反応中間体の構造と反応機構

阪大工・石油化学 笠井 暢 民

Nobutami KASAI: Structure of Reaction Intermediate and Reaction Mechanism

X-ray analysis of reaction intermediates can yield important information about the nature of the molecular transformations that are involved. This short review deals with several examples of structure of reaction intermediates and mechanistic informations based on them. [J. Cryst. Soc. Jpn. 24, 29 (1982)].

X線結晶解析の迅速化は反応系のなかの基質，触媒，反応中間体（または触媒-基質錯体），生成物，ときには触媒毒その他関連物質分子の三次元立体構造をもとに，既に知られている多くの化学的知見を加えて，反応機構や触媒作用などについて，非常に有力なスキームを組立てることを可能にした¹⁻⁶⁾．ここではいくつかの例を取りあげ，便宜的に反応中間体及び分子の立体構造と反応の特異性に分けて紹介する．

1. 反応中間体の構造

反応中間体の構造決定は，関与する分子の反応による変化について重要な情報を与える．古くは Meisenheimer 錯体^{7,8)} の例があるが，一般に中間体の単離，結晶化が難しいので研究例はそれ程多くはない．

1.1 Wittig 反応中間体

Wittig 反応 ((1) 式) はカルボニル化合物と燐イリドとの反応によりオレフィンとホスフ

インオキンドを生成する反応で、有機化学でカルボニル基を $C=C$ 二重結合に置換するのによく用いられる⁹⁾。

これと違って別の反応たとえば(2)式のようにまずカルボニル基にグリニヤール化合物を反応させ、ついで脱水してオレフィンを生成する場合は、オレフィン異性体や時には転位生成物が副成する。ところが Wittig 反応の特徴は新しく生成するオレフィンの位置を希望する場所に設定できることである。

この反応の機構はカルボニル基へのイリドの攻撃により、

まずベタイン **1** が生成、四員環の遷移状態 **2** を経て、ホスフィンオキンドとオレフィンに変る、と Wittig らは考えた。この機構は速度論的解析及び反応中間体の解析などから支持されている。さらにジフェルケテンとイリドとの反応では中間生成物 **3** が

単離され、スペクトルや双極子モーメントの測定結果及びアルキル化と共軛酸への誘導、さらに加熱による Wittig 反応の完結などに対して予期した反応挙動を示すことなどから、**1** のベタイン構造を経由することが裏づけられている。

次の(5)式のように特殊なケトンを用いた場合、中間生成物 **4** はベタイン構造 **1** よりもむしろ四員環のホスホラン構造 **2** に近い形をしていることが示された¹⁰⁾。

中間生成物 **4** の $\overline{P-C-C-O}$ 複素四員環は平面であるが、四員環形成は不十分であるため、ベタイン構造を書いてもそれ程不都合ではない。すなわち、 $P-O$ 距離は $2.012(14) \text{ \AA}$ で通常の $P-O$ 単結合距離より約 $0.3 \text{ \AA}$ 長い、四員環の $P-C$ 距離は $1.760(20) \text{ \AA}$ で環外の $P=C$ 距離 $1.745(20) \text{ \AA}$ と変らない値であり、 $C-C$ [$1.572(26) \text{ \AA}$] 及び $C-O$ [$1.390(22) \text{ \AA}$] 結合距離はほぼ通常の値であって、 $P-O$ 結合は部分的にしか形成されていないといえる。

第1図 Wittig 反応中間体 4 の分子構造.

1.2 Friedel-Crafts アシル化反応の中間体¹¹⁾

Friedel-Crafts 反応は芳香族環にアルキル側鎖を取付ける最も重要な方法として知られている (Friedel-Crafts アルキル化反応). ここに $M'X_n$ は Lewis 酸で $AlCl_3$, BF_3 , HF などである.

Friedel-Crafts アシル化反応はこの反応の重要な変形の一つで, ハロゲン化アルキルの代りに酸ハロゲン化物を用いる. アシル基 $RCO-$ を芳香環部に結合させてケトンを合成する重要な反応である.

