ハイドロボレーションとオルガノ ボランの化学

鈴 木 章*

Hydroboration and Chemistry of Organoboranes.

Akira SUZUKI*

はじめに

前世紀の中頃、有機亜鉛化合物とほう酸エステルとの反応¹⁾でオルガノボランが初めて作られて以来、多くの合成法が報告されたが、いずれも出発物質として他の有機金属化合物を用いる方法であったため、オルガノボランを用いる有機合成に関する研究はほとんどなされなかった²⁾。

1956年 H.C. Brown らは不飽和エステル類をジボランで還元する研究を行っていた時、偶然にもエーテル系溶媒中でジボランは炭素炭素二重結合に定量的に付加し、対応するオルガノボランを作ることを見出した。このようなハイドロボレーションによってオレフィンからオルガノボランが容易に得られるようになったため、近年それを利用する有機合成が活発に研究されるようになった。したがって最近オルガノボランの化学に関して書かれた総説や成書も少なくない。たとえばオルガノボランの化学一般について書かれたものとしては文献 2~11 がある。その他、環状オルガノボラン^{12,13)}、ビニルボラン¹⁴⁾、フルオロオルガノボラン^{15,16)}、ホウ素酸素化合物^{17,19)}、ホウ素窒素化合物¹⁸⁾、ホウ素を含む芳香族化合物^{20,21)}、ホウ素イオウ化合物^{22,23)}、カルボランの化学²⁴⁾、反応機構²⁵⁾など関連分野のものをまとめたものもある。ハイドロボレーションに関しては Brown の解説書²⁶⁾および実験書²⁷⁾の外にも多くの総説^{28~30)}がある。また最近 Brown はオルガノボランと一酸化炭素との反応による有機合成についての総説³¹⁾を発表した。著者もオルガノボランを利用する有機合成³²⁾およびハイドロボレーシ

ョンの最近の進歩³³⁾について先に公にしたのでそれらも参考にしていただけると幸である。本稿ではそれらの記載との重複を出来るだけ避け、特に 1967 年以降の研究について紹介したいと思う。

I. ハイドロボレーションの機構

従来ハイドロボレーションは二重結合炭素と H-B との間の四中心遷移状態 (1) を経て進行すると³⁴⁾されていた [1]。

しかし、最近 Streitwieser ら³⁵⁾および D.R. Brown ら³⁶⁾は (1) のような遷移状態を経て進むのではないことを指摘した。すなわちオレフィンをジイソピノカンフィロランでハイドロボレーション後、常法に従ってアルカリ性過酸化水素分解を行なうと R-配置を持った不斉アルコール (2) を得た [2]。この場合 Brown の四中心遷移状態を経て進行するとするならば、(3) および (4)

の 2 つの遷移状態が考えられ図から明かなように (3) が優先し、したがって S-配置のアルコールが得られなければならないことになる。実験結果との差異から

* 北海道大学工学部合成化学教室 ()

* Department of Chemical Process Engineering, Hokkaido University ()

Streitwieser らはホウ素原子が炭素二重結合の上に配位した2つの π -コンプレックス中間体(5)と(6)を考え、前者の方がより優先することから R-配置を持ったアルコールが生成するとした。

その後 Pasto ら³⁷⁾もモノクロルボランを用いてハイドロボレーションの機構を報告している。モノクロルボランはテトラヒドロフラン溶液中でモノマーとして存在し、オレフィンとは1モルしか反応せず、またジボランの場合ほど反応が早くないので速度論的研究には都合のよいハイドロボレーション試薬である。この試薬によるハイドロボレーションの速度式はクロルボランおよびオレフィンのおおのに1次で、25°Cにおける各種オレフィンに対する速度定数 k_2 は表1の通りである。また9種類の置換スチレン誘導体について調べたところ、 σ^+ よりも σ との間により相関関係を示し、末端炭素への付加反応では、 $\rho = -1.43$, $4H^* = 22 \text{ kcal/mol}$, $4S^* = -4 \text{ eu}$. であることが明らかになった。さらに ClBD_2 による同位元素効果を調べた結果 $k_H/k_D = 1.9$ となることから Streitwieser 説³⁵⁾を否定しているが、このデータは Streitwieser モデル(5)あるいは(6)でも Brown モデル(3)あるいは(4)でも同じと考えてよいから否定の根拠とはならないであろう。

