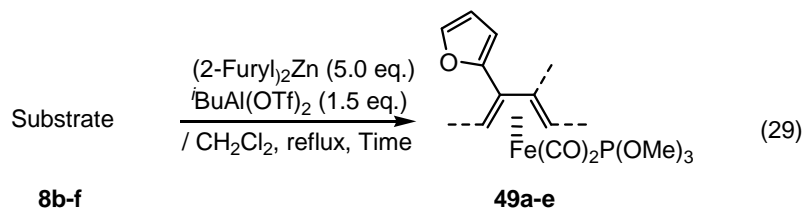
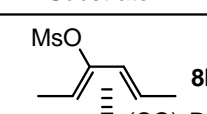
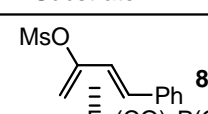
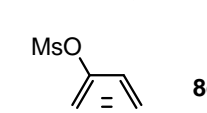
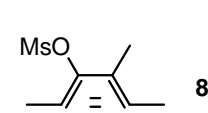
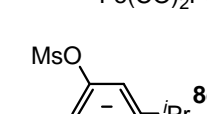


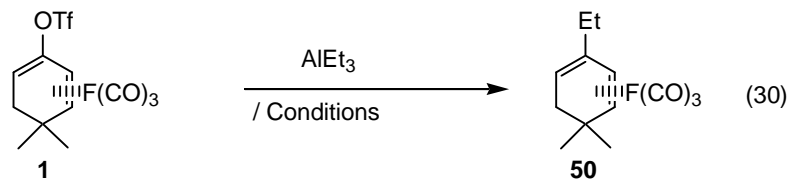
Table 22. Reaction of Dienyl sulfonate Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex with Bis-(2-furyl)zinc

Entry	Substrate	Yield (%)	Entry	Substrate	Yield (%)
1	 8b	49a ; 90	4	 8e	49d ; 86
2	 8c	49b ; 90	5	 8f	49e ; 88 ^a
3	 8d	49c ; 85			

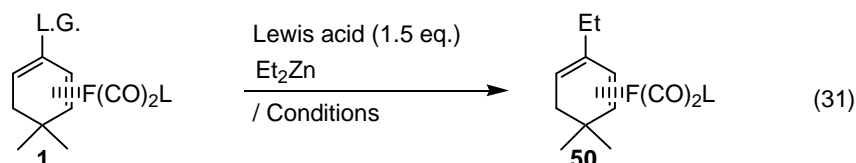
^a NMR Yield (ⁿButyraldehyde as an internal standard).

2-6) 環状の鉄ジエン錯体への適用

環状の鉄ジエン錯体へのエチル化反応はそれほど収率はよくなく、溶媒の1,2-ジクロロエタン由来のクロロ化された化合物が得られる。



そこで、鎖状の鉄ジエン錯体での有機亜鉛の反応を適用してみることにした。基質としては脱離基や配位子をかえて検討を行った。



1a; L.G. = OTf, L = CO
1b; L.G. = OTf, L = P(OMe)₃
1c; L.G. = OMs, L = P(OMe)₃
1d; L.G. = OMs, L = PMe₃

50a; L = CO
50b; L = P(OMe)₃
50c; L = PMe₃

Table 23

Entry	L.G.	Ligand (= L)	Lewis acid	Conditions	Yields (%)
1	OTf	CO	<i>i</i> BuAl(OTf) ₂	r.t. ~ 80 °C, 2 h	-, 80 ^a
2	OTf	CO	AlCl ₃	-45 °C ~ r.t., 0.5 h	-, 63 ^b
3	OTf	CO	EtAlCl ₂	-45 °C ~ r.t., 2 h	7, 53 ^a , 9 ^b
4	OTf	P(OMe) ₃	<i>i</i> BuAl(OTf) ₂	reflux, 4 h	11, 27 ^a , 3 ^b , 20 ^c
5	OMs	P(OMe) ₃	<i>i</i> BuAl(OTf) ₂	reflux, 4 h	35, 26 ^a , trace ^b , 10 ^c
6	OMs	P(OMe) ₃	<i>i</i> BuAl(OTf) ₂	reflux ^d , 12 h	-, 24 ^a
7	OMs	PMe ₃	<i>i</i> BuAl(OTf) ₂	reflux, 1 h	44, 20 ^c
8	OMs	PMe ₃	<i>i</i> BuAl(OTf) ₂	reflux, slow addition 3 h then reflux 6 h	46, 11 ^b , 11 ^c
9 ^e	OMs	PMe ₃	<i>i</i> BuAl(OTf) ₂	reflux, slow addition 3 h then reflux 3 h	61, 8 ^b , 15 ^c

^a Yield of starting material. ^b Yield of chlorinated product. ^c Yield of reduced product. ^d Reaction was carried out in 1,2-dichloroethane. ^e Et₂Zn (10 eq.) was used.

トリフルオロメタンスルホン酸エステル基を有する Fe(CO)₃ 錯体ではジエチル亜鉛由来のエチル化された化合物は得られず、原料回収や、ルイス酸の配位子、溶媒由来のクロロ化されたものが得られてきた(Entries 1-3)。ここで、配位子を P(OMe)₃ に交換すると僅かに目的化合物を得ることができた(Entry 4)。さらに脱離基をメタンスルホン酸エステル基にすると収率の向上が見られた(Entry 5)。ここで脱離能を落としたにも関わらず、反応が進行していることから、この反応は脱離基の脱離能よりもルイス酸が付加するジエンの 1 位炭素の電子密度が大きく関係しているのではないかと示唆される。Entry 4,

5 では、原料回収があることから、反応温度を上げ、反応時間を長くして検討をおこなった。しかし、収率の向上は認められず、逆に目的化合物は得られず、原料を 24 %回収するのみであった(Entry 6)。このことから、ジエン配位子が電子豊富な生成物 50 は反応時間を長くすると系中で壊れていくと考えられる。この Entry 4, 5 の結果を踏まえ、次により σ 供与性の強い PMe_3 へと配位子を交換し、検討を行ったところ反応時間の短縮と収率を向上させることができた(Entry 7)。結果的に最も良かった条件としては、ジエチル亜鉛を 10 当量用いたときであったが、それでも目的化合物は 6 割程度しか得られず、他に副生成物が得られる結果となった。

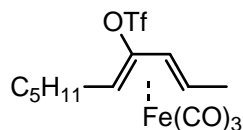
実験項

General. All reactions were performed under a nitrogen atmosphere with magnetic stirring. Column chromatography on silica gel was performed with Fuji Silysia BW-127ZH. Preparative TLC was performed on Wakogel B-5F/TLC-cards (20×20×0.7 cm). Fe(CO)₅ and ZnCl₂ were purchased from Aldrich. AlMe₃, AlEt₃, DIBAL-H, Et₂Zn and Me₂Zn were purchased from Kanto Chem. Co. Ltd. CH₂Cl₂ was distilled from P₂O₅ and CaH₂. Other reagents were purified by standard procedures.

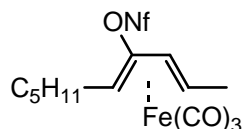
NMR spectra were recorded on JEOL JNM-A500 spectrometer at 500 MHz (¹H-NMR), 126 MHz (¹³C-NMR) or on a Bruker Avance 400 spectrometer at 400 MHz (¹H-NMR), 101 MHz (¹³C-NMR). Chemical shifts are reported in ppm relative to TMS as internal standard. MS were recorded on a JEOL JMS-SX102A system. Infrared spectra were recorded on a JEOL JIR-WINSPACE50 spectrometer.

General Procedure for Synthesis of Dienyl sulfonate Fe(CO)₃ complexes

4-*tert*-Butyldimethylsiloxy-2,4-decadiene Fe(CO)₃ complex (0.1 mmol) in MeCN (1 mL) was added to a suspension of 1.2 equiv. of CsF in MeCN (2 mL) at room temperature. After stirring several hours, the reaction mixture was cooled to 0 °C. 1.1 equiv. of sulfonyl chloride or sulfonic anhydride was added to the mixture. After being stirred for 0.5 h at this temperature, the reaction was quenched with phosphate buffer (pH = 7). After usual workup, the crude product was purified by flash column chromatography on silica gel with EtOAc/hexane mixtures as eluant to provide titled products. The yields were summarized in Table 1. The compounds had following properties.

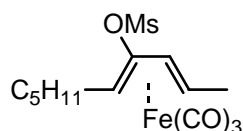


3-Trifluoromethane sulfonyloxy-2,4-decadiene Fe(CO)₃ complex 3b: brown oil; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.52 (1H, dq, *J*_d = 8.2 Hz, *J*_q = 6.2 Hz), 0.91 (3H, t, *J* = 7.1 Hz), 1.09 (1H, ddd, *J* = 9.4, 4.4, 0.7 Hz), 1.28-1.40 (4H, m), 1.45 (3H, d, *J* = 6.1 Hz), 1.50-1.55 (2H, m), 1.64-1.72 (1H, m), 1.94-1.99 (1H, m), 5.51 (1H, d, *J* = 8.2 Hz);

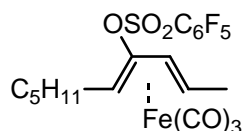


4-Perfluorobutane sulfonyloxy-2,4-decadiene Fe(CO)₃ complex 3a: brown oil; IR (neat) 2940, 2859, 2059, 1984, 1429 cm⁻¹. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.54 (1H, dq, *J*_q = 6.2 Hz, *J*_d = 8.1 Hz), 0.91 (3H, t, *J* = 6.8 Hz), 1.07 (1H, dd, *J* = 9.0, 4.5 Hz), 1.30-1.39 (4H,

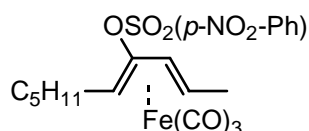
complex **m**), 1.45 (3H, d, $J = 6.2$ Hz), 1.55 (2H, br s), 1.66-1.70 (1H, m), 1.95-2.11 (1H, m). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 14.9, 19.7, 23.3, 29.9, 30.7, 32.2, 48.6, 59.9, 81.8, 129.3; $^{19}\text{F-NMR}$ (500 MHz, C_6F_6) δ 36.1 (2F, t, $J_{\text{F-F}} = 12$ Hz), 41.0 (2F, s), 52.5 (2F, d, $J_{\text{F-F}} = 54$ Hz), 81.2 (3F, t, $J_{\text{F-F}} = 10.5$ Hz); MS(FAB) m/z 576 (M^+);