この反応の中間体として, Lewis 酸 $M'X_n$ ($n=3, 5$) と酸ハロゲン化物 $R-COX$ との附加物が生成する. この附加錯体の役割について, (1) 電子供与体-受容体錯体がアシル化試薬として働く置換反応機構と, (2) 反応速度がオキソカルベニウムイオン $[R-CO]^+$ の生成に支配されるイオン反応機構の2つの反応機構が示唆された.

中間錯体について IR 及び NMR の研究から溶液中前述2つの反応機構に対応する2つの異性体の存在及びその間の平衡

が認められ、さらに電子供与体と受容体の組合せや溶媒など実験条件によって平衡がずれることが見出された。

中間錯体のX線結晶解析は2つの形の存在を確認している。第2図は電子供与体—受容体型錯体 $\text{R}-\text{CXO}-\text{M}'\text{X}_n$ (5) の例で、電子供与体—受容体間の弱い相互作用のためカルボニル酸素から受容体の金属原子への電子移動によって $\text{O} \rightarrow \text{M}$ 配位結合が生じている。一方、第3図はオキシカルベニウム塩 $[\text{R}-\text{CO}]^+ [\text{M}'\text{X}_{n+1}]^-$ (6) の例である。アリルオキシカルベニウムイオンの正電荷は一部芳香核の上

第2図 分子形(5の形)中間錯体 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Cl})\text{C} \cdot \text{AlCl}_3$ の分子構造。

第3図 イオン形(6の形)中間錯体 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}]^+ [\text{SbCl}_6]^-$ の結晶構造。

に非局在化しているが、アルキルオキシカルベニウムイオンでは正電荷はカルボニル基の炭素原子の上に局在化している。なお中間錯体 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CClO}-\text{SbCl}_5$ では、非極性溶媒 CCl_4 ($\epsilon=2.2$) 溶液からは分子形錯体 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CClO} \rightarrow \text{SbCl}_5$ の菱面体結晶が、極性溶媒 CHCl_3 ($\epsilon=5.05$) 溶液からはイオン形の結晶 $[p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+ [\text{SbCl}_6]^-$ が単斜晶として析出することも見出されている(第4図)。分子形錯体7は

これを極性溶媒に溶解して再結晶するとイオン形結晶が析出し、逆にイオン形の結晶8を非極性溶媒に溶かして再結晶すると分子形錯体の結晶が析出する。

第4図 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Cl})\text{O}\cdot\text{SbCl}_5$ の2つの異性体の構造.
(左) 分子形, (右) イオン形.

1.3 配位子転位反応と Lewis 酸の促進効果¹²⁾

有機金属錯体では挿入反応として知られる

の型の反応が数多くある．すなわち CO , CO_2 , O_2 , S_2 , CS_2 , SO_2 , SO_3 , オレフィン, ジエン, アセチレン, アルデヒド, イソニトリルなどが M-H , M-C , M-N , M-O , M-X (ハロゲン), あるいは M-M 結合の間に割込む反応である．これらの反応はみかけ上挿入反応といわれるが, 実際は金属配位圏内で1つの配位子が隣接配位子に転位すると考えるべきものである．

金属に配位した一酸化炭素が金属-アルキル結合に割込んで金属-アシル化錯体を形成する反応

については多くの反応速度, 反応機構, 合成的研究が行われている．種々の配位子についての金属-アルキル錯体の反応速度研究の結果は, この反応はアルキルの転位により生じた配位不飽和の中間体とやってきた配位子 L' との反応として見る事ができる．

Shriver ら¹²⁾ は金属-アルキル錯体を直接一酸化炭素または他の配位子 L' と反応させずに, まず AlBr_3 あるいは他の Lewis 酸, $\text{M}'\text{X}_3$ を反応させて環状附加物 **9** を得, ついで一酸化炭素または他の配位子 L' を反応させることにより, 上記アルキル転位反応を著しく促進させることができるのを見出した．

