パラジウムを用いる合成反応

辻 二郎*

Synthetic Reactions by Means of Palladium Compounds.

Jiro TSUJI*

I. はじめに

最近における遷移金属錯体を用いる合成反応の発展はまことにめざましい。いろいろの遷移金属の中で、1960年以後にとりわけ最も広く研究された金属としてパラジウムがある。Wacker 法が出現して以来、パラジウムを用いて非常に多くの合成的研究がなされ、かなり多くの新しい合成反応が見いだされている。これらのパラジウムを用いる合成反応では、 $\text{Pd}^{+2} \rightarrow \text{Pd}^0$ の原子価の変化に基づく酸化作用によるものが多く、Wacker 法におけるようにこの反応を他の金属イオンの酸化還元系と組合せて、“触媒的”に進行させることも可能である。この意味において原理的には二価のパラジウムの酸化作用にもとづく反応の多くを触媒的に進行させることが可能である。また金属パラジウムも古くから知られた水添触媒作用だけでなく、カルボニル化やその他の反応の触媒になることがだんだんわかってきた。元来、パラジウムと水素との親和力は非常に強く、この性質が触媒作用と深く関係する。この総説では、現在パラジウムを用いて触媒的に行なわれている反応だけでなく、これまでに見いだされたパラジウムを用いる合成反応について、それが量論反応であれ、また触媒反応であれ、全般にわたってのべることにする。ただし水添反応は除く。

II. 二価のパラジウムの酸化作用に基づく合成反応

1. 合成上有用な二価パラジウムの性質について

塩化パラジウムのような Pd^{+2} の合成上有用な性質の一つは、それが容易に Pd^0 に還元されることである。同時にオレフィン塩化パラジウムに π -配位するが、 π -

配位したオレフィンは求核試薬と反応するようになる。つまり遊離のオレフィンが求電子試薬と反応するのと逆の性質となる。それは π -配位によって二重結合の電子がパラジウムの方に移動し、オレフィンの電子密度は減少するからである。こうして $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{OC}-\text{R}$, アミン, カルバニオンなどがオレフィンと反応するようになる。オレフィン π -錯体は有機化学的な見方をすれば、オレフィンのブロム化の中間体と考えられるブロモニウムイオンに似ている。

これらの求核試薬の反応によって、 Pd^{+2} は二個の電子をとり、 Pd^0 になる。そしてオレフィンからはビニル化合物が生成する。つまり $\text{Pd}^{+2} \rightarrow \text{Pd}^0$ の変化によって、二重結合についたビニル水素の置換反応が起こることになる。不飽和結合の置換反応は芳香族化合物では起こるが、オレフィンの通常の有機化学反応にはみられない。このように Pd^{+2} が配位することによって、オレフィンは単独の場合とちがった特有の反応をするようになる。

これが Pd^{+2} の合成上有用な性質である。また単純オレフィンの水素だけでなく、芳香環, アミンなどの水素も Pd^{+2} によって酸化的に置換される。したがって、どのようなタイプの水素が Pd^{+2} によって引きぬかれるかということが問題になる。反応機構は多くの場合ははっきりしないが、パラジウムと水素との親和力が強く、なんらかの $\text{Pd}-\text{H}$ 結合が生成して、反応が進行すると考えら

* 東洋レーヨン (株) 基礎研究所 (神奈川県鎌倉市手広 1111)

* Basic Research Laboratories, Toyo Rayon, Co., Ltd. (1111, Teburo, Kamakura-shi, Kanagawa-ken, Japan)

れる。しかしながら、 Pd^{+2} が Pd^0 になって反応がとまり、量論量の Pd^{+2} が消費されるのでは仕方がない。ところが下の式で示すように Pd^0 を Cu^{+2} , Fe^{+3} などと塩酸溶液中で組合わせると容易に Pd^0 は Pd^{+2} に再酸化され、還元された Cu^{+1} または Fe^{+2} は酸素で Cu^{+2} , Fe^{+3} に酸化できる。このように Cu^{+2} または Fe^{+3} を媒介として、間接的に酸素によって $\text{Pd}^0 \rightarrow \text{Pd}^{+2}$ の酸化ができるため、反応系をうまく選べば、 Pd^{+2} に関して触媒的に反応が進行する。この意味においてパラジウムは還元されやすく、また酸化されやすい金属であって、この性質をうまく利用して合成反応がみつけれられている。こうして Wacker 法におけるように、高価なパラジウムを用いて廉価なアセトアルデヒドを合成する方法が工業的に成立っている。

2. オレフィンの酸化(Wacker 法) 塩化パラジウムの水溶液にエチレンを通じると、金属パラジウムが析出し、エチレンがアセトアルデヒドに酸化されるということは1800年代の終りから知られていた¹⁾。最近になって Wacker 社の研究者たちがパラジウム触媒を用いてエチレンから酸化エチレンを合成しようという研究中に、酸化エチレンの代りにアセトアルデヒドが少量生成することを見いだした。この反応をさらに検討し、還元された Pd^0 を Fe^{+3} または Cu^{+2} を用いてうまく再酸化させるという方法を発明したのが Wacker 法の成功となった。この方法によって、エチレンからアセトアルデヒド、プロピレンからアセトンが工業的に製造されることはよく知られている。アセチレンを原料とする石炭化学から、エチレンを原料とする石油化学に変わりつつある現代の化学工業の波にのって、この方法は大きく発展した。同時に Wacker 法の成功がパラジウムを用いる合成反応の発展の原動力となった。この反応については詳しい総説があるのでここではあまり詳しく述べない²⁾。

エチレンの酸化は次の反応式で示される。

この反応は ^-OH によるオレフィンへの求核的反応と考えられる。しかも ^-OH はいったんパラジウムに配位してから反応するようである。

エチレン以外の末端オレフィンでは、 ^-OH の攻撃場所は Markownikoff 則によって予言され、アルデヒドよりもむしろメチルケトンが主生成物となる。低級オレフィンは塩酸酸性の水中で容易に酸化されるが、ヘキセン以上のオレフィンは、溶解度の関係もあって、ジメチルホルムアミド水溶液中で酸化させるとスムーズに進む³⁾。

いろいろなオレフィンが酸化できるが^{2,6)}、次に特殊なオレフィンの二、三例を示す。ブタジエンは次のような酸化と環化反応で1,3,5-トリアセチルベンゼンになる。