3-Methane sulfonyloxy-2,4-decadiene $\text{Fe}(\text{CO})_3$ complex 3c: yellow crystal; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), 0.55 (1H, dt, $J_t = 14.3$ Hz, $J_d = 6.3$ Hz), 0.91 (3H, dd, $J = 8.7, 4.4$ Hz), 1.07 (1H, dd, $J = 4.6, 4.6$ Hz), 1.31-1.40 (4H, m), 1.43 (3H, d, $J = 6.1$ Hz), 1.51 (2H, br s), 1.65-1.73 (1H, m), 1.94-2.01 (1H, m), 3.24 (3H, s), 5.55 (1H, d, $J = 8.2$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) δ 13.9, 18.7, 22.4, 28.9, 31.2, 31.5, 38.5, 48.1, 59.2, 81.5, 125.0, 211.4; MS (FAB/NPOE) m/z 372 (M^+);



3-Pentafluorobenzene sulfonyloxy-2,4-decadiene $\text{Fe}(\text{CO})_3$ complex 3d: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), 0.52-0.59 (1H, m), 0.90 (3H, t, $J = 6.8$ Hz), 1.03 (1H, ddd, $J = 9.2, 4.6, 0.73$ Hz), 1.24-1.35 (4H, m), 1.43 (3H, d, $J = 6.2$ Hz), 1.45-1.50 (2H, m), 1.60-1.68 (1H, m), 1.76-1.85 (1H, m), 5.49 (1H, d, $J = 8.2$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 13.9, 18.8, 22.3, 28.9, 31.2, 31.5, 48.2, 58.7, 81.3, 126.0. $^{19}\text{F-NMR}$ (500 MHz, C_6F_6) δ 4.52-4.70 (2F, m), 20.3-20.4 (1F, m), 29.0-29.2 (2F, m); MS(FAB/NPOE) m/z 524 (M^+);

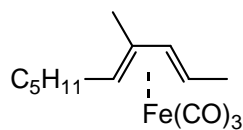


4-(*p*-Nitrobenzene) sulfonyloxy-2,4-hexadiene $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex 3e: yellow crystal; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), 0.51 (1H, dq, $J_d = 8.2$ Hz, $J_q = 6.2$ Hz), 0.87 (3H, t, $J = 6.9$ Hz), 0.97 (1H, t, $J = 6.6$ Hz), 1.23-1.29 (4H, m), 1.39 (3H, d, $J = 6.2$ Hz), 1.51-1.57 (2H, m), 5.32 (1H, d, $J = 8.3$ Hz), 8.22-8.26 (2H, m), 8.45-8.48 (2H, m);

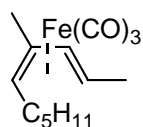
General Procedure for Nucleophilic Substitution of Dienyl sulfonate $\text{Fe}(\text{CO})_3$ complex with ligand of Lewis acid

Dienyl sulfonate $\text{Fe}(\text{CO})_3$ complex (0.1 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) was treated of 1.5 equiv. of Lewis acid. The reaction conditions were summarized in Table 2. The reaction was quenched with phosphate buffer (pH = 7), the reaction residue was filtrated through Celite. After usual workup, the crude product was purified by preparative

TLC (EtOAc/hexane = 1/10) to give **4**. The compound had following properties.



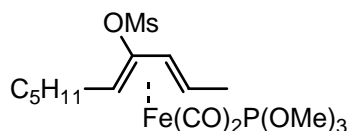
4-Methyl-2,4-(*E*)-decadiene Fe(CO)₃ complex 4-*E*: yellow oil; IR (neat) 2962, 2917, 2859, 2036, 1995, 1452, 1376 cm⁻¹; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.88-0.95 (5H, m), 1.26-1.41 (8H, m), 1.55-1.63 (1H, m), 1.69-1.79 (1H, m), 2.11 (3H, s), 4.96 (1H, d, *J* = 8.0 Hz); ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 14.0, 18.4, 19.1, 22.5, 30.7, 31.1, 31.7, 53.6, 64.7, 86.6, 98.3, 212.9; MS (FAB/NPOE) *m/z* 292 (M⁺);



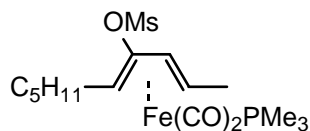
4-Methyl-2,4-(*Z*)-decadiene Fe(CO)₃ complex 4-*Z*: yellow oil; IR (neat) 2939, 2865, 2346, 2044, 1972 cm⁻¹; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.78 (1H, dd, *J* = 8.8, 5.5 Hz), 0.89 (3H, t, *J* = 6.5 Hz), 1.26-1.32 (6H, m), 1.40-1.45 (1H, m), 1.48 (3H, d, *J* = 1.5 Hz), 1.61-1.70 (1H, m), 2.04-2.17 (1H, m), 2.54 (3H, s), ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 13.9, 19.3, 22.4, 27.0, 31.6, 31.9, 32.2, 60.1, 64.9, 89.6, 97.3, 202.1; MS (FAB/NPOE) *m/z* 292 (M⁺);

General Procedure for Ligand Exchange of Methane sulfonyloxy Fe(CO)₃ complexes

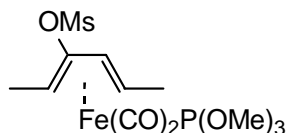
Methane sulfonyloxy Fe(CO)₃ complex (0.1 mmol) in Acetone (0.5 mL) and 1.6 equiv. of Phosphorus ligand was added to a suspension of 2.0 equiv. of Acetone (2 mL) at room temperature. After completion the reaction, the residue was filtrated through Celite. The solvent was evaporated *in vacuo* and the crude product was purified by flash column chromatography on silica gel(EtOAc/hexane = 1/5) to provide ligand exchanged products . The reaction condition and yields were summarized in Table 5. The compounds had following properties.



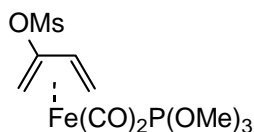
4-Methane sulfonyloxy-2,4-decadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 8a: yellow oil; IR (neat) 2960, 2927, 2854, 2046, 1990, 1957, 1440, 1369, 164, 966, 990 cm⁻¹; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.04 (1H, br s), 0.60 (1H, q, *J* = 7.1 Hz), 0.90 (3H, t, *J* = 6.7 Hz), 1.31-1.32 (7H, m), 1.48 (2H, br s), 1.65-1.72 (1H, m), 1.85-1.91 (1H, m), 3.21 (3H, s), 3.69 (9H, *J*_{P-H} = 11.3 Hz), 5.34 (1H, d, *J* = 7.0 Hz); ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 14.0, 18.2, 22.5, 28.9, 30.9, 31.8, 38.3, 46.3, 51.7, 56.0, 80.9, 125.4, 212.3 (d, ²*J*_{P-C} = 17.6 Hz); MS (FAB/NPOE) *m/z* 368 (M⁺);



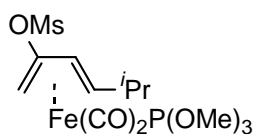
4-Methane sulfonyloxy-2,4-decadiene Fe(CO)₂PMe₃ complex 8c: IR (neat) 2940, 1978, 1903, 1363, 1162 cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ -0.57 (1H, br s), 0.88 (3H, t, *J* = 7.0 Hz), 1.24-1.37 (8H, m), 1.46-1.58 (12H, m), 1.90-2.04 (1H, m), 3.23 (3H, s), 5.36 (1H, d, *J* = 5.9 Hz);



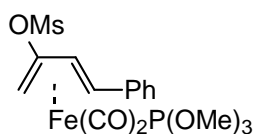
3-Methanesulfonyloxy-2,4-hexadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 8d: IR (neat) 2956, 1990, 1924, 1454, 1363, 1168, 1029; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ -0.016-0.07 (1H, m), 0.59-0.66 (1H, m), 1.33 (3H, d, *J* = 6.0 Hz), 1.48 (3H, d, *J* = 6.0 Hz), 3.71 (9H, d, *J*_{P-H} = 11.5 Hz), 5.34 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz); ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 14.6, 18.6, 38.0, 46.0, 49.9, 51.8 (d, ²*J*_{P-C} = 5.2 Hz), 81.3, 126.3, 212.5 (d, ²*J*_{P-C} = 12.4 Hz); MS (FAB/NPOE) *m/z* 412 (M⁺);



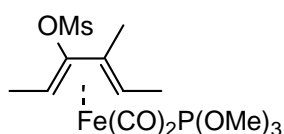
2-Methane sulfonyloxy-1,3-butadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 8e: IR (neat) 2944, 2848, 2001, 1947, 1471, 1369, 1205, 1168 cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.18-0.20 (1H, m), 1.31-1.35 (1H, m), 2.09 (1H, dd, *J* = 4.0, 1.3 Hz), 3.19 (3H, s), 3.63 (9H, d, *J*_{P-H} = 1.7 Hz), 5.50 (1H, s); ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 30.8, 34.9, 37.7, 51.6 (d, ²*J*_{P-C} = 3.1 Hz), 79.9, 128.4, 211.6, 214.5; MS (FAB/NPOE) *m/z* 384 (M⁺); HRMS (FAB/NPOE) calcd for C₁₀H₁₇FeO₈PS (M⁺) 383.9731, found 383.9724.



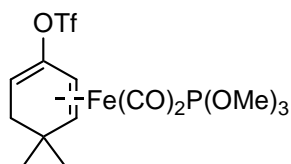
2-Methane sulfonyloxy-4-methyl-1,3-hexadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 8f: IR (neat) 2956, 2848, 2001, 1930, 1797, 1731, 1375, 1182 cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.05-0.11 (2H, m), 1.09 (3H, d, *J* = 6.7 Hz), 1.11 (3H, d, *J* = 6.7 Hz), 1.54-1.65 (1H, m), 1.90 (1H, ddd, *J* = 10.9, 1.7, 4.1 Hz), 3.15 (3H, s), 3.63 (9H, d, *J*_{P-H} = 11.6 Hz), 5.42 (1H, d, *J* = 5.4 Hz); ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 24.5, 26.1 (d, ²*J*_{P-C} = 3.1 Hz), 33.6, 35.1 (d, ²*J*_{P-C} = 9.3 Hz), 37.6, 51.7 (d, ²*J*_{P-C} = 3.1 Hz), 61.8, 81.7, 125.7, 211.5; MS(FAB/NPOE) *m/z* 426 (M⁺); HRMS (FAB/NPOE) calcd for C₁₃H₂₃FeO₈PS (M⁺) 426.0201, found 426.0209.