(CO)₄Mn(CH₃)(CO) と CO との反応による (CO)₅MnCCH₃ の生成に際し、中間体として出発錯体と AlBr₃ 環状附加物の分子構造が X線回折により決定され、Lewis 酸 AlBr₃ の 1つの Br 原子が CH₃ 基の転位で空いた Mn の第 6 配位座を占めていることが確認された (第 5 図)。この環状附加物と類似のアシル錯体が C₆H₅・CH₃Mn(CO)₅, (η-C₅H₅)Fe(CH₃)(CO)₂, (η-C₅H₅)Mo-(CH₃)(CO)₃ と AlBr₃ の反応、あるいは CH₃Mn(CO)₅ と AlCl₃, BF₃ の反応においても得られた。これらはいずれも CO と反応して単純附加物 L_nM-{C-(OM'X)R}(CO) に変わり、最終的には L_nMC(O)R(CO) になるが、その反応は出発錯体 L_nM(R)(CO) と CO との反応よりずっと穏和な条件でしかも速く進む。

第 5 図 CH₃Mn(CO)₅ と AlBr₃ の環状附加物の分子構造 ((13) 式 9 参照)。C6 はメチル炭素。

1.4 ハロゲン化アリの IrCl(CO)L₂ への酸化的附加¹³⁾

この反応では、配位不飽和な Ir(I) 錯体中のイリジウム原子に対し、アリル及びハロゲン配位子はトランスではなくてシスにつき、六配位 Ir(III) 錯体を形成する。シス附加について

多くの反応機構が提案され、そのうち、軌道対称の考察より、Ir(I) 錯体が協奏的にハロゲン化アリの C-X 結合に挿入してシス附加にいたるものが有力視された。しかし、アルキル置換ハロゲン化アリを用いた反応の速度論的研究及び生成物の検討から次のような反応機構が示唆され、反応混合物の中から 10 の形 の 中間体 $[\text{IrCl}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5) \cdot \{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]^+$ が単離され分子構造が決定されたため (第 6 図)、確実な反応機構と見られるにいたった。

第 6 図 $[\text{IrCl}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]^+$ の Ir 周辺の構造 ((14) 式 10 参照)。

1.5 金属テンプレート

11

12

13

14

金属原子に配位させることにより、分子の結合させたい部分を強制的に近づけ丁度 鑄 型

第 7 図 $\text{cis-PtCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ の分子構造。(結晶溶媒は省略) 白金へのシス配位により $\text{C}(1)\equiv\text{C}(2)$ 及び $\text{C}(9)\equiv\text{C}(10)$ 両三重結合が接近している。

第 8 図 $\text{cis-PtCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\}_2$ のカップリングにより生成した非対称ホスフィンの分子構造。

(テンプレート)にはめたような状態にして反応させるもの。

Carty ら¹⁴⁾は, 11 のような芳香族ジアセチレンが分子間あるいは分子内カップリングに強い反応性を示すことから, 遷移金属にアルキニルホスフィンをシス配位させることにより 2 つの $C\equiv C$ 三重結合を近づけ (12) (第 7 図), 加熱して分子間カップリングにより新しい非対称ホスフィン (14) を (第 8 図) を合成した. 12→13→14 の詳しい反応機構はまだ明かでないが, とにかく配位により金属原子が三重結合を接近させるという点において大きな役割

第 9 図 A/B セコ・コリンの閉環前(上左), 閉環後(上右)の分子構造 (中央の 4 個の窒素原子を含む平面及びこれに垂直な面への投影) 及び A/B 環の縮合に与る C(15), C(16) 原子近傍の構造 (下) (C(15)⋯C(16) 距離 3.4 Å. C(15), C(16) の矢印は p 軌道の方向を示す. 小さい黒丸は閉環後の C(13) から C(17) までの原子位置).

を占めていることは明かである。

もう1つの例は, Woodward 及び Eschenmoser 両グループにより完成された有名なビタミン B₁₂ の全合成に伴って見出されたもので, 合成の終りの段階でコリン環が A/B または A/D セコ・コリンの閉環によってつくられるとき 金属テンプレートが必要となる. すなわち, 遷移金属イオンにセコ・コリンを配位させることにより, 結合させたい部分を近づけ, 丁度鑄型にはめた状態にしてから反応, 閉環させる. 第9図は A/B セコ・コリンのイミノエステルエナミン縮合による閉環前後の分子構造である¹⁵⁾. 閉環前の分子では4つの窒素原子と Ni⁺ イオンはほぼ平面上にのようになり, A/B 環の縮合に与る C(15), C(16) の原子は *p* 軌道(その方向を矢印で示す)の相互の重りは良好で, しかも両原子は van der Waals 半径の2倍の距離 3.4 Å まで近づいている.