表1 各種オレフィンに対するクロルボランのハイドロボレーション、速度定数 k_2 (25°C)

オレフィン	k_2
C-C-C-C-C=C	0.141
C-C-C=C-C-C (cis)	0.0942
C-C-C=C-C-C (trans)	0.0411
C-C-C=C-C	0.104
C-C-C=C-C	0.0074
C-C-C=C-C	0.0073

II. 各種官能基をもったオレフィンのハイドロボレーションについて

B-H 結合の付加反応は炭素二重結合のみでなく、他の種類の多重結合にも起るが、その反応性は一般に次の通りである³⁸⁾。カルボン酸>オレフィン>アルデヒド、ケトン>ニトリル>エポキシド>エステル。したがって反応性の非常に違う二つの官能基をもった化合物では一方だけを選択的に反応させることができる。たとえば〔3〕に示されるように主生成物として(8), (9)が得られる³⁹⁾。この場合にはその他に少量の(10)も生成した。しかし或る場合には炭素二重結合よりケトン基が反応され易い例もある⁴⁰⁾。一方ハイドロボレーションされ易い他の官能基が炭素二重結合と共役する場合には選択的ハイドロボレーションは困難になる。たとえば環状 α, β -不飽和ケトンの場合^{41~43)}を例にとるとイソホロン(11)と

ジボランを反応後酸化分解するとケトアルコールは得られずジオール体が生成する⁴²⁾。しかし同じ α, β -不飽和ケトンの場合でも環状と鎖状化合物では大きな差異がある。すなわち前記の環状ケトン(11)の場合にはモノオ

ールの生成はわづかであるが鎖状不飽和ケトンの場合⁴⁴⁾にはジオールの生成は特殊の場合を除いてほとんど見られず表2に示されるようにモノオールのみが得られる。このような差異はハイドロボレーションの条件下ではトランス脱離がされ難いことに原因があると考えられる。たとえばシクロヘキセノンの場合同様反応させると(14)と(15)が得られるが、(14)は(12)のシス脱離により生成したシクロヘキセンから作られ、中間体オルガノボラン(13)はトランス脱離をせず、したがってそ

の酸化生成物として (15) を与えることが明らかにされた〔4〕⁴⁴⁾。

C=N 結合と共役したオレフィンのハイドロボレーション

表 2 鎖状 α, β -不飽和ケトンとジボランの反応⁴⁴⁾

α, β -不飽和ケトン	モノオール収率(%)		1, 3-ジオール収率(%)
$ \begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ & & \parallel & \\ & & \text{O} & \end{array} $	28	36	0
$ \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} $	13	0	33
$ \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} $	65	32	0
$ \begin{array}{c} \text{Ph}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} $	37	21	24
$ \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} $	35	痕跡	痕跡
$ \begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{Ph} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} $	61	8	痕跡

ンも報告されている⁴⁵⁾。

最近エノールアセテート類のハイドロボレーションについて詳細な研究が行なわれている⁴⁶⁻⁴⁹⁾。Brown ら⁴⁷⁾はイソブテニルアセテート (16) をハイドロボレーションするとホウ素原子は α 位に優先的に付加し、そのオルガノボラン (17) からアルデヒド (18) が容易に得られることを報告した〔5〕。一方著者ら⁴⁶⁾もこの反応を研究していたが反応温度が比較的高い場合には中間体オルガノボラン (17) は容易にジボランにより還元されて (19) になりこれは酸化によりアルコール体 (20) になることを明らかにした。オルガノボラン (17) から (19) への変化に対し著者ら⁴⁶⁾および Hassner ら⁴⁸⁾はハイドロボレーション試薬による求核的還元機構を考えているが、それに対し Pasto ら⁵⁰⁾は分子内のいわゆる α -転位機構を提唱している。