α, β 不飽和カルボン酸は酸化と脱炭酸によってケトンになる。

この酸化反応の機構は次のような知見に基づいて、いろいろ提出されている。エチレンの酸化反応を D_2O 中で行なうと、生成するアセトアルデヒドには重水素ははいってこない³⁾。つまりエチレンの四つの水素原子のうちの一つは転位している。また $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}=4.05$ という同位元素効果が D_2O 中での反応において認められた⁷⁾。反応はエチレンと Pd^{+2} に関して一次であり^{8,9)}、 H^+ および Cl^- によって阻害される。また C_2D_4 を酸化したとき、 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}=1.07$ であって、このことは C-H 結合の開裂が律速でないことを示している¹¹⁾。このような実験事実をもとにして、Smidt¹²⁾、Moiseev^{7,13)}、Henry^{11,14)} その他の研究者に^{15,16)} よってエチレンの酸化の反応機構が提出されている。いずれもオレフィンがパラジウムに配位し、 π -結合が σ -結合におきかわるという oxypalladation の段階を経るといふ点で共通している。この反応機構はいろいろのパラジウム錯体の反応機構を考える上で参考になると思われるので、最近に提出された Smidt らの機構¹²⁾をみてみよう。

まずエチレンと ^-OH がトランスに配位した錯体(1)が生成し、これがジヒドロ錯体(2)をへてシス錯体(3)になる。この錯体ではエチレンはトランス位の塩素によって活性化され、しかも OH に対してシス位にあるの

で、次の反応の“*cis*-ligand insertion”¹⁷⁾に好都合である。OHの*cis*-ligand insertionによって π 配位したエチレンは σ 配位した β -ヒドロキシエチル錯体(4)になる。次に β -位の水素の引きぬきで再び π -錯体(5)になる。ここでもう一度水素がオレフィンに挿入して σ 錯体(6)になる。すなわち(4)→(5)→(6)の反応で、水素は一つの炭素から他の炭素に転位している。(6)の加溶媒分解でアセトアルデヒドになる。この機構における π -配位から σ -配位になる*cis*-ligand insertionのステップが一般的には oxypalladation と呼ばれている。

工業的には塩酸酸性中で塩化パラジウム、塩化銅の存在下でこの酸化反応が実施されており、酸素を用いる一段法と空気酸化による二段法とがある。一段法では酢酸が副生し、二段法では塩化銅によるクロル化がおこってクロルアセトアルデヒドが副生成物として得られる¹⁸⁾。

単純オレフィンには塩化パラジウムと反応して π -錯体を生成し、容易に酸化されるが、枝わかれしたオレフィ

ンではいったんできた π -錯体がより安定な π -アリル錯体に変化する。たとえば2-メチル-1-ペンテンは次のような π -アリル錯体を生成する。

そこで、このように π -アリル錯体を生成しやすいオレフィンの酸化反応を行なうと、不飽和カルボニル化合物が生成する¹⁹⁾。たとえば2-メチル-1-ブテンから誘導された π -アリル型錯体は、ふつうの溶液では α -メチルクロトンアルデヒドを生成し、平衡溶液中では β -メチ

ルクロトンアルデヒドを生成する。しかしこのような π -アリル型錯体の酸化反応はまだ疑問な点が多い。また1,1-ジフェニルエチレンや α -メチルスチレンを酢酸中、塩化パラジウムと反応させると、炭素数の減少を伴った酸化反応と二量化反応とがおこる^{20,21)}。

アセトアルデヒドの製造は塩酸酸性中で行なうが、エチレンの酸化を硝酸水溶液中に行なうと、硝酸の濃度によってグリオキサール、グリオキシル酸、シュウ酸が生成する^{22,23)}。

オレフィン以外に、アルコールもまた塩化パラジウムによってケトンまたはアルデヒドに酸化される²⁴⁾。

また反応温度が高いと、アルデヒドがさらにカルボン酸に酸化される。もし、このアルデヒドの酸化反応をアルコール中に行なうとエステルが生成する²⁵⁾。この反応は銅塩の共存下、触媒量の塩化パラジウムで進行可能である。

3. ビニル化合物の生成反応 Wacker 法の反応では OH の反応でカルボニル化合物が生成するが、 -OAc 、 -OR などをオレフィンと反応させるとビニル化合物が得られる。まず酢酸ビニルの生成反応をみてみよう。Moiseev 氏²⁶⁾および Stern 氏²⁷⁾はオレフィンと -OAc とを反応させて、ビニルエステルが生成することを認めた。この反応は酢酸中に塩化パラジウム、酢酸ソーダをとかし、それにエチレンを吹きこんで行なう。酢酸ソーダがないと反応はおこらない。

この反応は、酢酸ビニルだけが選択的に生成するという単純な反応でなく、そのほかにもアセトアルデヒド、エチリデンジアセテート、無水酢酸のような副生成物が多い。この反応でも銅塩またはベンゾキノン²⁸⁾で Pd⁰ を反応系中で再酸化することも可能である。

このビニルエステルの生成反応は一見単純なようであるが、いろいろちがった反応機構が提出され、まだ確立されていない。 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}$ 中での反応によって生成した酢酸ビニル、エチリデンジアセテートには重水素ははいってこない²⁹⁾。またプロピレンの中央の炭素を重水素でラベルすると、反応速度が2.8倍おそくなるという結果から Stern は C-H 結合の開裂が律速であるとした³⁰⁾。さらに生成した酢酸プロペニル、酢酸イソプロペニルに75%の重水素が残っているので、1,2-H-転位がおこっているとした。しかしオレフィンの重水素は塩化パラジウムの作用でさらに他の異性体に転位する可能性がある^{31, 32)}。つまり kinetic control と thermodynamic control の条件では生成物がちがってくるので、実験条件の選択が機構を論じる上に大切である。塩化パラジウム-酢酸ソーダ系の代りに酢酸パラジウムを用いて、いろいろのオレフィンからビニルエステルとアリルエステルとが生成する酸化反応が研究されている。しかしこの二つの系では、反応はかなりちがっており、生成物も異

なる。いろいろの研究者によってちがった結果が得られ、ちがった反応機構が提出されている。たとえばプロピレンの反応では、用いるパラジウム化合物や塩基の種類によって表 1 に示したような結果が得られている。

要するに(塩化パラジウム+酢酸ソーダ)、(酢酸パラジウム)、(塩化パラジウム+酢酸ソーダ+塩化銅)の三つの系ではパラジウムに配位する配位子が異なっており、反応機構がちがっていることは確かである。たとえば Winstein は次の機構でビニルエステルおよびアリルエステルの生成を説明した³⁴⁾。