一方 A/D セコ・コリンの閉環に関しては Zn(II), Mg(II) 及び Cd(II) 錯体の方が Pd(II) 錯体よりも容易に環化するが, 熱的にも光化学的にも環化しない Ni(II) 錯体, 光化学的に環化の非常に容易な Pd(II) 錯体及び環化はするが Pd(II) 錯体程容易でない Pt(II) 錯体3つの閉環に関係ある部分の局部構造を第10図に示す¹⁶⁾. 閉環しない Ni(II) 錯体は他の2つ

第10図 A/D セコ・コリンの Ni(II), Pd(II), Pt(II) 及び錯体の閉環関連部位の構造(左)及び環化に与する C(19) 原子上の水素と環外メチリデン炭素 C(24) の相互立体配置(右).

の錯体と構造の概要は似ているが、中心金属の配位状況及び閉環と関連する部分の構造(第10, 11 図)で他の2つに対しある程度の相違を示す。Pd(II)及びPt(II)錯体では水素移動の主役D環のC(19)原子の上の水素原子がC(1)を含む二重結合系から見てC(1)の p 軌道の電子密度最大方向にある。一方Ni(II)錯体ではこの水素はC(24)から少し離れたところにある。

2. 分子の立体構造と反応の特異性

反応の特異性の由来を明かにするを目的として、関連分子の立体構造を明かにしたもので、有機アルミニウム触媒及び触媒-基質錯体その他関連錯体分子の立体構造を求め、アセトアルデヒドの立体特異性重合の重合機構の説明を行った甲斐ら¹⁷⁾の研究はそのよい例である。亜鉛錯体触媒及び関連錯体の構造¹⁸⁾とメチルオキシランの選択重合及びグリニャール試薬とスバルテインあるいはその誘導体との錯体の構造¹⁹⁾とメタアクリル酸エステルの立体選択重合については別の機会にゆずり、ここではロジウム錯体触媒によるオレフィンの不斉水素化について述べる。なおコバルト錯体によるオレフィンの不斉水素化についての大橋らの研究²⁰⁾は、既に本誌に詳しい総説²¹⁾があるので、ここでは触れない。

2.1 光学活性ホスフィンロジウム錯体触媒によるオレフィンの不斉水素化²²⁾

1965年 Wilkinson ら²³⁾によって開発されたロジウム錯体 $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ は、ベンゼン中オレフィン、アセチレンその他不飽和化合物の水素化触媒として高い活性を持ち、多くの研究者により精力的な研究が行われた。ついで、Knowles ら²⁴⁾及び Horner ら²⁵⁾によってこの触媒の配位子のトリフェニルホスフィンを光学活性をもつホスフィンに置換した錯体によるオレフィンの不斉水素化が試みられ、以来立体選択性の向上を旨として多くの光学活性ホスフィン配位子の開発が進められて来た。

これら光学活性ホスフィン配位子は、リン原子自身が不斉の中心となっているもの、たとえば

などと、リン原子に連なる炭素骨格上に不斉の要因があるもの、たとえば

などの2つに大別されるが、合成的には容易で不斉誘導力も差のない後者が多く開発されてきた。

一般にこれら錯体によるオレフィンの接触水素化の反応機構としては次のスキームに示す2つの径路が考えられている²⁶⁾。

第1の径路は配位子Lがトリフェニルホスフィンのような単座配位子の場合である。低原子価状態にある L_2Rh 22 から出発して、まず分子状水素が反応してジヒドリド型錯体 23 になり(酸化的付加), 23 にオレフィンが配位することによりオレフィンの配位したジヒドリド型錯体 24 になる。その結果オレフィン及び Rh-H 結合が活性化され、遷移状態 26 を経由、オレフィンの Rh-H 結合への挿入が起って、アルキルヒドリド型錯体 27 となる。27 が水素を拾ってアルカンが生成、脱離(還元的脱離), 一方ではもとの活性種 $[L_2Rh]$ が再生してサイクルが完成する。Wilkinson 錯体, あるいは関連錯体の1つで1-アルケンの選択的水素化, 異性化に効果的な $RhH(CO)\{P(C_6H_5)_3\}$ などがその例である。