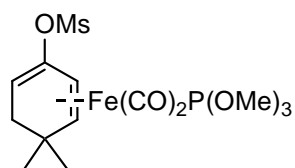
2-Methane sulfonyloxy-4-phenyl-1,3-butadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 8g: IR (neat) 2950, 2842, 1995, 1941, 1797, 1749, 1706, 1598, 1454, 1369, 1187, 1054, 1018 cm⁻¹, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.41 (1H, dd, *J* = 12.7, 4.4 Hz), 1.03 (1H, t, *J* = 7.0 Hz), 2.17 (1H, t, *J* = 3.8 Hz), 3.23 (3H, s), 3.56 (9H, d, *J*_{P-H} = 11.6 Hz), 6.07 (1H, d, *J* = 8.2 Hz), 7.10-7.24 (5H, m); ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 35.6 (d, ²*J*_{P-C} = 9.3 Hz), 37.7, 51.2, 51.7 (d, ²*J*_{P-C} = 3.1 Hz), 79.4, 125.7, 125.9, 126.2, 128.3, 141.0, 210.3, 210.5, 213.5; MS (FAB/NPOE) *m/z* 460 (M⁺); HRMS (FAB/NPOE) calcd for C₁₆H₂₁FeO₈PS (M⁺) 460.0044, found 460.0066.



3-Methane sulfonyloxy-4-methyl-2,4-hexadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 8h: yellow crystal; IR (disk) 2950, 2842, 1978, 1924, 1459, 1357, 1176, 1047, 962 cm⁻¹; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ -0.06- 0.00 (1H, m), 0.56 (1H, dq, *J*_a = 15.6 Hz, *J*_q = 6.2 Hz), 1.36 (3H, dd, *J* = 6.3, 1.1 Hz), 1.52 (3H, dd, *J* = 6.2, 0.68 Hz), 2.28 (3H, d, *J* = 3.3 Hz), 3.24 (3H, s), 3.70 (9H, d, *J* = 11.2 Hz). ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 14.1, 15.5, 15.8, 39.3, 48.2 (d, ²*J*_{P-C} = 7.5 Hz), 48.4 (d, ²*J*_{P-C} = 7.2 Hz), 51.7 (d, ²*J*_{P-C} = 5.2 Hz), 94.1, 126.4, 211.7 (d, ²*J*_{P-C} = 7.3 Hz), 212.6 (d, ²*J*_{P-C} = 8.2 Hz); MS (FAB/NPOE) *m/z* 426 (M⁺); HRMS (FAB/NPOE) calcd for C₁₃H₂₃FeO₈PS (M⁺) 426.0201, found 426.0169.

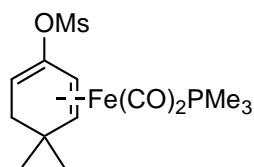


5,5-Dimethyl-2-trifluoromethane sulfonyloxy-2,4-cyclohexadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 1b: yellow oil; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.92 (3H, s), 0.99 (3H, s), 1.66-1.69 (2H, m), 2.24 (1H, t, *J* = 6.0 Hz), 3.25 (1H, d, *J* = 2.4 Hz), 3.58 (9H, d, *J*_{P-H} = 11.8 Hz), 5.30-5.33 (1H, m);



5,5-Dimethyl-2-methane sulfonyloxy-cyclohexa-1,3-diene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 1c: yellow oil; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.88 (3H, s), 0.93 (3H, s), 1.63 (2H, dd, *J* = 4.9,

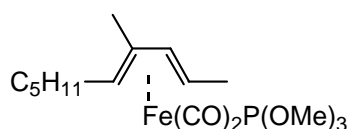
3.1 Hz), 2.15 (1H, t, $J = 6.3$ Hz), 3.11 (3H, s), 3.14 (1H, q, $J = 2.6$ Hz), 3.51 (9H, d, $J_{P-H} = 11.9$ Hz), 5.21-5.24 (1H, m); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): δ 30.9, 34.5 (d, $^3J_{P-C} = 5.2$ Hz), 35.0, 37.8, 43.8, 51.5 (d, $^2J_{P-C} = 3.2$ Hz), 53.6 (d, $^2J_{P-C} = 12.5$ Hz), 64.0 (d, $^2J_{P-C} = 5.2$ Hz), 77.7, 127.2;



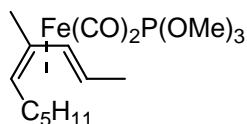
5,5-Dimethyl-2-methane sulfonyloxy-cyclohexa-1,3-diene $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PMe}_3$ complex 1d: yellow oil; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 0.94 (3H, s), 0.97 (3H, s), 1.31 (9H, d, $J_{P-H} = 8.9$ Hz), 1.62 (1H, d, $J = 3.6$ Hz), 2.09 (1H, dd, $J = 6.5, 3.1$ Hz), 2.95 (1H, t, $J = 3.5$ Hz), 3.19 (3H, s), 5.15-5.18 (1H, m);

General Procedure for Alkylation of Methane sulfonyloxy $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex with ligand of Lewis acid

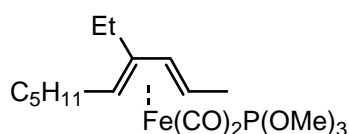
To a solution of Methane sulfonyloxy $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex (0.1 mmol) in CH_2Cl_2 (Toluene) was added dropwise over 3 h, at reflux (80°C), a solution of 1.5 equiv. of $\text{R}_2\text{Al}(\text{OTf})$ prepared from 1.5 equiv. of $\text{AlMe}_3(\text{AlEt}_3)$ and 3.0 equiv. of TfOH in CH_2Cl_2 (Toluene) (2 mL). After addition of the Lewis acid, the reaction was quenched with phosphate buffer (pH = 7) and filtrated through Celite. After usual workup the crude product was purified by flash column chromatography with EtOAc/hexane = 1/50 as eluant to provide **9a-b**. The yields were summarized in Table 8.



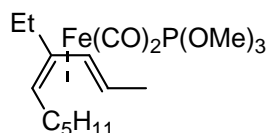
4-Methyl-2,4-decadiene $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex 9a-*E*: yellow oil; IR (neat) 2939, 2842, 1978, 1918, 1459, 1380, 1259, 1182, 1024, 782, 734 cm^{-1} ; ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 0.39-0.44 (2H, m), 0.88 (3H, t, $J = 7.0$ Hz), 1.25-1.39 (9H, m), 1.60-1.65 (2H, m), 2.10 (3H, d, $J = 2.7$ Hz), 3.67 (9H, $J_{P-H} = 11.0$ Hz), 4.76 (1H, d, $J = 8.2$ Hz); ^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ 14.0, 18.5, 18.8, 22.6, 30.7, 31.2, 31.8, 51.3, (d, $^2J_{P-C} = 3.1$ Hz), 51.7 (d, $^2J_{P-C} = 5.2$ Hz), 62.2, 86.3, 96.5, 214.4 (d, $^2J_{P-C} = 12.4$ Hz), 215.7; MS (FAB/NPOE) m/z 388 (M^+);



4-Methyl-2,4-decadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 9a-*Z*: yellow oil; IR (neat) 2962, 2848, 1990, 1924, 1683, 1029 cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.26 (1H, q, *J* = 8.4 Hz), 0.88 (3H, t, *J* = 7.0 Hz), 1.02-1.10 (1H, m), 1.26-1.32 (4H, m), 1.37 (3H, d, *J* = 6.1 Hz), 1.45-1.67 (3H, m); 2.00-2.05 (1H, m), 3.72 (9H, d, *J* = 11.1 Hz), 5.33 (1H, d, *J* = 9.1 Hz); ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 14.1, 18.9, 22.6, 27.1, 31.8, 31.9, 32.1, 52.0 (d, ²*J*_{P-C} = 5.2 Hz), 59.2, 62.1, 90.6, 106.4, 203.7; MS (FAB/NPOE) *m/z* 388 (M⁺); HRMS (FAB/NPOE) calcd for C₁₆H₂₉FeO₅P 388.1102 (M⁺), found 388.1099;



4-Ethyl-2,4-decadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 9b-*E*: yellow oil; IR (neat) 2939, 2854, 1978, 1913, 1459, 1375, 1259, 1182, 1024, 765 cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.35-0.52 (2H, m); 0.88 (3H, t, *J* = 6.7 Hz), 1.25-1.41 (10H, m), 1.54-1.68 (2H, m), 2.20-2.29 (1H, m), 2.43-2.53 (1H, m), 3.69 (9H, d, *J* = 11.2 Hz), 4.72 (1H, d, *J* = 8.2 Hz); ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 14.1, 15.1, 18.9, 22.6, 25.2, 30.3, 31.3, 31.9, 51.4 (d, ²*J*_{P-C} = 4.1 Hz), 52.3, 61.8, 84.2, 101.9, 214.4, 214.5; MS (FAB⁺) *m/z* 402; HRMS (FAB/NPOE) calcd for C₁₇H₃₁FeO₅P 402.1259 (M⁺), found 402.1255.

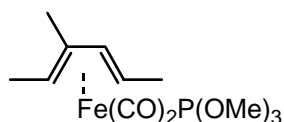


4-Ethyl-2,4-decadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 9b-*Z*: yellow oil; IR (neat) 2944, 2358, 1984, 1930, 1695, 1454, 1043 cm⁻¹; ¹H-NMR; 0.26 (1H, q, *J* = 6.2 Hz), 0.87 (3H, t, *J* = 6.9 Hz), 0.98-1.09 (1H, m), 1.20 (3H, t, *J* = 7.3 Hz), 1.26-1.33 (5H, m), 1.37 (3H, d, *J* = 6.1 Hz), 1.43-1.47 (1H, m), 1.59-1.66 (1H, m), 2.00 (1H, br s), 2.85-3.00 (2H, m), 3.72 (9H, d, *J*_{P-H} = 11.1 Hz), 5.32 (1H, d, *J* = 8.9 Hz); ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 9.0, 10.9, 14.1, 18.9, 22.7, 31.8, 31.9, 32.1, 51.9 (d, ²*J*_{P-C} = 5.2 Hz), 58.6, 62.0, 88.1, 89.6, 206.7; MS (FAB/NPOE) 402 *m/z* (M⁺); HRMS (FAB/NPOE) calcd for C₁₇H₃₁FeO₅P 402.1259 (M⁺), found 402.1242.