まず oxypalladation がおこり、ついで HPdOAc の脱離がつづくという考え方である。パラジウム化合物と銅化合物との組合せでは、グリコールのジアセテートやクロルアセテートのような二官能性の化合物が生成する³⁷⁾。その典型的な例はノルボルネンの反応であって、*exo*-2-chloro-*syn*-7-acetoxynorbornane が 84% の収率で得られる³⁸⁾。

Wacker 法の成功に刺激されて、この反応でエチレンから酢酸ビニルを製造する方法の工業化も試みられている。反応によって還元された Pd^0 をやはり Cu^{+2} で再酸化すれば、触媒的にこの反応を実施することができる。しかし、同時に Cu^{+1} の再酸化によって水が生成し、この水によってアセトアルデヒドが生成するし、また銅イオンが存在することによって副反応が起こるようになる。

表1 プロピレンと酢酸の反応

パラジウム化合物	塩 基	溶 媒	生 成 物 (%)			文 献
			$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OAc}$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{OAc})-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{OAc}$ シス トランス	
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	90	9	1	33
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	0.9	98.6	0.5	34
PdCl_2	Na_2HPO_4	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ イソオグタン		64	36	30
PdCl_2	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	3	44	36 17	35, 36

る。また酢酸中での Pd^{+2} の濃度が高いとエチレンはブテンに二量化する。装置の腐食の問題もある。こういった点が Wacker 法の場合よりも反応の工業化を複雑にしているといえる。

ICI 社が工業化に成功したといわれるが、腐食の問題でかなりトラブルがあるらしい。ICI 法は塩化パラジウム、塩化銅を用い、酢酸中で反応させる液相法であるが、最近になって気相法が Bayer 社³⁹⁾、National Distillers 社で工業的に実施されようとしている。気相法ではアルミナやシリカゲルのような担体につけられたパラジウムを触媒とし、気相(または液相)のエチレンと酢酸、酸素とを反応させる⁴⁰⁾。液相法とちがって、アセトアルデヒドや他の副生物が非常に少なく、酢酸ビニルが選択的に生成するという⁴¹⁾。たとえば、100 モルの反応エチレンから 91~94 モルの酢酸ビニルが得られ、約 1 モルのアセトアルデヒドが生成し、残りが炭酸ガスである³⁹⁾。いろいろな点ですぐれているというが、正確な比較は今のところわからない。またこのような金属パラジウムによるビニル化反応の機構が果して $\text{Pd}^{+2}/\text{Cu}^{+2}$ 系と同じであるかどうか今後の研究課題である。

酢酸ビニルの生成に関係した反応であるが、種々のビニルエステルのエステル交換が塩化パラジウムによって触媒されることが知られている³⁾。

また酢酸、酢酸ソーダ中で酢酸ビニルは塩化パラジウムの触媒作用によって酢酸と反応し、無水酢酸とアセトアルデヒドになる⁴¹⁾。以上のような反応はいづれも酢酸ビニルがパラジウムと特殊な錯体をつくって反応が進行していると考えられるが、機構ははっきりしない。

エステル交換反応と関係したものに塩化ビニルの反応がある。塩化ビニルの塩素は普通の有機反応では不活性であり、求核試薬と置換反応を行なわない。Stern らは塩化パラジウムの存在下で容易にこの置換反応がおこることを見いだした。リン酸ソーダのような塩基の存在下で塩化ビニルはアルコール、酢酸によって容易にビニルエーテルやビニルエステルに変化する⁴²⁾。

酢酸ビニルは酢酸パラジウムと反応させると酸化的に二量化し、主として 1,4-ジアセトキシブタジエンにな

る⁴³⁾。

この反応は塩化パラジウムではおこらない。銅塩を加えることによってある程度触媒的に進行する。

酢酸ビニルの生成反応と同様に、アルコールをオレフィンに反応させるとエーテルが生成する^{26,27)}。しかしこの反応では、ビニルエーテルよりはむしろアセタール

Moiseev らはエチレンと塩化パラジウムとの反応を CH_3OD 中に行ない、生成したビニルエーテルやアセタールに重水素がはいってこないことを確かめた²⁹⁾。この結果から、反応は次のようにカルボニウムイオンを経て進行していると考えた。

この機構を支持する事実として、 β -エトキシエチル塩化水銀に塩化パラジウムをエーテル中で反応させると、ビニルエーテルが生成することを確かめている¹³⁾。

アミンも求核試薬としてオレフィン錯体と反応するとビニルアミンが生成するはずであるが、反応生成物の同定がむづかしい。還元生成物として同定したり²⁷⁾、シッフ塩基⁴⁴⁾として確認したという報告がある。

変わったビニル化反応として不飽和ニトリルの生成がある。シアン化パラジウムとエチレンとを反応させると青酸ガスを発生し、アクリロニトリルとプロピオニトリルとが生成する⁴⁵⁾。

この反応は DMF のような極性溶媒中でないと進行しない。またこれは量論反応であるが、触媒的にアクリロニトリルを合成する方法もある^{46,47)}。すなわちエチレン、青酸、酸素とから、パラジウムを触媒に用い、一段でアクリロニトリルを合成するオキシシアネーションがそれである。

触媒としてパラジウム-活性炭素または $\text{PdCl}_2/\text{シリカ}$

を用い、気相で反応させる。条件を選べばプロピオニトリルの副生はわずかで、アクリロニトリルが主生成物である。反応温度は 200~450°C である。

類似の反応として、エチレンと塩化水素とから、パラジウムを触媒として塩化ビニルを合成するという特許もある^{48,49)}。

今までの例によって求核試薬がオレフィン錯体と反応することがわかったが、さらにベンゼンもオレフィン錯体と反応することが見いだされた。この反応はどのオレフィンでも好収率で反応するというわけではないが、特にスチレン錯体がよく、ベンゼンとの反応でスチルベンになる⁵⁰⁾。この反応は酢酸中でなければ進行しない。

4. ベンゼンの反応 上の反応においてベンゼン環がスチレンと反応する際に、パラジウムとベンゼン環とがなんらかの錯体を生成している可能性が考えられる。ところがさらに塩化パラジウムが酢酸、酢酸ソーダ系中でベンゼンを二量化し、ビフェニルを生成することがわかった⁵¹⁾。

機構ははっきりしないが、中間に π -アリル型錯体ができるか、または σ -フェニルパラジウム錯体ができるものと考えられる。一方、酢酸パラジウムは酢酸中、100°C でベンゼンと反応し、ビフェニルと酢酸フェニルを与える⁵²⁾。