もう1つの径路は配位子 L_2 が $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$ (diphos) のような二座配位子の場合である。まず基質のオレフィンの配位により錯体 25 を生じ, ついで分子状水素が反応してオレフィンの配位したジヒドリド型錯体 24 になり, 24→26→27 と反応は進行, 生成したアルカンを脱離, 22 へもどってBのサイクルを完結する。

Halpern ら²⁷⁾ による Z- α -アセトアミノけい皮酸メチル (MAC) の不斉水素化,

はBのサイクルで進む反応の代表的な例の1つである．具体的な反応機構は次のようである．

反応の進行途中に生成する触媒-基質錯体 **30** 及びアルキルヒドリド型錯体 **32** を捕捉，溶液状態での電子スペクトル及び NMR 測定により分子構造を確認した．さらに **30** を単離，結晶化，X線回折により分子構造を決定，基質の MAC がロジウムに C=C 二重結合で配位するとともにアセトアミド基のカルボニル酸素でも配位していることを実証した(第11図)．その結果，従来いわれてきたアシルアミノ酸の配位による効果的な立体規制が確認されたことになる．

Halpern ら²⁸⁾ はさらに diphos の代りにキラルなジホスフィン **20** を配位子とするロジウム錯体を用いて Z-(α)-アセトアミノけい皮酸エチル(EAC)の不斉水素化を行い，この反応の特徴が本質的に(18)の反応と変わらないことを見出した．

第11図 Z-α-アセトアミノけい皮酸メチルの不斉水素化における触媒-基質錯体 **30** の分子構造．

捕捉した触媒-基質錯体 **36** の平衡定数，電子スペクトル及び NMR はそれぞれ **30** のものと類似しており，また速度論的研究結果も **30** のそれとよく似ている．**30** と同様過塩素酸塩と

して単離された **36** の分子構造 (第12図) の大要は **30** と変わらないが、ロジウムに対する基質 EAC の配位は ($C_{\alpha-re}$, $C_{\beta-si}$) 面で、この面への H_2 の付加は N-アセチル-(S)-フェニルアラニン・エチルエステルを与えることになって、光学収率 95 % 以上で R 体を与えるという (23) 式の実験結果をうまく説明できない。これに対し Halpern らは種々検討の結果、不斉水素化の際の立体選択性の決定はオレフィンが π 結合で配位した錯体が形成される段階ではなくて、オレフィンの配位錯体が分子状水素と反応してオレフィンの配位したジヒドリドになる段階であろうとしている。ほぼ同じ時期に Brown と Chaloner²⁹⁾ はよく似たロジウム錯体 $[Rh(R, R-diPAMP)]^+$ と

第12図 Z- α -アセトアミノけい皮酸エチルの不斉水素化における触媒—基質錯体 **36** の分子構造。

とで形成された触媒—基質錯体と水素との反応を ^{31}P NMR によ

り検討し、Halpern らと同様の結論を得ている。

光学活性ピロリジンホスフィンを配位子とするロジウム錯体による不斉水素化反応については阿知波の研究がある³⁰⁾。総説³¹⁾に詳しく述べられているのでそれを参照されたい。

参 考 文 献

- 1) 大崎健次：化学，**28**，201 (1973)。
- 2) 笠井暢民：化学，**28**，316 及び 415 (1973)。
- 3) 安岡則武：日本結晶学会誌，**17**，61 (1975)。
- 4) S. D. Christian, J. J. Zuckerman and L. J. Guggenberger Ed., Trans. Am. Crystallogr. Assoc., **14** (1978)。
- 5) J. D. Dunitz, *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y. p. 323. (1979)。
- 6) 笠井暢民：日本化学会第41春季年会プログラム，特別・受賞者記念・招待講演予稿集，p. 99 (1980)。
- 7) R. Destro, C. M. Cramaccioli and M. Simonetta : Acta Cryst., **B 24**, 1369 (1968)。
- 8) H. Ueda, N. Sakabe, J. Tanaka and A. Furusaki : Bull. Chem. Soc. Jpn., **41**, 2866 (1968)。
- 9) たとえば，近藤 聖：イリド，後藤俊夫編“カルベン・イリド・ナイトレンおよびベンザイン”廣川書店，p. 210-228. (1976)。
- 10) G. Chiccola and J. J. Daly : J. Chem. Soc., (A) 568 (1968)。
- 11) B. Chevrier and R. Weiss : Angew. Chem. Internat. Edit. Engl., **13**, 1 (1974)。
- 12) S. B. Butts, S. H. Strauss, E. M. Holt, R. E. Stimson, N. W. Alcock and D. Shriver : J. Am. Chem. Soc., **102**, 5093 (1980)；なお川口信一：化学と工業，**34**，865 (1981) も参照。