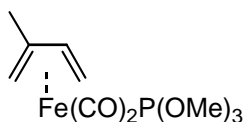
General Procedure for Nucleophilic Methylation of Methane sulfonyloxy Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex with Me₂Zn

To a solution of Methane sulfonyloxy Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex (0.1 mmol) and Me₂Zn (1.5 equiv.) in CH₂Cl₂ was added dropwise over 3 h, at reflux, a solution of 1.5 equiv. of MeAl(OTf)₂ which was prepared from 1.5 equiv. of AlMe₃ and 3.0 equiv. of TfOH at 0°C

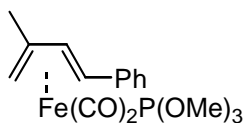
for 0.5 h in CH₂Cl₂ (2 mL). After addition of the Lewis acid, the reaction was quenched with phosphate buffer (pH = 7) and filtrated through Celite. Followed by usual workup the crude product was purified by flash column chromatography with EtOAc/hexane = 1/50 as eluant to provide **9a**, **33a-e**. The yields were summarized in Table 15 and 17. The compounds had following properties.



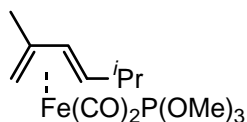
3-Methyl-2,4-hexadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 33a: yellow oil; IR (neat) 2956, 2859, 2341, 1978, 1918, 1446, 1380, 1037 cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.32-0.49 (2H, m), 1.27(3H, d, *J* = 10.7 Hz), 1.33 (3H, dd, *J* = 6.3, 1.3 Hz), 2.10 (3H, d, *J* = 3.4 Hz), 3.68 (9H, d, *J* = 11.2 Hz), 4.80 (1H, d, *J* = 7.7 Hz); ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 15.8, 18.3, 19.0, 51.4 (d, ²*J*_{P-C} = 4.2 Hz), 55.5, 55.6, 86.2, 97.6, 214.5 (d, ²*J*_{P-C} = 9.3 Hz), 215.9 (d, ²*J*_{P-C} = 5.2 Hz);



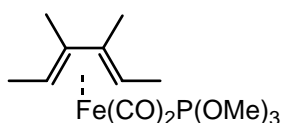
2-Methyl-1,3-butadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 33b: yellow oil; IR (neat) 2987, 1984, 1924, 1446, 1187, 1054, 1012 cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ -0.40- -0.34 (1H, m), -0.044 (1H, d, *J* = 2.8 Hz), 1.39-1.42 (1H, m), 1.63 (1H, m), 2.16 (3H, d, *J* = 0.76 Hz), 3.62 (9H, d, ²*J*_{P-H} = 5.8 Hz), 5.03 (1H, t, *J* = 7.6 Hz). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 23.0, 37.3 (d, ²*J*_{P-C} = 3.5 Hz), 42.0, 51.3, 83.5, 100.4, 213.7 (d, ²*J*_{P-C} = 10.0 Hz); MS (FAB/NPOE) *m/z* 304 (M⁺); HRMS (FAB/NPOE) calcd for C₁₀H₁₇FeO₅P (M⁺) 304.0163, found 304.0199.



3-Methyl-1-phenyl-1,3-butadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 33d: yellow oil; IR (neat) 2967, 2842, 1995, 1924, 1598, 1454, 1029 cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.20 (1H, d, *J* = 6.5 Hz), 1.26 (1H, t, *J* = 8.8 Hz), 1.70 (1H, s), 2.24 (3H, d, *J* = 1.6 Hz), 3.51 (9H, ²*J*_{P-H} = 5.8 Hz), 5.62 (1H, d, *J* = 4.3 Hz), 7.03-7.19 (5H, m). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 23.2, 42.4, 51.3, 57.8, 83.9, 96.8 (d, ²*J*_{P-C} = 1.0 Hz), 124.9, 126.0, 128.1, 142.5, 213.1 (d, ²*J*_{P-C} = 5.8 Hz), 214.0; MS (FAB/NPOE) *m/z* 380 (M⁺); HRMS (FAB/NPOE) calcd for C₁₆H₂₁FeO₅P (M⁺) 380.0476, found 380.0471.



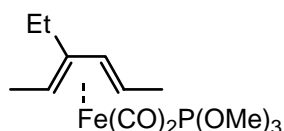
2,5-Dimethyl-1,3-hexadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 33c: yellow oil; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ -0.11 (1H, d, *J* = 5.6 Hz), 0.36 (1H, t, *J* = 8.3 Hz), 0.94 (1H, s), 1.06 (6H, dd, *J* = 6.8, 2.5 Hz), 1.38 (1H, d, *J* = 5.8 Hz), 1.41-1.58 (1H, m), 2.09 (3H, d, *J* = 1.3 Hz), 3.60 (9H, ²*J*_{P-H} = 5.7 Hz), 4.87 (1H, d, *J* = 4.1 Hz). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 22.3, 24.3, 26.3 (d, ³*J*_{P-C} = 1.2 Hz), 33.6, 42.0 (d, ²*J*_{P-C} = 5.0 Hz), 51.4 (d, ²*J*_{P-C} = 1.6 Hz), 68.6 (d, ²*J*_{P-C} = 3.7 Hz), 85.3, 96.7; MS (FAB/NPOE) *m/z* 346 (M⁺); HRMS (FAB/NPOE) calcd for C₁₃H₂₃FeO₅P (M⁺) 346.0633, found 346.0602.



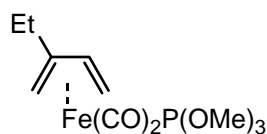
3,4-Dimethyl-2,4-hexadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 33e: yellow oil; IR (neat) 2956, 2848, 1972, 1913, 1791, 1446, 1375, 1187, 1029, 754 cm⁻¹; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.23-0.30 (2H, m), 1.36 (6H, dd, *J* = 6.5, 1.0 Hz), 2.11 (6H, d, *J* = 4.0 Hz), 3.67 (9H, d, *J* = 11.5 Hz); ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 14.9, 16.7, 51.4 (d, ²*J*_{P-C} = 4.2 Hz), 53.7 (d, ²*J*_{P-C} = 6.3 Hz), 95.9 (d, ³*J*_{P-C} = 2.1 Hz), 214.4 (d, ²*J*_{P-C} = 6.2 Hz); MS (FAB/NPOE) *m/z* 346 (M⁺); HRMS (FAB/NPOE) calcd for C₁₃H₂₃FeO₅P (M⁺) 346.0633, found 346.0623.

General Procedure for Nucleophilic Ethylation of Methane sulfonyloxy Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex with Et₂Zn

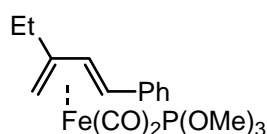
To a solution of Methane sulfonyloxy Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex (0.1 mmol) and Et₂Zn (1.5 equiv.) in CH₂Cl₂ was added dropwise over 3 h, at reflux, a solution of 1.5 equiv. of *t*-BuAl(OTf)₂ which was prepared from 1.5 equiv. of DIBAL-H and 3.0 equiv. of TfOH at 0°C for 0.5 h in CH₂Cl₂ (2 mL). After addition of the Lewis acid, the reaction was quenched with phosphate buffer (pH = 7), the mixture was filtrated through Celite 545. Followed by usual workup the crude product was purified by flash column chromatography with EtOAc/hexane = 1/50 as eluant to provide **9b**, **34a-e**. The yields were summarized in Table 15 and 18. The compounds had following properties.



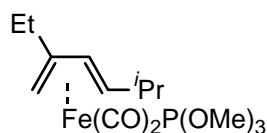
3-Ethyl-2,4-hexadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 34a: yellow oil; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.38-0.45 (2H, m), 1.25 (3H, t, *J* = 7.5 Hz), 1.31 (3H, d, *J* = 6.0 Hz), 1.33 (3H, dd, *J* = 6.3, 1.5 Hz), 2.20-2.30 (1H, m), 2.44-2.52 (1H, m), 3.69 (9H, *J*_{P-H} = 11.0 Hz), 4.74 (1H, d, *J* = 8.0 Hz);



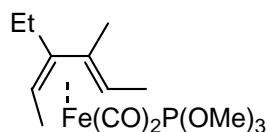
2-Ethyl-1,3-butadiene $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex 34b: yellow oil; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ -0.38- -0.33 (1H, m), -0.11 (1H, d, $J = 6.7$ Hz), 1.28 (3H, t, $J = 7.5$ Hz), 1.40-1.44 (1H, m), 1.61 (1H, t, $J = 1.67$ Hz), 2.35 (2H, q, $J = 7.4$ Hz), 3.63 (9H, d, $J = 11.6$ Hz), 5.05 (1H, t, $J = 7.6$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ 15.8, 30.4, 37.4 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 7.5$ Hz), 40.9, 51.3 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 2.9$ Hz), 82.1, 106.6, 213.7 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 18.7$ Hz), 215.8 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10.5$ Hz); MS (FAB/NPOE) m/z 318; HRMS (FAB/NPOE) calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{FeO}_5\text{P}$ (M^+) 318.0320, found 318.0341.



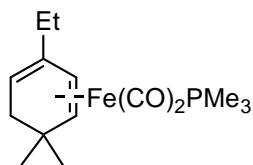
3-Ethyl-1-phenyl-1,3-butadiene $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex 34d: yellow oil; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.15 (1H, dd, $J = 13.1, 1.5$ Hz), 1.28 (1H, t, $J = 9.3$ Hz), 1.34 (3H, t, $J = 7.5$ Hz), 2.42 (2H, q, $J = 7.4$ Hz), 3.51 (9H, $J_{\text{P-H}} = 11.5$ Hz), 5.61 (1H, d, $J = 8.7$ Hz), 7.04-7.19 (5H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ 15.6, 30.4, 41.3 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 8.3$ Hz), 51.3 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 3.1$ Hz), 58.1, 82.5, 102.8 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 2.1$ Hz), 213.1 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 11.4$ Hz), 213.8 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10.3$ Hz); MS (FAB/NPOE) m/z 394; HRMS (FAB/NPOE) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{FeO}_5\text{P}$ (M^+) 394.0633, found 394.0657.



2-Ethyl-5-methyl-1,3-hexadiene $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex 34c: yellow oil; IR (neat) 2925, 2848, 1984, 1924, 1459, 1375, 1182, 1029, 759 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ -0.16 (1H, d, $J = 11.7$ Hz), 0.36 (1H, td, $J_t = 8.69$ Hz, $J_a = 3.17$ Hz), 1.06 (6H, dd, $J = 6.6, 1.3$ Hz), 1.25 (3H, t, $J = 7.5$ Hz), 1.40 (1H, d, $J = 6.24$ Hz), 1.50-1.58 (1H, m), 2.28 (2H, q, $J = 7.5$ Hz), $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ 16.5, 24.3, 26.3, 30.1, 33.6, 40.8 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 9.3$ Hz), 51.4 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 3.0$ Hz), 69.0 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 5.2$ Hz), 84.2, 102.8, 213.8 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 21.8$ Hz), 218.0 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 7.2$ Hz); MS (FAB/NPOE) m/z 360 (M^+); HRMS (FAB/NPOE) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{FeO}_5\text{P}$ (M^+) 360.0789, found 360.0779.