これらの反応はいずれも不安定な σ -phenyl palladium 結合ができて進行していると考えられる。

さらに酢酸、酢酸ソーダ、無水酢酸中で芳香族化合物と塩化パラジウムとを反応させると、収率は高くないがカルボン酸が生成する⁵³⁾。この反応は芳香環に電子供与基をもったものほど進行しやすい。この場合無水酢酸からカルボニル基がきている。

そのほかに、パラジウムの存在下でベンゼンの水素はトリチウムに置換される⁵⁴⁾、ブromベンゼンもやはりパラジウム存在下、アルカリ性メタノール中でビフェニルになる⁵⁵⁾。いづれも機構は不明であるが、ベンゼン環とパラジウムとがなんらかの錯体を生成し⁵⁶⁾、ベンゼン環の水素を活性化しているにちがいない。

5. カルバニオンの反応 1,5-シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエンのような二座配位のジエンはアルコール中で次のような oxypalladation をうける⁵⁷⁾。生成した錯体は塩酸でもとにもどる。同じ錯体は光照射をうけると transannular 反応によってビシクロオクテ

ン誘導体になる⁵⁸⁾。

1,5-シクロオクタジエンパラジウム錯体は、活性メチレン化合物から誘導されるカルバニオンとも反応し、炭素-炭素結合を生成する⁵⁹⁾。たとえば、エーテル中、室温でマロン酸エステルと容易に反応し、次のようにマロン酸エステルの導入された錯体を生成する。この錯体はパラジウム-炭素の σ 結合と π -オレフィン結合とをもっていて、さらに塩基または活性メチレン化合物と次のような反応をする

アセチルアセトンの求核的反応によってスチレンは酢酸中、塩化パラジウムと反応し、ほかの生成物と共に 3-アセトキシ-2-メチル-4-フェニル-4,5-ジヒドロフランと 3-アセチル-2-メチル-5-フェニル-4,5-ジヒドロフランを生成する⁶⁰⁾。

π -アリル錯体もカルバニオンと反応し、アリル基の導入された化合物が生成する^{61,62)}。マロン酸エステル、ア

分子量は約 3000 で次の構造をもつ。

以上のカルボニル化反応では金属パラジウムと共にハロゲン化水素が必要であった。ハロゲン化水素の代りに水素源として水素を用いるとオキシ反応が起こり、アルデヒドが生成する⁸¹⁾。しかし収率はあまりよくなく、単なる還元生成物が主生成物であって実用的価値はない。

2. 脱カルボニル反応 上記のように金属パラジウムはオレフィンのカルボニル化反応の触媒になるが、一方一酸化炭素のないところではカルボニル化反応の逆である脱カルボニル反応の触媒にもなる。アルデヒドを少量の金属パラジウムと共に 200°C に加熱すると脱カルボニル反応が起こることはかなり前から知られ⁸²⁻⁸⁹⁾、いくつかの研究例がある。たとえば *cis*-pinonic aldehyde は 200°C に加熱すると 80% の収率で pinonone を与える⁸⁷⁾。

このアルデヒドの脱カルボニル反応は一般的反応であり、アルデヒドを 200°C 位で金属パラジウムと接触させればおこる⁹⁰⁾。生成物はオレフィンとパラフィンとの混合物であり、両者の比はアルデヒドの構造によって異なる $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$

る。酸ハロゲン化物も同様に金属パラジウムと共に約 200°C に加熱すると脱カルボニルされ、一酸化炭素、ハロゲン化水素を発生してオレフィンを与える⁹⁰⁾。金属パラジウムよりもむしろ少量の塩化パラジウムを加える方が活性が強い。塩化パラジウムは酸ハロゲン化物によりただちに還元され、活性なパラジウムになって反応は進行する。オレフィンの生成が構造上不可能な場合は相当するハロゲン化物になる。

この酸ハロゲン化物の脱カルボニル反応は長鎖の脂肪酸に最もよく利用でき、偶数個の炭素をもつ天然の脂肪酸を奇数個の炭素をもつオレフィンにかえることができる。しかし、この脱カルボニル反応によって生成するオ

レフィンとは異性化によって内部オレフィンの混合物になっている。芳香族の酸ハロゲン化物のパラジウムによる脱カルボニル反応はほとんど満足すべき結果が得られていない。芳香族化合物にはロジウム錯体がすぐれた触媒作用を示す⁹¹⁾。

3. カルボニル化および脱カルボニル反応の機構

金属パラジウムはハロゲン化水素または水素があれば、オレフィンをカルボニル化し、酸ハロゲン化物（アルコール中ではエステル）またはアルデヒドにする触媒となる。一方、一酸化炭素のないところでは、酸ハロゲン化物、アルデヒドをパラジウムと加熱することによって、逆反応の脱カルボニルを起こし、オレフィン、一酸化炭素、ハロゲン化水素または水素が生成する。このように正逆両反応の触媒になるという点においてパラジウムは唯一のものであり、特長ある触媒である。これらの正逆両反応について次の機構が提出されている⁹²⁾。

L はパラジウム錯体を安定化させ、配位数を満足させるような配位子である。

上の機構において塩化水素の代りに水素をあてはめるとアルデヒドの生成機構になる。この機構で重要なことは、カルボニル化反応の第一段階として、パラジウムに塩化水素が酸化的に付加して $\text{H}-\text{Pd}-\text{Cl}$ で示される錯体をつくり、形式的には Pd^0 が Pd^{+2} になることである。この $\text{H}-\text{Pd}$ 結合にオレフィンの挿入が起こり、アルキル錯体になり、さらに一酸化炭素の挿入によってアシル錯体ができて反応は進行する。また脱カルボニル反応においても第一段階では Pd^0 に $\text{R}-\text{COCl}$ が酸化的に付加し、 $\text{R}-\text{CO}-\text{PdCl}$ になることである。カルボニル化も脱カルボニル反応においても、 Pd^0 が酸化的付加反応によって Pd^{+2} になり、反応後は Pd^0 にもどっている。このような可逆的な酸化的付加反応は貴金属錯体で広くみられるものである⁹²⁾。この中間錯体の実体がどのようなものであるかは不明である。しかし最近になって遷移金属錯体の反応と、遷移金属固体表面における反応との類

似性が指摘されるようになっているので、このような見地から金属パラジウムのカルボニル化における触媒作用は興味がある。

上記のような反応機構にもとづいて、酸ハロゲン化物をアルデヒドに還元する Rosenmund 反応の機構も次のような酸ハロゲン化物の酸化的付加反応によるアシル錯体の生成で説明されている^{90,93)}。アシル錯体は Rosenmund 反応の温度 (100°C) では脱カルボニルされずに、水素で分解されてアルデヒドになる。