- 13) J. A. Koduk, A. T. Poulos and J. Ibers : J. Organomet. Chem., **127**, 245 (1977).
- 14) A. J. Carty, N. J. Taylor and D. K. Johnson : J. Am. Chem. Soc., **101**, 5422 (1979).
- 15) M. Dobler and J. D. Dunitz : Helv. Chim. Acta, **54**, 90 (1971).
- 16) M. Currie and J. D. Dunitz : Helv. Chim. Acta, **54**, 96 (1971).
- 17) Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai and M. Kakubo : J. Organomet. Chem., **32**, 65 (1971) ; Bull. Chem. Soc. Jpn., **45**, 3388, 3397 及び 3403 (1972).
- 18) M. Ishimori, T. Hagiwara, T. Tsuruta, Y. Kai, N. Yasuoka and N. Kasai : Bull. Chem. Soc. Jpn., **49**, 1165 (1976), 及び H. Kageyama, K. Miki, N. Tanaka, N. Kasai, M. Ishimori, T. Heki and T. Tsuruta : Makromol. Chem., 投稿中.
- 19) H. Kageyama, K. Miki, N. Kasai, Y. Okamoto and H. Yuki : Polymer Preprints, Jpn., **29**, 96 (1980) ; H. Kageyama, K. Miki, N. Tanaka, N. Kasai, Y. Okamoto, K. Suzuki and H. Yuki : Polymer Preprints Jpn., **29**, 935 (1980) ; H. Kageyama, H. Miki, Y. Kai, N. Kasai, Y. Okamoto and H. Yuki : Abst. 28 th Symposium Organometal. Chem. Jpn., Osaka, p. 73-75. 1981. idem : Acta Cryst., B 印刷中.
- 20) Y. Ohashi and Y. Sasada : Bull. Chem. Soc. Jpn., **50**, 1710, 2863 (1977).
- 21) 大橋裕二 : 日本結晶学会誌, **19**, 303 (1977).
- 22) 林民生, 熊田誠 : 触媒的不斉合成, 化学総説 32, 有機金属錯体の化学, p. 235-260 (1981) ; 山本明夫 : 遷移金属錯体の反応機構, 化学総説 3, 有機化学工業における触媒, p. 45-80 (1973).
- 23) B. R. James : *Homogeneous Hydrogenation*, John Wiley and Sons, Inc., N. Y. p. 198, (1973).
- 24) W. S. Knowles and M. J. Sabacky : J. Chem. Soc., Chem. Commun, 1445, 1968.
- 25) L. Horner, H. Siegel and H. Büthe : Angew. Chem., Int. Ed. English **7**, 942 (1968).
- 26) R. R. Shrock and J. A. Osborn : J. Am. Chem. Soc., **98**, 2134 (1976).
- 27) A. S. C. Chan and J. Halpern : J. Am. Chem. Soc., **102**, 838 (1980).
- 28) A. S. C. Chan, J. J. Pluth and J. Halpern : J. Am. Chem. Soc., **102**, 5952 (1980).
- 29) J. M. Brown and P. A. Chaloner : J. Chem. Soc. Chem. Commun, 344, **1980**.
- 30) K. Achiwa : Chem. Lett., **1978**, 561 ; K. Achiwa, Y. Ohga, Y. Iitaka and H. Saito : Tetrahedron Lett., 4683 (1978).
- 31) 阿知波一雄 : 有機合成化学, **37**, 119 (1979).