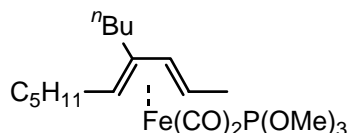
3-Ethyl-4-methyl-2,4-hexadiene $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex 34e: yellow oil; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.22-0.36 (2H, m), 1.21 (3H, t, $J = 7.3$ Hz), 1.33 (3H, dd, $J = 6.2, 1.1$ Hz), 1.97 (3H, d, $J = 3.2$ Hz), 2.81 (2H, q, $J = 7.3$ Hz), 3.71 (9H, d, $J_{\text{P-H}} = 11.1$ Hz);



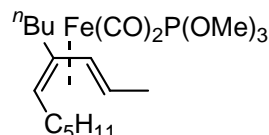
5,5-Dimethyl-2-ethyl-1,3-cyclohexadiene Fe(CO)₂PMe₃ complex 50c: ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (3H, s), 0.97 (3H, s), 1.22 (3H, t, *J* = 7.3 Hz), 1.28 (9H, d, *J*_{P-H} = 8.2 Hz), 1.52 (1H, d, *J* = 14.6 Hz), 1.67 (1H, d, *J* = 14.3 Hz), 2.07 (1H, t, *J* = 7.0 Hz), 2.11-2.31 (2H, m), 2.71 (1H, s), 4.62 (1H, t, *J* = 5.8 Hz); ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 15.3, 20.2 (d, ¹*J*_{P-C} = 26.0 Hz), 29.3, 31.4, 34.2 (d, ³*J*_{P-C} = 5.2 Hz), 35.5, 44.5, 57.1 (d, ²*J*_{P-C} = 8.3 Hz), 70.2 (d, ²*J*_{P-C} = 6.2 Hz), 80.5, 106.2, 215.9 (d, ²*J*_{P-C} = 23.8 Hz), 221.8 (d, ²*J*_{P-C} = 9.3 Hz);

Synthesis of *n*-Butyl-2,4-decadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 9

A solution of *n*BuMgCl in THF (0.7 M, 10.0 eq.) was added to a solution of ZnCl₂ (5.0 eq.) in THF (2 mL) at room temperature. After stirring for 1 h, excess 1,4-Dioxane was added. After stirring for 1 h, MgCl₂-1,4-Dioxane complex was filtrated under nitrogen and then a solvent was transfer THF to CH₂Cl₂ (2 mL). The *n*Bu₂Zn in CH₂Cl₂ (2 mL) was added to a solution of Methane sulfonyloxy Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex in CH₂Cl₂ (1 mL) over 3 h at reflux. After the addition, the reaction was quenched by addition of phosphate buffer (pH = 7), and filtrated through Celite. After usual workup, the crude product was purified by preparative TLC to give titled product.



4-*n*-Butyl-2,4-decadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 9d-*E*: yellow oil; MS (FAB/NPOE) *m/z* 374 (M⁺);

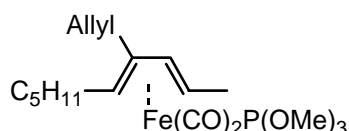


4-*n*-Buthyl-2,4-decadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 9d-*Z*: yellow oil; MS (FAB/NPOE) *m/z* 374 (M⁺);

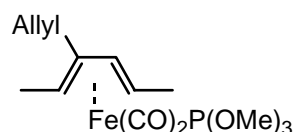
General Procedure for Allylation of Methanesulfonyloxy Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex with Allyltrimethylsilane

To a solution of Methane sulfonyloxy Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex (0.1 mmol) and Allyltrimethylsilane (5.0 equiv.) in CH₂Cl₂ was added dropwise over 3 h ,at reflux, a

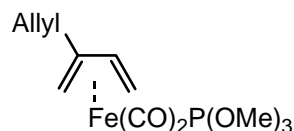
solution of 1.5 equiv. of $i\text{BuAl}(\text{OTf})_2$ which was prepared from 1.5 equiv. of DIBAL-H and 3.0 equiv. of TfOH at 0°C for 0.5 h in CH_2Cl_2 (2 mL). After addition of the Lewis acid, the reaction was quenched with phosphate buffer ($\text{pH} = 7$), the mixture was filtrated through Celite. Followed by usual workup the crude product was purified by flash column chromatography with $\text{EtOAc}/\text{hexane} = 1/50$ as eluant to provide **16a-i**. The yields were summarized in Table 12 and 13. The compounds had following properties.



4-Allyl-2,4-decadiene $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex 16a: yellow oil; IR(neat) 2940, 2852, 1978, 1918, 1029 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 0.37-0.56 (2H, m), 0.88 (3H, t, $J = 6.8$ Hz), 1.21-1.30 (7H, m), 1.32-1.43 (2H, m), 1.55-1.71 (2H, m), 2.98 (1H, d, $J = 15.1$, 5.3 Hz), 3.19 (1H, dd, $J = 15.0$, 6.6 Hz), 3.69 (9H, d, $J_{\text{P-H}} = 11.2$ Hz), 4.71 (1H, d, $J = 8.2$ Hz), 5.14 (1H, d, $J = 10.0$ Hz), 5.22 (1H, d, $J = 17.1$ Hz), 5.99-6.09 (1H, m); MS (FAB/NPOE) m/z ; HRMS (FAB/NPOE) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{FeO}_5\text{P}$ (M^+) 414.1259, found 414.1225.

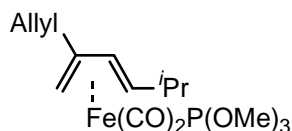


3-Allyl-2,4-hexadiene $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex 16b: yellow oil; IR (neat) 2950, 2854, 1976, 1914, 1033 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 0.39-0.50 (2H, m), 1.30 (3H, d, $J = 6.0$ Hz), 1.33 (3H, d, $J = 6.0$ Hz), 2.98 (1H, dd, $J = 15.3$, 5.0 Hz), 3.20 (1H, dd, $J = 15.0$, 6.0 Hz), 3.69 (9H, d, $J_{\text{P-H}} = 11.0$ Hz), 4.74 (1H, d, $J = 8.0$ Hz), 5.13 (1H, d, $J = 10.0$ Hz), 5.21 (1H, d, $J = 8.3$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ 15.4, 19.0, 36.4, 51.5 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 3.9$ Hz), 52.3 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 5.9$ Hz), 54.9 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 5.4$ Hz), 85.5, 99.0, 116.0, 136.8, 214.1, 214.2; MS (FAB/NPOE) m/z 358 (M^+); HRMS (FAB/NPOE) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{FeO}_5\text{P}$ (M^+) 358.0633, found 358.0641.

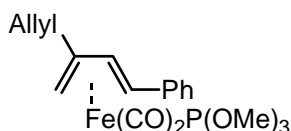


2-Allyl-1,3-butadiene $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex 16c: yellow oil; IR (neat) 2944, 2842, 1984, 1924, 1024 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ -0.39 (1H, t, $J = 9.8$ Hz), -0.15 (1H, d, $J = 6.0$ Hz), 1.39 (1H, br s), 1.54 (1H, s), 3.00 (2H, br s), 3.56 (9H, $J_{\text{P-H}} = 11.5$ Hz), 4.97 (1H, t, $J = 7.5$ Hz), 5.05 (1H, d, $J = 10.0$ Hz), 5.14 (1H, d, $J = 17.0$ Hz), 5.94-6.02 (1H, m). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ 37.7 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 7.1$ Hz), 41.2, 41.4, 51.3 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 2.0$ Hz), 83.1, 102.7, 116.3, 137.1, 213.5 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 18.6$ Hz), 215.5 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10.4$ Hz); MS (FAB/NPOE) m/z 330 (M^+); HRMS (FAB/NPOE) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{FeO}_5\text{P}$ (M^+)

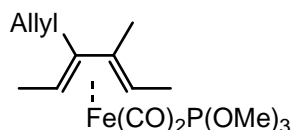
330.0320, found 330.0304.



2-Allyl-5-methyl-1,3-hexadiene $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex 16d: yellow oil; IR (neat) 2950, 2848, 1984, 1924, 1454, 1187, 1043 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ -0.12 (1H, d, $J = 11.6$ Hz), 0.42 (1H, td, $J = 8.5$ Hz, $J_d = 3.5$ Hz), 1.05 (6H, d, $J = 6.4$ Hz), 1.40 (1H, d, $J = 6.1$ Hz), 1.54 (1H, q, $J = 6.5$ Hz), 2.97-3.06 (2H, m), 3.63 (9H, d, $J_{\text{P-H}} = 11.0$ Hz), 4.86 (1H, d, $J = 8.5$ Hz), 5.09 (1H, d, $J = 10.0$ Hz), 5.18 (1H, dd, $J = 17.0, 1.5$ Hz), 6.00-6.08 (1H, m). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ 24.3, 26.3, 26.3, 33.6, 41.1 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 11.2$ Hz), 51.5 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 3.9$ Hz), 69.3, 85.2, 98.7, 115.9, 138.0, 213.5, 217.7; MS (FAB/NPOE) m/z 372 (M^+); HRMS (FAB/NPOE) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{FeO}_5\text{P}$ (M^+) 372.0789, found 372.0771.

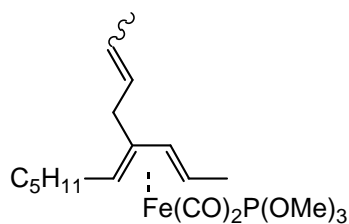


3-Allyl-1-phenyl-1,3-butadiene $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex 16e: yellow oil; IR (neat) 2939, 2859, 1984, 1930, 1737, 1066, 1024, 771 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.18 (1H, d, $J = 13.3$ Hz), 0.13 (1H, d, $J = 0.9$ Hz), 1.69 (1H, s), 3.11 (1H, dd, $J = 14.8, 6.3$ Hz), 3.19 (1H, dd, $J = 17.5, 5.5$ Hz), 3.51 (9H, $J_{\text{P-H}} = 11.5$ Hz), 5.17 (1H, d, $J = 9.8$ Hz), 5.26 (1H, d, $J = 17.2$ Hz), 5.59 (1H, d, $J = 9.0$ Hz), 6.08-6.14 (1H, m), 7.06-7.24 (5H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ 41.3, 41.4 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 8.3$ Hz), 51.4 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 3.0$ Hz), 58.6, 83.5, 98.8, 116.7, 125.0, 126.0, 128.1, 136.9, 142.4, 213.0 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 11.3$ Hz), 213.6 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 4.2$ Hz); MS (FAB/NPOE) m/z 406 (M^+); HRMS (FAB/NPOE) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{FeO}_5\text{P}$ (M^+) 406.0633, found 406.0619.