2,5-ヘキサジエン酸塩化物が Rosenmund 還元条件下で環化し、フェノールになる反応もこの機構で説明できる⁹³⁾。

4. π -アリル型錯体を経るカルボニル化反応

アリル型化合物は安定な π -アリル錯体を生成する。この錯体をカルボニル化すると、アリル位に一酸化炭素が容易に導入され、 β, γ -不飽和カルボン酸誘導体になる^{94,95)}。

アリル型化合物のカルボニル化は、このように錯体を作ってやらなくても、金属パラジウムの触媒量で進行する⁹⁶⁾。アルコール中で反応させると β, γ -不飽和エステルが生成するが、ベンゼンなどの非プロトン性溶媒中ではあればアリル位に一酸化炭素が導入される。

このようにして得られる β, γ -不飽和エステルは塩化パラジウムと反応し、次のように塩化水素を遊離して π -アリル型錯体になる^{97,98)}。この錯体は再びカルボニル化が可能であるので、塩化アリルから出発してグルタコン酸が合成できることとなる。

このようなタイプの π -アリル型錯体の生成を利用して、ブテンジカルボン酸をムコン酸に酸化できる⁹⁹⁾。

ブタジエンのような共役ジエンは塩化パラジウムと反応し、 π -アリル錯体を生成する。この錯体をカルボニル化すると条件によっていろいろのものが生成する⁹⁹⁾。イソブレン錯体を用いた詳しい研究では、数種のモノカルボン酸、ジカルボン酸誘導体が得られている¹⁰⁰⁾。

共役ジエンを触媒量の塩化パラジウムまたは金属パラジウムと塩化水素とを用い、アルコール中で直接カルボニル化すると、 β, γ -不飽和エステルが生成する。たとえばブタジエンからは 3-ペンテン酸エステルができる^{99,101,102)}。

アレンも二種の π -アリル錯体を生成するが^{103,104)}、それらのカルボニル化も報告されている¹⁰⁵⁾。

5. アセチレン類のカルボニル化 アセチレン系化合物のカルボニル化反応もパラジウムを用いて行なわれている。まずアセチレン、塩化パラジウム、一酸化炭素をベンゼン中で反応させるとマレイン酸、フマル酸塩化物のほかにムコン酸塩化物が生成する¹⁰⁶⁾。

この反応には助触媒として Lewis 酸が必要で、無水塩化第二鉄が用いられる。パラジウムまたはロジウムは活性炭やアルミナに支持させたものがよい。反応は 190 °C, 500 気圧で行なわれる。

V. オレフィン, ジエン, アセチレンの付加反応

オレフィンやジエン, アセチレンは塩化パラジウムまたは金属パラジウムの作用により, 容易に付加反応や重合反応をおこすことが知られている。

まず重合反応については, 塩化パラジウムの触媒作用でブタジエン¹¹⁷⁾, ノルボルネン¹¹⁸⁾が重合することが知られているが, 得られるポリマーはあまり特色をもたないようである。

オレフィンの付加反応も報告されており, 塩化パラジウムの作用によってエチレンからブテンが生成することが知られている¹²⁰⁾。

塩化パラジウムを用いるエチレンの二量化反応では溶媒の影響が著しい¹²¹⁾。0.03 モルのエタノールをふくんだクロロホルム中, 50°C でトランス-2-ブテン(52%), シス-2-ブテン(47%), 1-ブテン(1%)が生成する。塩化メチレン, ニトロベンゼン, ニトロエタンはアルコールがなくても活性である。反応は π -錯体を経て進行していると考えられる。プロピレンもクロロホルム, 塩化メチレン中で 2-および 3-ヘキセン(65%), 2-および 4-メチルペンテン(35%)を生成する。

ブタジエンはパラジウムの触媒作用により, 興味ある二量化反応をおこす。触媒量の塩化パラジウムの存在下フェノラートイオンとブタジエンとを反応させると, 8-フェノキシ-1,6-オクタジエンが 94% の好収率で生成

する^{122,123)}。この反応とおそらく関係があると思われるが, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ を触媒に用いてブタジエンの反応をアルコール中に行なうと, 8-アルコキシ-1,6-オクタジエンが好収率で得られる。酢酸中に行なうと, アセトキシ誘導体が得られる¹²⁴⁾。

ベンゼン, テトラヒドロフラン, アセトンなどの中では 1,3,7-オクタトリエンが生成する。新しいタイプの二量化反応であり, 中間に生成する π -アリル錯体に求核試薬の反応がおこっていると考えられる。

アセチレン類もパラジウム触媒によって重合したり¹¹⁹⁾, 環化したりする。重合によってあまりよいポリマーは得られない。パラジウムとアセチレンとの反応のうちで特徴的なものは, 環化反応によるベンゼンおよびシクロブタジエン誘導体の生成である。たとえばアセチレンジカルボン酸エステルはベンゼン中, 金属パラジウム触媒により, ベンゼンヘキサカルボン酸エステルを 93% の収率で与える。一方, フェニルアセチレンはフェニルナフタリンになる¹²⁵⁾。

しかしアセチレンモノカルボン酸エステル, プロパルギルアルコールなどは同じ条件下で環化せず, ポリマーを与える。

ジフェニルアセチレンと塩化パラジウムとの反応はいろいろ研究されている。ベンゼン, クロロホルムなどの溶媒中では, 触媒量の塩化パラジウムの作用でヘキサフェニルベンゼンが生成する。エタノール中での両者の反応は, まず四員環の π -アリル型錯体が生成し, これを塩酸で処理するとテトラフェニルシクロブタジエン塩化パラジウム錯体が生成する¹²⁶⁾。

IV. その他の反応

最後に断片的ではあるが, パラジウムを用いる反応のなかで今までの分類にはいらないものをまとめた。

シランをオレフィンに付加する反応である hydrosilation には, 普通白金化合物が最もすぐれた触媒であると知られており, パラジウムはほとんど触媒作用をもたないとされていた。ところがシランのある

種の付加反応にパラジウムが触媒作用を示す例が二、三知られている。ピリジンと、トリメチルシランをパラジウム触媒の存在下に反応させると、容易に付加反応が起こり、1,2-および1,4-ジヒドロピリジン誘導体が生成する¹²⁷⁾。

ここに得られる主生成物の1-トリメチルシラン-1,4-ジヒドロピリジンをアルカリ性メタノールで処理することによって、1,4-ジヒドロピリジンが容易に合成できるようになった¹²⁸⁾。この化合物は有機化学的、生物化学的に興味ある化合物である。

また、次のような Si-Si 結合とアルコールとの反応に塩化パラジウムが触媒作用をもつ^{129,130)}。

興味あることには、シランをアルコールなどのような活性水素をもつ化合物と共に、触媒量の塩化パラジウムの存在下で反応させると水素を発生する。この水素でオレフィンをパラフィンに、ケトンアルコールにまで還元できるといわれる。

このような触媒作用の機構がわかれば面白いと思う。

パラジウムがオレフィンの異性化の触媒になることはよく知られていて、多くの研究がある¹³¹⁾。しかし、一般に熱力学的に安定なオレフィンが生成するので合成的意味はない。一方、塩化パラジウムの存在下における不飽和環状化合物の転移反応が二、三知られている。たとえば4-ビニルシクロヘキセンパラジウム錯体は、室温で一夜放置すると35%の転化率で1,5-シクロオクタジエン錯体にかわる¹³²⁾。

またシス、トランス-1,5-シクロドデカジエンはシス

-1,2-ジビニルシクロヘキサンになる¹³³⁾。この反応は一種の Cope 転位であり、Cope 転位は無触媒では150°C位に加熱する必要があるが、塩化パラジウムの存在下では室温で進行する。

炭素-炭素結合の開裂と生成が非常に穏やかな条件下で起こるわけである。

アリールアルコールと塩化パラジウムとからπ-アリール錯体が生成するが、その収率は低い。そのさい、副生物としてプロピレンとC₆H₁₀O₂というアルコールが生成する。この生成反応は塩化パラジウムの触媒量で進行する。

このアルコールは4-メチレンテトラヒドロフルフリールアルコールと4-メチル-2,5-ジヒドロフルフリールアルコールであることがわかり、その生成機構が提出されている¹³⁴⁾。

最近になって、遷移金属錯体に酸素が配位することが知られるようになってきた。萩原らはPd(PPh₃)₄が酸素を配位し、Pd(PPh₃)₃O₂を生成ししかもこれがトリフェニルホスフィンホスフィンオキシドに、イソニトリルをイソシアナートに常温常圧で酸化する触媒になることを報告した^{135,136)}。

錯体に配位した酸素の触媒作用は興味ある研究課題であり、その意味でこの反応は興味深い。

アゾ化合物の分解には銅化合物が触媒作用をもっているが、π-アリールパラジウムクロライドも同様の作用をもっている。しかも銅触媒とちがって低温で触媒作用を示す。たとえばジアゾ酢酸エチルは0~10°Cで分解し、オレフィン、アセチレン結合に付加し、三員環化合物を与える^{137,138)}。

VI. おわりに

Wacker 法という画期的な発明を契機として、1960 年以降に大きく発展したパラジウムを用いる合成反応について概観した。紙数の制限内でできるだけ広く紹介しようとしたため、個々の反応についての考え方などにはあまりふれられなかった。文献も全部あげることができなかったし、特に数多い特許のうちでほんのわずかを紹介できたにすぎない。

パラジウムは元素水素との親和力の強い金属といわれるが、パラジウムの反応ではいろいろのタイプの水素がパラジウムによって引きぬかれている。ビニル水素をはじめ芳香環、活性メチレン、アミンなどの水素が Pd^{+2} によって酸化的に引きぬかれる。このような引きぬきはなんらかの Pd-H 結合ができることによって可能になっていると思われるが、パラジウムが反応をおこす前にどんな配位にあづかっているかを明らかにするのが今後の問題である。また Pd^{+2} による酸化作用は比較的理解しやすいが、金属パラジウム (Pd^0) による触媒作用の機構はどのようなものであろうか？ 錯体触媒と固体触媒との関連性が最近問題になっているが、この観点からパラジウムは興味深い金属である。

(昭和 42 年 7 月 17 日受理)

文 献

- 1) F.C. Phillips, *Z. Anorg. Chem.* **6** 213 (1894); *Am. Chem. J.* **16** 225 (1894)
- 2) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Ruttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.* **71** 176 (1959)
- 3) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier, A. Sabel, *Angew. Chem.* **74** 93 (1962); *Chem. Ind. (London)* **1962** 54
- 4) A. Aguilo, "Olefin Oxidation with Palladium Catalyst in Solution" in *Advances In Organometallic Chemistry*, Vol. 5, Academic Press, New York, 1967, p. 321
- 5) W.H. Clement, C.M. Selwitz, *J. Org. Chem.* **29** 241 (1964)
- 6) J. Smidt, R. Sieber, *Angew. Chem.* **71** 626 (1959)
- 7) I.I. Moiseev, M.N. Vargaftik, Ya. K. Syrkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, ser. Khim.* **1963** 1144; *C.A.* **59** 5837 (1963)
- 8) I.I. Moiseev, M.N. Vargaftik, Ya. K. Syrkin, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR* **147** 399 (1962)
- 9) 寺本, 尾賀, 菊地, 伊東, 有合化 **21** 298 (1963)
- 10) M.N. Vargaftik, I. I. Moiseev, Ya. K. Syrkin, *Izv. Akad. Nauk, SSSR, ser. Khim.* **1963** 1147
- 11) P.M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 3246 (1964)
- 12) R. Jira, J. Sedlmeier, J. Smidt, *Ann.* **693** 99 (1966)
- 13) I.I. Moiseev, M.N. Vargaftik, *Dokl. Akad. Nauk* **166** 370 (1966); *C.A.* **64** 11248 (1966)
- 14) P.M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 1595 (1966)
- 15) 米田, 工化 **66** 1027 (1963)
- 16) 満谷, 田中, 触媒 **4** 388 (1962)
- 17) P. Cossee, *Rec. Trav. Chim.* **85** 1151 (1966)
- 18) E. Kopp, J. Smidt, *Ann.* **693** 117 (1966)
- 19) R. Hüttel, et. al., *Angew. Chem.* **71** 456 (1959); *Chem. Ber.* **96** 3101 (1963); *ibid.* **97** 1439, 2037, 2710 (1964); **98** 1753 (1965)
- 20) R. Hüttel, J. Kratzer, M. Bechter, *Chem. Ber.* **94** 766 (1961)
- 21) R. Hüttel, M. Bechter, *Angew. Chem.* **71** 456 (1959)
- 22) BASF., 日特公 昭 39, 19784, *Ger. P.* 1231230, 1166173; *C.A.* **60** 85471 (1967)
- 23) Rhone-Poulenc, *Belg. P.* 687202, 683492 (1966)
- 24) A.V. Nikiforova, I.I. Moiseev, Ya. K. Syrkin, *Zhur. Obsch. Khim.* **33** 3239 (1963); *C.A.* **60** 3995 (1964)
- 25) Imperial Chemical Industries, Ltd., *F.P.* 1372946 (1964); *C.A.* **62** 452 (1965)
- 26) I.I. Moiseev, M.N. Vargaftik, Ya. K. Syrkin, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR* **133** 377 (1960)
- 27) E.W. Stern, M.L. Spector, *Proc. Chem. Soc.* **1961** 370
- 28) I.I. Moiseev, M.N. Vargaftik, Ya. K. Syrkin, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR* **130** 820 (1960); *Rhone-Poulenc*; 特公 昭 42-10845
- 29) I.I. Moiseev, M.N. Vargaftik, *Izv. Akad. Nauk, SSSR, ser. Khim.* **1965** 759
- 30) E.W. Stern, M.L. Spector, *Proc. Chem. Soc.* **1963** 111
- 31) R. Cramer, R.V. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 3534 (1966)
- 32) J.F. Harrod, A.J. Chalk, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 3491 (1966)
- 33) D.R. Bryant, J.E. McKeon, P.S. Starchar, *2nd. Intern. Sym. Organometallic Chemistry* 1965 Madison, p. 94.
- 34) W. Kitching, Z. Rappoport, S. Winstein, W.C. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 2054 (1966)
- 35) A.D. Belov, G. Yu. Pek, I.I. Moiseev, *Izv. Akad. Nauk, SSSR, ser. Khim.* **1965** 2204