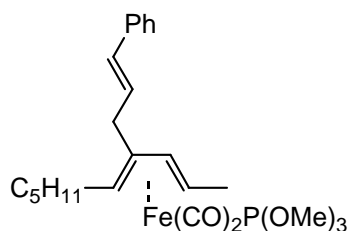


3-Allyl-4-methyl-2,4-hexadiene $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex 16f: yellow oil; IR (neat) 2963, 2848, 1972, 1913, 1731, 1641, 1454, 1380, 1182, 1024, 910; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 0.25-0.40 (2H, m), 1.35 (6H, dd, $J = 6.3, 1.1$ Hz), 2.09 (3H, d, $J = 3.0$ Hz), 3.14 (1H, dd, $J = 15.8, 5.8$ Hz), 3.36 (1H, dd, $J = 16.0, 6.0$ Hz), 3.68 (9H, d, $J_{\text{P-H}} = 11.0$ Hz), 5.08 (1H, dd, $J = 10.1, 1.5$ Hz), 5.16 (1H, dd, $J = 17.2, 1.7$ Hz), 5.93-6.01 (1H, m). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ 14.1, 16.0, 16.6, 33.4, 51.4, (d, $^2J_{\text{P-C}} = 4.0$ Hz), 53.0 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 7.2$ Hz), 54.2 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 7.3$ Hz), 96.3, 96.5 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 2.0$ Hz), 115.1, 136.1, 214.2 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 3.2$ Hz), 214.4 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 3.2$ Hz). MS (FAB/NPOE) m/z 372 (M^+); HRMS (FAB/NPOE) calcd

for $C_{15}H_{25}FeO_5P$ (M^+) 372.0789, found 372.0811.



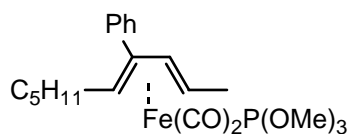
4-(2-Butene)-2,4-decadiene $Fe(CO)_2P(OMe)_3$ complex 16g: yellow oil;



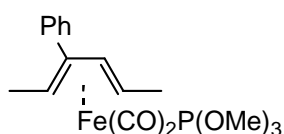
4-(3-Phenyl-2-propenyl)-2,4-decadiene $Fe(CO)_2P(OMe)_3$ complex 16h: yellow oil; IR (neat) 2956, 1972, 1913, 1459, 1024, 746 cm^{-1} ; 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 0.38-0.57 (2H, m), 0.87 (3H, t, $J = 6.6$ Hz), 1.25-1.40 (10H, m), 1.60-1.75 (2H, m), 3.14 (1H, dd, $J = 15.6, 5.8$ Hz), 3.35 (1H, dd, $J = 7.3, 7.3$ Hz), 3.69 (9H, d, $J = 11.0$ Hz), 4.76 (1H, d, $J = 8.2$ Hz), 6.40-6.46 (1H, m), 6.57 (1H, d, $J = 15.6$ Hz), 7.21-7.42 (5H, m); ^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ 14.1, 18.8, 22.6, 30.5, 31.2, 31.9, 35.4, 51.5 (d, $^2J_{P-C} = 4.1$ Hz), 52.9 (d, $^2J_{P-C} = 6.2$ Hz), 61.7, 85.6, 98.1, 126.1, 127.1, 128.5, 128.9, 131.4, 137.6, 214.1, 215.6; MS m/z 490 (M^+); HRMS (FAB/NPOE) calcd for $C_{24}H_{35}FeO_5P$ (M^+) 490.1572, found 490.1611.

General procedure for Arylation for Methanesulfonyloxy $Fe(CO)_2P(OMe)_3$ complex with Ph_2Zn

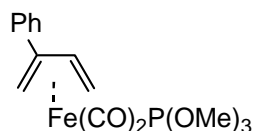
10.0 equiv. of ArLi and 5.0 equiv. of $ZnCl_2$ in THF (3 mL) were stirred for 1 h at room temperature. Solvent was removed *in vacuo*. Methane sulfonyloxy $Fe(CO)_2P(OMe)_3$ (0.1 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) was added to the reaction mixture. $tBuAl(OTf)_2$ (1.5 equiv.) in CH_2Cl_2 (2 mL) was added dropwise to the reaction mixture over 3 h at reflux. After the addition, the mixture was quenched by the addition of phosphate buffer (pH = 7). The solution was filtrated through Celite, Followed by usual workup the crude product was purified by flash column chromatography with EtOAc/hexane =1/50 as eluant to provide **14a-k**. The yields were summarized in Table 19, 20, 21 and 22. The compounds had following properties.



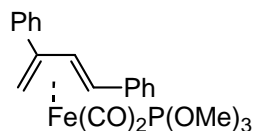
3-Phenyl-2,4-decadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 35: yellow oil; IR (neat) 2962, 2883, 1972, 1936, 1743 cm⁻¹; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.55-0.65 (2H, m), 0.85 (3H, t, *J* = 7.0 Hz), 1.18-1.31 (4H, m), 1.34 (d, *J* = 6.1 Hz), 1.42 (3H, s), 1.67-1.75 (1H, m), 3.75 (9H, d, *J*_{P-H} = 11.0 Hz), 4.90 (1H, d, *J* = 8.2 Hz), 7.26-7.35 (3H, m), 7.57 (2H, d, *J* = 7.6 Hz). ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 14.0, 18.8, 22.6, 31.8, 31.9, 32.0, 51.7 (d, ²*J*_{P-C} = 6.2 Hz), 51.9 (d, ²*J*_{P-C} = 5.2 Hz), 61.3, 89.9, 102.9, 127.1, 127.8, 130.4, 139.5, 213.5 (d, ²*J*_{P-C} = 9.3 Hz);



3-Phenyl-2,4-hexadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 48a: yellow oil; IR (neat) 2950, 2854, 1978, 1918, 1700, 1446, 1375, 1182, 1049, 734 cm⁻¹; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.54-0.69 (2H, m), 1.34-1.38 (6H, m), 3.74 (9H, d, *J*_{P-H} = 11.3 Hz), 4.95 (1H, d, *J* = 8.2 Hz), 7.26-7.36 (3H, m), 7.57 (2H, d, *J* = 7.6 Hz). ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 17.8, 19.1, 51.6 (d, ²*J*_{P-C} = 4.1 Hz), 51.7, 54.0 (d, ²*J*_{P-C} = 6.2 Hz), 89.9, 102.8, 127.1, 127.8, 130.2, 139.0, 213.4 (d, ²*J*_{P-C} = 7.3 Hz);

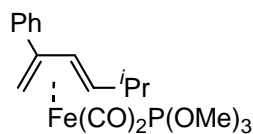


2-Phenyl-1,3-butadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 48b: yellow oil; IR (neat) 2950, 2834, 2358, 2335, 1990, 1924, 1459, 1176, 1037, 777, 728 cm⁻¹; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ -0.12- -0.08 (1H, m), 0.02 (1H, dd, *J* = 6.9, 2.0 Hz), 1.64-1.67 (1H, m), 2.17 (1H, s), 3.60 (9H, d, *J*_{P-H} = 11.3 Hz), 5.64 (1H, t, *J* = 7.8 Hz), 7.27-7.34 (3H, m), 7.63 (2H, d, *J* = 7.3 Hz). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 38.1, 38.6 (d, ²*J*_{P-C} = 3.6 Hz), 51.4 (d, ²*J*_{P-C} = 1.5 Hz), 83.8, 101.0, 127.0, 127.6, 128.2, 140.6, 213.0 (d, ²*J*_{P-C} = 18.8 Hz);

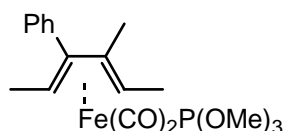


1,3-Diphenyl-1,3-butadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 48d: yellow crystal; IR (disk) 2950, 2358, 1990, 1930, 1700, 1608, 1066, 1018 cm⁻¹; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.21 (1H, dd, *J* = 13.1, 1.8 Hz), 1.45 (1H, t, *J* = 9.0 Hz), 2.16 (1H, t, *J* = 1.2 Hz), 3.42 (9H, d, *J*_{P-H} = 11.3 Hz), 6.08 (1H, d, *J* = 8.9 Hz), 7.02 (1H, t, *J* = 7.3 Hz), 7.13-7.31 (7H, m), 7.65 (2H, d, *J* = 4.1 Hz). ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 38.3 (d, ²*J*_{P-C} = 4.6 Hz), 51.4 (d, ²*J*_{P-C} = 1.5 Hz), 58.8 (d, ²*J*_{P-C} = 7.0 Hz), 84.5, 97.5 (d, ³*J*_{P-C} = 1.1 Hz), 125.2, 126.2, 127.5,

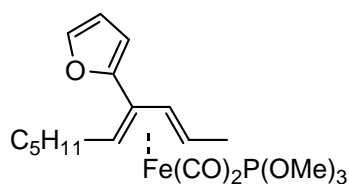
127.7, 128.2, 128.3, 140.8, 142.4, 212.5 (d, $^2J_{P-C} = 11.3$ Hz), 212.9 (d, $^2J_{P-C} = 7.3$ Hz);



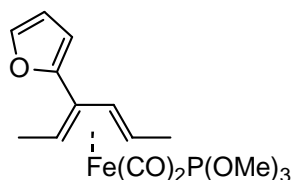
5-Methyl-2-phenyl-1,3-hexadiene $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex 48c: yellow oil; IR (neat) 2956, 2848, 2364, 1978, 1930, 1446, 1369, 1182, 1024 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ -0.07 (1H, d, $J = 5.8$ Hz), 0.68 (1H, td, $J_t = 8.7$, $J_d = 1.7$ Hz), 1.11 (3H, d, $J = 3.1$ Hz), 1.12 (3H, d, $J = 2.9$ Hz), 1.69-1.73 (1H, m), 2.00 (1H, d, $J = 3.2$ Hz), 3.50 (9H, $J_{P-H} = 5.7$ Hz), 5.52 (1H, $J = 4.2$ Hz), 7.22-7.32 (3H, m), 7.63 (2H, d, $J = 3.6$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 24.2, 26.3, 33.9, 37.3, 51.4, 70.2, 85.6, 96.0, 126.9, 127.3, 128.0, 140.5, 214.2, 215.2;



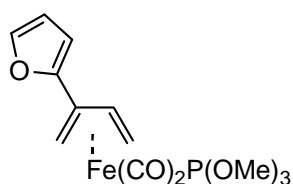
4-Methyl-3-phenyl-2,4-hexadiene $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex 48e: yellow oil; IR (neat) 2950, 2859, 1978, 1913, 1797, 1724, 1386, 1029 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 0.42-0.58 (2H, m), 1.10 (3H, d, $J = 6.0$ Hz), 1.37 (3H, dd, $J = 6.5$, 1.5 Hz), 1.86 (3H, d, $J = 3.5$ Hz), 3.73 (9H, d, $J_{P-H} = 11.0$ Hz), 7.29-7.56 (5H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ 15.1, 16.6, 18.3, 51.7 (d, $^2J_{P-C} = 4.2$ Hz), 51.7 (d, $^2J_{P-C} = 7.3$ Hz), 52.7 (d, $^2J_{P-C} = 8.2$ Hz), 99.0, 104.6, 126.8, 127.7, 131.0, 133.6, 137.8, 213.5 (d, $^2J_{P-C} = 4.2$ Hz), 214.3 (d, $^2J_{P-C} = 9.3$ Hz); MS (FAB/NPOE) m/z 408 (M^+); HRMS (FAB/NPOE) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{FeO}_5\text{P}$ (M^+) 408.0789, found 408.0789.



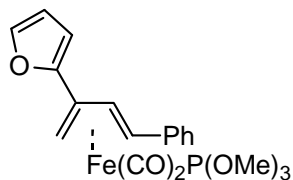
3-(2-Furyl)-2,4-decadiene $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex 37: yellow oil; IR (neat) 2944, 2854, 1995, 1918, 1459, 1029 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 0.43 (1H, q, $J = 7.1$ Hz), 0.72 (1H, m), 0.89 (3H, t, $J = 6.9$ Hz), 1.30-1.33 (4H, m), 1.37 (3H, d, $J = 6.1$ Hz), 1.41-1.50 (2H, m), 1.75 (1H, td, $J_t = 15.0$, $J_d = 6.3$ Hz), 1.93 (1H, td, $J_t = 13.9$, $J_d = 6.8$), 3.66 (9H, d, $J_{P-H} = 11.0$ Hz), 5.34 (1H, d, $J = 8.5$ Hz), 6.38-6.42 (2H, m), 7.40 (1H, t, $J = 0.8$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ 14.1, 18.7, 22.6, 31.6, 31.8, 31.9, 51.4 (d, $^2J_{P-C} = 4.1$ Hz), 53.8, 59.4, 85.0, 107.8, 110.9, 141.3, 153.4, 213.6; MS (FAB/NPOE) m/z 440 (M^+); HRMS (FAB/NPOE) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{FeO}_6\text{P}$ (M^+) 440.1051, found 440.1069.



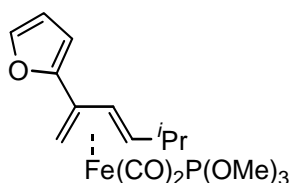
3-(2-Furyl)-2,4-hexadiene $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex 49a: yellow oil; IR (neat) 2925, 1984, 1913, 1465 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 0.46 (1H, dt, $J_t = 17.9$, $J_d = 6.3$ Hz), 0.67 (1H, ddd, $J = 13.2$, 7.2, 4.8 Hz), 1.38 (3H, d, $J = 6.1$ Hz), 1.54 (3H, dd, $J = 6.4$, 1.5 Hz), 3.69 (9H, d, $J_{\text{P-H}} = 5.5$ Hz), 5.38 (1H, d, $J = 8.5$ Hz), 6.38-6.42 (2H, m) 7.42 (1H, d, $J = 1.2$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ 17.7, 19.0, 51.5 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 2.1$ Hz), 52.9, 52.9, 84.4, 88.7, 108.2, 110.8, 141.5, 153.0, 213.5 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 2.1$ Hz), 214.4;



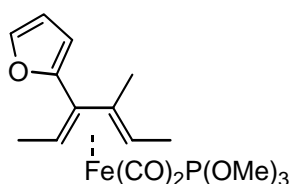
2-(2-Furyl)-1,3-butadiene $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex 49b: yellow oil; IR (neat) 2950, 2842, 2341, 2001, 1924, 1724, 1454, 1162, 1024 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ -0.06- -0.01 (2H, m), 1.62-1.65 (1H, m), 2.09 (1H, d, $J = 1.2$ Hz), 3.56 (9H, d, $J_{\text{P-H}} = 11.6$ Hz), 5.74 (1H, t, $J = 7.8$ Hz), 6.36-6.42 (2H, m), 7.39 (1H, s). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ 34.7, 38.0 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 2.6$ Hz), 51.3 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 1.6$ Hz), 80.2, 90.8, 105.1, 111.2, 142.0, 154.4, 213.4 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10.3$ Hz), 215.5 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 5.2$ Hz);



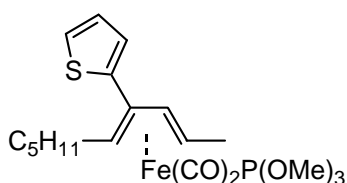
3-(2-Furyl)-1-phenyl-1,3-butadiene $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex 49d: yellow oil; IR (neat) 2944, 1995, 1936, 1440, 1024 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 0.21 (1H, dd, $J = 11.3$, 2.1 Hz), 1.66 (1H, dd, $J = 4.6$, 4.6 Hz), 2.13 (1H, s), 3.46 (9H, d, $J = 11.3$ Hz), 6.32 (1H, d, $J = 9.2$ Hz), 6.39 (1H, s), 6.46 (1H, d, $J = 3.1$ Hz), 7.10 (1H, t, $J = 7.2$ Hz), 7.21-7.32 (4H, m), 7.45 (1H, s). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ 35.2 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10.3$ Hz), 51.4 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 3.1$ Hz), 57.9, 79.6, 87.1, 105.5, 111.3, 125.3, 126.2, 128.2, 142.0, 142.1, 154.4, 211.8 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 19.6$ Hz), 214.6; MS (FAB/NPOE)



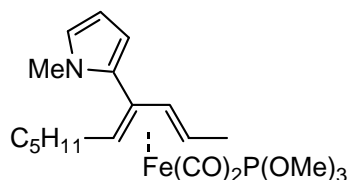
2-(2-Furyl)-5-Methyl-1,3-hexadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 49c: yellow oil; IR (neat) 2962, 2854, 1984, 1905, 1459, 1369, 1187, 1029 cm⁻¹; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ -0.10 (1H, dd, *J* = 9.5, 2.1 Hz), 0.75-0.79 (1H, m), 1.14(6H, d, *J* = 6.7 Hz), 1.69 (1H, dt, *J* = 22.3, *J*_d = 6.7 Hz), 1.84 (1H, dq, *J*_d = 9.9, *J*_q = 1.3 Hz), 3.44 (9H, d, *J*_{P-H} = 11.6), 5.62 (1H, d, *J* = 8.2 Hz), 6.35 (2H, dt, *J* = 7.0, 2.7 Hz), 7.39 (1H, s). ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 24.5, 26.2 (d, ²*J*_{P-C} = 2.1 Hz), 33.9, 35.2 (d, ²*J*_{P-C}, 6.2 Hz), 51.3 (d, ²*J*_{P-C}, 1.5 Hz), 69.0 (d, ³*J*_{P-C} = 5.1 Hz), 81.3, 86.6, 105.4, 111.4, 141.5, 154.5, 212.6 (d, ²*J*_{P-C}, 11.3 Hz), 219.2;



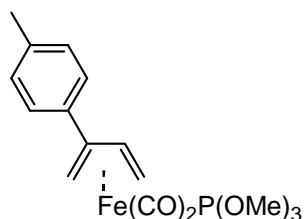
3-(2-Furyl)-4-Methyl-2,4-hexadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 49e: yellow oil; IR (neat) 2956, 2848, 1990, 1924, 1459, 1375, 1168, 1114, 1037 cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.42-0.52 (2H, m), 1.22 (3H, d, *J* = 6.24 Hz), 1.36 (3H, dd, *J* = 6.3, 1.3 Hz), 2.03 (3H, d, *J* = 3.2 Hz), 3.72 (9H, d, *J* = 11.2 Hz), 6.41-6.44 (2H, m), 7.47 (1H, s). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 15.4, 16.4, 17.5, 51.6, 53.3, 54.2, 90.4, 100.0, 110.3, 111.6, 141.9, 142.0, 152.3, 213.2, 214.0;



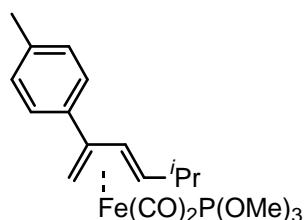
4-(2-Thiophenyl)-2,4-decadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 36: yellow oil; IR (neat) 2944, 2854, 1984, 1924, 1037 cm⁻¹; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.61-0.53 (2H, m), 0.86 (3H, t, *J* = 6.9 Hz), 1.21-1.30 (4H, m), 1.34 (3H, d, *J* = 6.1 Hz), 1.40-1.46 (2H, m), 1.60-1.65 (1H, m), 1.80-1.88 (1H, m), 3.72 (9H, d, *J*_{P-H} = 11.0 Hz), 5.16 (1H, d, *J* = 8.2 Hz), 6.96 (1H, dd, *J* = 5.2, 3.7 Hz), 7.15 (1H, d, *J* = 3.4 Hz), 7.21 (1H, d, *J* = 4.9 Hz); ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 14.0, 18.7, 22.6, 29.7, 30.0, 31.8, 51.7, 52.4, 61.9, 89.7, 93.4, 124.6, 126.6, 127.4, 143.8, 213.1; MS (FAB/NPOE) *m/z* 456 (M⁺); HRMS (FAB/NPOE) calcd for C₁₉H₂₉FeO₅PS (M⁺) 456.0823, found 456.0827;



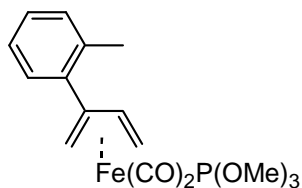
4-(N-Methyl-2-pyrrolyl)-2,4-decadiene $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex: yellow oil; MS (FAB/NPOE) m/z 454 ($\text{M}^+ + 1$)



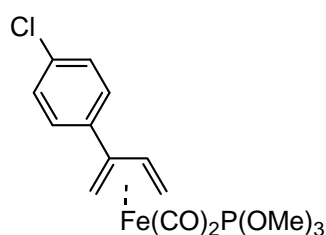
2-(*p*-Tolyl)-1,3-butadiene $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex 41: yellow oil; IR (neat) 2952, 2840, 1982, 1930, 1461, 1186, 1025, 792, 742 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ -0.22- -0.17 (1H, m), -0.07 (1H, dd, $J = 6.0, 2.0$ Hz), 1.54-1.57 (1H, m), 2.09 (1H, d, $J = 3.5, 1.8$ Hz), 2.27 (3H, s), 3.53 (9H, d, $J_{\text{P-H}} = 11.5$ Hz), 5.54 (1H, t, $J = 7.5$ Hz), 7.06 (2H, d, $J = 8.0$ Hz), 7.45 (2H, d, $J = 8.5$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ 21.4, 38.1, 38.4 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 7.3$ Hz), 51.4 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 3.2$ Hz), 83.2, 101.2, 126.8, 128.9, 137.4, 213.0 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 17.6$ Hz), 215.0; MS (FAB/NPOE) m/z 380; HRMS (FAB/NPOE) clcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{FeO}_5\text{P}$ (M^+) 380.0476, found 380.0489.