- 36) I.I. Moiseev, A.D. Belov, Ya. K. Syrkin, *Izv. Akad. Nauk, SSSR, ser. Khim.* **1963** 1527; M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev, Ya. K. Syrkin, *Izv. Akad. Nauk, SSSR, ser. Khim.* **1962** 930
- 37) Imperial Chemical Industries, Ltd., *Belg. P.* 628 733 (1963); *C.A.* **60** 1574 (1964); du Pont, *B. P.* 1058995; *C.A.* **66** 94702 t (1967)
- 38) W.C. Baird, *J. Org. Chem.* **31** 2411 (1966)
- 39) H. Krekeler, W. Kronig, 第7回世界石油会議 **1967**, P.D. 18, p. 87; Bayer, 特公 昭 42-10809
- 40) 矢野, 満谷, 田中, *工化* **68** 1620 (1965)
- 41) W.H. Clement, C.M. Selwitz, *Tetrahedron Letters* **1962** 1081
- 42) E.W. Stern, M.L. Spector, H.P. Leftin, *J. Catalysis* **6** 152 (1966)
- 43) C.F. Kohll, R. van Helden, *Rec. Trav. Chem.* **86** 193 (1967)
- 44) 平井, 沢井, 牧島, 日化第20年会予稿集 III, p. 562
- 45) Y. Odaira, T. Oishi, T. Yukawa, S. Tsutsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 4105 (1966)
- 46) 小南, 中島, 田村, 木村, 桜井, 河原崎, 丁野, 日化第20年会予稿集 IV, p. 358; 旭化成 *Belg. P.* 670276; *C.A.* **65** 15241 (1966)
- 47) Farbwerke Hoechst, *Belg. P.* 663698; *Nethl. Appl.* 6505608; *C.A.* **64** 12557 (1966)
- 48) Distillers Co. Ltd., *B.P.* 918062 (1963); *C.A.* **59** 5021 (1963)
- 49) Farbwerke Hoechst, *Neth. Appl.* 6504213; *Belg. P.* 662098; *C.A.* **64** 8030 (1966)
- 50) I. Moritani, Y. Fujiwara, *Tetrahedron Letters* **1967** 1119
- 51) R. van Helden, G. Verberg, *Rec. Trav. Chim.* **84** 1263 (1965)
- 52) J.M. Davidson, C. Trigg, *Chem. Ind.* **1966** 457
- 53) 吉田, 大平, 堤, 日化第20年会予稿集 III, p. 558
- 54) J.L. Garnett, W.A. Sollich, *Aust. J. Chem.* **18** 1003 (1965)
- 55) F.R. Mayo, M.D. Hurwitz, *J. Am. Chem. Soc.* **71** 776 (1949)
- 56) J.L. Garnett, W.A. Sollich, " π -Complex Absorption in Hydrogen Exchange in Group VIII Transition Metal Catalysis" in *Advances in Catalysis*, Vol. 16, Academic Press, New York, 1966 p. 95
- 57) J. Chatt, L.M. Vallarino, L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957** 2496; **1957** 3413
- 58) C.B. Anderson, B.J. Burrenson, *Chem. & Ind.* **1967** 620
- 59) J. Tsuji, H. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 3275 (1965)
- 60) S. Uemura, K. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** 1016 (1967)
- 61) J. Tsuji, H. Takahashi, M. Morikawa, *Tetrahedron Letters* **1965** 4387
- 62) J. Tsuji, H. Takahashi, M. Morikawa, *工化* **69** 920 (1966)
- 63) E.O. Fischer, A. Volger, *J. Organometallic Chem.* **3** 161 (1965)
- 64) A. Treiber, *Tetrahedron Letters* **1966** 2831
- 65) J. Tsuji, M. Morikawa, J. Kiji, *Tetrahedron Letters* **1963** 1061
- 66) J. Tsuji, M. Morikawa, J. Kiji, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 4851 (1964)
- 67) Union Oil Co. of California, *Belg. P.* 664782 (1966)
- 68) Hercules Co., *Belg. P.* 685626 (1967)
- 69) J. Tsuji, M. Morikawa, J. Kiji, *Tetrahedron Letters* **1965** 817
- 70) J. Tsuji, M. Morikawa, J. Kiji, *Tetrahedron Letters* **1963** 1437
- 71) BASF., *Belg. P.* 651532; *Neth. Appl.* 6409121; *C.A.* **63** 14726 (1965); *FP* 1406194 (1965)
- 72) BASF., *Neth. Appl.* 6516439; *CA* **65** 15249 (1966)
- 73) Imperial Chemical Industries, Ltd., *Neth. Appl.* 6511995; *CA* **65** 7064 (1966)
- 74) BASF., *Belg. P.* 673867 (1966)
- 75) J. Tsuji, S. Hosaka, T. Susuki, J. Kiji, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39** 141 (1966)
- 76) S. Brewis, P.R. Hughes, *Chem. Commun.* **1965** 489
- 77) S. Brewis, P.R. Hughes, *Chem. Commun.* **1966** 6
- 78) S. Brewis, P.R. Hughes, *Chem. Commun.* **1967** 71
- 79) J. Tsuji, T. Nogi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39** 146 (1966)
- 80) J. Tsuji, S. Hosaka, *J. Polymer Letters* **3** 703 (1965)
- 81) J. Tsuji, N. Iwamoto, M. Morikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38** 2213 (1965)
- 82) J.F. Hemidy, F.G. Gault, *Bull. Soc. Chim. France* **1965** 1710
- 83) N.E. Hoffman, T. Puthenpurackal, *J. Org. Chem.* **30** 420 (1965)
- 84) N.E. Hoffman, A.T. Kanakkanatt, R.F. Schneider, *J. Org. Chem.* **27** 2687 (1962)
- 85) H.E. Eschinazi, *Bull. Soc. Chim. France* **1952** 967
- 86) H.E. Eschinazi, H. Pines, *J. Org. Chem.* **24** 1369 (1959)
- 87) H.E. Eschinazi, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 2906 (1959)
- 88) J.O. Hawthorne, M.H. Wilt, *J. Org. Chem.* **25** 2215 (1960)
- 89) J.M. Conia, C. Faget, *Bull. Soc. Chim. France* **1964** 1963
- 90) J. Tsuji, K. Ohno, T. Kajimoto, *Tetrahedron Letters* **1965** 4565
- 91) J. Tsuji, K. Ohno, *Tetrahedron Letters* **1965**