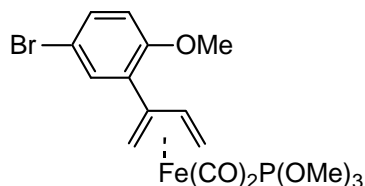
5-Methyl-2-(*p*-tolyl)-1,3-hexadiene $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ complex 42: yellow oil; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.08 (1H, dd, $J = 11.7, 1.8$ Hz), 0.65 (1H, td, $J_t = 8.7$ Hz, $J_d = 3.7$ Hz), 1.11 (6H, t, $J = 6.5$ Hz), 1.61-1.75 (1H, m), 1.97-2.00 (1H, m), 2.33 (3H, s), 3.51 (9H, d, $J_{\text{P-H}} = 11.4$ Hz), 5.49 (1H, d, $J = 8.3$ Hz), 7.11 (2H, d, $J = 8.0$ Hz), 7.52 (2H, d, $J = 8.2$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ 21.4, 24.2, 26.3 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 2.0$ Hz), 33.9, 37.3 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 10.3$ Hz), 51.4 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 4.0$ Hz), 70.0, 85.2, 96.5, 126.8, 128.8, 137.1, 137.3, 217.1;



2-(*o*-Tolyl)-1,3-butadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 43: yellow oil; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ -0.23- -0.18 (1H, m), 0.26 (1H, d, *J* = 11.0 Hz), 1.57 (1H, d, *J* = 6.5 Hz), 1.88 (1H, d, *J* = 2.0 Hz), 2.50 (3H, s), 3.69 (9H, *J*_{P-H} = 11.0 Hz), 5.28 (1H, t, *J* = 7.5 Hz), 7.10-7.24 (4H, m), 7.60-7.62 (1H, m); ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 20.7, 36.8 (d, ²*J*_{P-C} = 8.3 Hz), 42.4 (d, ²*J*_{P-C} = 4.2 Hz), 51.5 (d, ²*J*_{P-C} = 3.2 Hz), 88.4, 105.2 (d, ³*J*_{P-C} = 2.1 Hz), 125.7, 127.3, 129.9, 131.3, 137.3, 139.4, 212.6 (d, ²*J*_{P-C} = 13.5 Hz);



2-(*p*-Chlorophenyl)-1,3-butadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 41: yellow oil; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ -0.10 (1H, t, *J* = 8.8 Hz), -0.01 (1H, s), 1.65-1.66 (1H, m), 2.10 (1H, s), 3.61 (9H, d, *J*_{P-H} = 11.5 Hz), 5.60 (1H, d, *J* = 7.9 Hz), 7.29 (2H, d, *J* = 8.5 Hz), 7.56 (2H, d, *J* = 8.5 Hz);



2-(3-Bromo-6-methoxy)-1,3-butadiene Fe(CO)₂P(OMe)₃ complex 46: yellow oil; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ -0.12 (1H, t, *J* = 10.2 Hz), -0.05 (1H, d, *J* = 9.4 Hz), 1.66 (1H, d, *J* = 7.0 Hz), 2.01 (1H, s), 3.65 (9H, d, *J*_{P-H} = 11.5 Hz), 3.85 (3H, s), 5.65 (1H, t, *J* = 7.6 Hz), 6.79 (1H, d, *J* = 8.7 Hz), 7.36 (1H, dd, *J* = 8.8, 2.4 Hz), 7.68 (1H, d, *J* = 2.4 Hz);

第 5 章 参考文献

序論

- 1) Pearson, A. J. “*Iron Compounds in Organic Synthesis*” Academic Press, London, 1994
- 2) Reihlen, H.; Gruhl, A.; Hessling, G. V. Pfrengle, O.; *Liebigs. Ann. Chem.* **1930**, *482*, 161
- 3) Pearson, A. J.; Srinivasan, K. *J. Org. Chem.* **1986**, *57*, 3965
- 4) Limanto, J.; Snapper, M. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8071
- 5) 竹本 佳司, 有機合成化学協会誌 **1998**, *56*, 1069
- 6) a) Fisher, E. O.; Fisher, R. D. *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 919, b) Tao, C.; “*Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*”, Vol. 7, ed. by L. A. Paquette, John Wiley and Sons, London, 1995, p.5043
- 7) Donaldson, W. A. *Aldrichim. Acta.* **1997**, *30*, 17, Ender, D.; Jandeleit, B.; Berg, S. v. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *533*, 219, Kaer, M.; Salzer, A.; *ibid.* **1996**, *508*, 219
- 8) Graves, E. O.; Knox, G. R.; Pauson, P. L. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1969**, 1124
- 9) Yeh, M. C. P.; Sheu, P. T.; Ho, J. X.; Chiang, Y. L. Chiu, D. Y.; Rao, U. N.; *J. Organomet. Chem.* **2003**, *675*, 13
- 10) Roustan J. L.; Abedini M.; Baer H. H. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *C20*, 376

第 2 章

- 1) Pearson A. J. “*Iron Compounds in Organic Synthesis*” Academic Press, London, **1994**
- 2) Reetz, M. T. “*Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*” Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo
- 3) Tsuji J.; “*Palladium Reagents and Catalysts*”, Wiley, Chichester, UK **2004**
- 4) a) 辻 二郎, 有機合成化学協会誌 **2001**, *59*, 607; (b) A. F. Littke; G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176; (c) W. A. Herrmann, *ibid.* **2002**, *41*, 1290; (d) M. Miura, *ibid.* **2004**, *43*, 2201; (e) R. R. Tykwinski, *ibid.* **2003**, *42*, 1566; (f) M. Sundermeier, A. Zapf, M. Beller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3513; (g) D. A. Culkin, J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 234
- 5) Connelly, N. G.; Kelly, R. L. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120(1)*, C16-C17
- 6) Michel, F, N; Philippe, G; Gassmann, Dominique, G. *Synlett* **2002**, *12*, 2054
- 7) Carpenter, N. E.; Khan, M. A.; Nicholas, K. M. *Organometallics* **1999**, *18(8)*, 1569-1570
- 8) Anson, C. E.; Hudson, R. D. A.; Osborne, S. A.; Smyth, Donald G.; Stephenson, G. R. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39(41)*, 7603
- 9) Pearson, A. J.; Srinivasan, K. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3965
- 10) Birch, A. J.; Raverty, W. D. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, C59-C62
- 11) Dasgupta, B.; Donaldson, W. A. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 343

- 12) Ozawa, F.; Kawagishi, S.; Ishiyama, T.; Yoshifuji, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 1698
- 13) 中村 晃 “基礎有機金属化学” 1999, 朝倉書店
- 14) Dasgupta, B.; Donaldson, W. A. *Tetrahedron Asymmetry* **1998**, *9*, 3781
- 15) Prahlad, V.; Donaldson, W. A. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 9169
- 16) Benvegnu, T.; Schio, L.; Le Floch, Y.; Gree, R. *Synlett* **1994**, 505
- 17) Uemura, M.; Minami, T.; Yamashita, Y.; Hiyoshi, K.; Hayashi, Y. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 641
- 18) a) Roush, W. R.; Wada, C. K. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7347; b) Hessler, E.; Schmalz, H.-G.; Durner, G. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4547
- 19) Braun, A.; Toupet, L.; Lellouche, J.-P. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1941
- 20) Hachem, A.; Teniou, A.; Gree, R.; *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1991**, *100*, 625; b) Teniou, A.; Toupet, L.; Gree, R. *Synlett* **1991**, 195; c) Gree, D.; Martelli, R.; Toupet, L.; *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2316; d) Donaldson, W. A.; Bell, P. T.; Wang, Z.; Bennett, D. W. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5829
- 21) 西村修士論文, 九州工業大学工学部
- 22) Maruoka, K.; Hashimoto, S.; Kitagawa, Y.; Yamamoto, H.; Nozaki, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 3301
- 23) Mukaiyama, T.; Nagaoka, H.; Murakami, M.; Oshima, M.; *Chem. Lett.* **1985**, 977; Hosomi, A.; Endo, M.; Sakurai, H.; *Chem. Lett.* **1976**, 941; Mukaiyama, T.; Murakami, M.; *Synlett*, **1987**, 1043; Colvin, E. W. “Silicon Reagents in Organic Synthesis” Academic Press London Sandiego New York Berkley Boston Sydney Tokyo Toronto
- 24) Noyori, R.; Kitamura, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 49
- 25) Kimura, M.; Mori, M.; Tamaru, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 201
- 26) 内山 真伸, 根東 義則, 坂本 尚夫 有機合成化学協会誌 **1999**, *57*, 1051
- 27) Knochel, P.; Singer, R. D. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2117
- 28) 中村 正治, 中村 栄一 有機合成化学協会誌 **1998**, *56*, 632
- 29) Herrmann, W. A. “*Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry Vol.5 Copper, Silver, Gold, Zinc, Cadmium and Mercury*” ed. by Breitinger, D. K.; Herrmann, W. A. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **1999**
- 30) “*The Practical Approach in Chemistry Series Organozinc Reagents*” ed. by Knochel, P. and Jones, P. OXFORD UNIVERSITY PRESS