- 3969; **1966** 4713; **1967** 2173
- 92) J.P. Collman, W.R. Roper, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 3504 (1966)
- 93) G.P. Chiusoli, G. Agnes, *Chim. Ind. (Milan)* **46** 548 (1964)
- 94) J. Tsuji, J. Kiji, M. Morikawa, *Tetrahedron Letters*, **1963** 1811
- 95) W.T. Dent, R. Long, G.H. Whitfield, *J. Chem. Soc.* **1964** 1588
- 96) J. Tsuji, J. Kiji, S. Imamura, M. Morikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 4359 (1964)
- 97) J. Tsuji, S. Imamura, J. Kiji, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 4491 (1964)
- 98) J. Tsuji, S. Imamura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** 197 (1967)
- 99) J. Tsuji, S. Hosaka, J. Kiji, *Tetrahedron Letters* **1964** 605
- 100) J. Tsuji, S. Hosaka, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 4075 (1965)
- 101) S. Brewis, P.R. Hughes, *Chem. Commun.* **1965** 157
- 102) C. Borden, W.E. Marrico, *Tetrahedron Letters* **1967** 1541
- 103) R.G. Schultz, *Tetrahedron Letters* **1964** 301; *Tetrahedron* **20** 2809 (1964)
- 104) M.S. Lupin, B.L. Shaw, *Tetrahedron Letters* **1964** 883.; *J. Chem. Soc. (A)* **1966** 1687
- 105) J. Tsuji, T. Susuki, *Tetrahedron Letters* **1965** 3027
- 106) J. Tsuji, M. Morikawa, N. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 2095 (1964)
- 107) G. Jacobsen, H. Spathe, *Ger. P.* 1138760 (1962); *CA* **58** 6699 (1963)
- 108) J. Tsuji, T. Nogi, *J. Org. Chem.* **31** 2641 (1966)
- 109) J. Tsuji, T. Nogi, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 1289 (1966)
- 110) J. Tsuji, T. Nogi, *Tetrahedron Letters* **1966** 1801
- 111) E.W. Stern, M.L. Spector, *J. Org. Chem.* **31** 596 (1966)
- 112) J. Tsuji, N. Iwamoto, *Chem. Commun.* **1966** 828
- 113) J. Tsuji, N. Iwamoto, *Chem. Commun.* **1966** 380
- 114) A.C. Cope, R.W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 3272 (1965)
- 115) 高橋, 辻, *J. Organometallic Chem.* in press.; 日化 20 年会予稿集 III, p. 556
- 116) W.B. Hardy, R.P. Bennett, *Tetrahedron Letters* **1967** 961
- 117) A.J. Canale et al., *J. Polymer Sci.* **B 2** 1041 (1964); *Chem. & Ind.* **1962** 1054
- 118) R.G. Schultz, *Polymer Letters* **4** 541 (1966)
- 119) Y. Odaira, M. Hara, S. Tsutsumi, *Technol. Report. Osaka Univ.* **16** 325 (1965)
- 120) Y. Kusunoki, R. Katsuno, N. Hasegawa, S. Kurematsu, Y. Nagao, K. Ishii, S. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39** 2021 (1966)
- 121) A.D. Ketley, L.P. Fisher, A.J. Berlin, C.R. Morgan, E.H. Gorman, T.R. Steadman, *Inorg. Chem.* **6** 657 (1967)
- 122) E.J. Smutny, *USP* 3267169; *CA* **65** 18497 (1966)
- 123) Shell International Research, *Belg. P* 680920
- 124) S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara, *Tetrahedron Letters* **1967** 2451
- 125) D. Eryce-Smith, *Chem. & Ind.* **1964** 239
- 126) for review, P.M. Maitlis, "Advances in Organometallic Chem." Vol. 4, Academic Press, New York, 1966, p. 95.
- 127) N.C. Cook, J.E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 3396 (1966)
- 128) N.C. Cook, J.E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 16 (1965)
- 129) 熊田, *Chem. Eng. News*, 1967 Mar. 13 p. 46
- 130) L.H. Sommer, J.E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 1521 (1967)
- 131) M. Orchin, "Advances in Catalysis" Vol. 16, Academic Press, New York, 1966 p. 1
- 132) H. Frye, E. Kuljian, J. Viebrock, *Inorg. Nuclear Chem. Letters* **2** 119 (1966)
- 133) J.C. Trebella, J.R. Olechowski, H.B. Jonassen, *J. Organometallic Chem.* **6** 412 (1966)
- 134) W. Hafner, H. Prigg, J. Smidt, *Ann.* **693** 109 (1966)
- 135) 高橋, 藺頭, 萩原, 日化 **87** 610 (1966)
- 136) G. Wilke, H. Schott, P. Heimbach, *Angew. Chem.* **79** 62 (1967)
- 137) R.K. Armstrong, *J. Org. Chem.* **31** 618 (1966)
- 138) E.T. McBee, G.W. Calundann, T. Hodgins, *J. Org. Chem.* **31** 4260 (1966)