また最近著者ら⁴⁹⁾は、脂肪族ケトン類から得られるエノールアセテート類の場合にも選択的ハイドロボレーションは不可能であり、主生成物としてモノオールが得られることを発表した。たとえばエノールアセテート (21) の場合にはジボランでハイドロボレーション後酸化するとアルコール (22) および (23) がよい収率で得られるがこれらのうち (22) は〔6〕の進路 A と B を経て作ら

れ、(23) は進路 B のみを経て作られることを示した。Hassner ら⁴⁸⁾は同様の実験結果を環状エノールアセテートについて報告している。

Brown らは 2-ブテニル化合物 (24)^{52, 53)} および 3-ブテニル化合物 (26)⁵⁴⁾ をジボランと反応させると、前者の場合には C_2 付加物 (25) が 84~100% の生成比で得

られ、また X が Cl, OAc の場合には β -脱離が速かに進行するが OR, OB $\angle$ の場合には脱離が速くない。一方、3-ブテニル体 (26) では生成オルガノボランの脱離反応は見られず、ホウ素の末端付加体 (27) が 89~82%, 内部炭素への付加体が 11~18% の生成比ででき、この比は対応する 1-ペンタンの場合内部炭素への付加が 7% であること²⁶⁾と比較すると置換基の効果が若干あると報じている。

3-置換-1-シクロペンテン⁵⁵⁾ (28) の場合にはトランス付加体 (29) が主に生成する。X が Cl, OAc の時には

脱離を起し、シクロペンテンになるが OEt, OB< の場合には脱離反応を起しにくい。しかしこれらの置換基の場合でもシス-付加体では脱離が容易に進行する。その他に 3-置換-1-シクロヘキセン^{56, 58)}, エナミン⁵⁷⁾等についても同様の研究が報告されている。同じシクロヘキセン誘導体でも、1-トリメチルシリル体 (30)⁵⁹⁾ の場合には α -付加体 (31) と β -体 (32) の生成比は 90:10 とする。

Wideman⁶⁰⁾ は環状ジエン (33) から収率はよくないがじゃ香臭を持つ環状オレフィンケトン (34) の合成を報告している。

ジベンゾフルベン類 (35) をジボランと反応させるといわゆるハイドロボレーションは起らず二重結合が還元された生成物 (36) を与える⁶¹⁾。この機構については記

載されていないが、恐らくはじめに通常のオルガノボランが生成するが、そのようなベンジル位の炭素に付いたホウ素原子は脱離し易い⁷⁵⁾ため切れてしまうものと考えられる。

Rabinovitz ら⁶²⁾はまた 10-ベンジリデン-9-アンスロン類 (37) とジボランの反応を報告しているが、この場合には前記の α, β -不飽和ケトン類の場合と同様にカルボニルと炭素二重結合と同時に反応が起り、次で脱離反応が起って芳香族化が進行し、アントラセン誘導体 (38)

が生成する。

ハイドロボレーションは立体障害の小さい側からシス付加で進むことが認められている²⁶⁾が最近これをさらに確かめる研究が環状テルペン類を用いてなされている^{63 ~ 68)}。たとえば ロンジホレン (39) の場合⁶⁸⁾には酸化分解するとロンジホロール (40) が得られる。また α -ツジエン (41) をハイドロボレーションすると三員環と逆

の側からホウ素が選択的に付加し、酸化によりアルコール体 (42) のみを得るが、Pt を触媒として水添すると (43) と (44) が 85:15 の比率で生成することが判明した⁶⁶⁾。この実験事実からもハイドロボレーションが水添より立体特異的に反応することがわかる。

III ジエンおよびアレン類のハイドロボレーション

ジエン類のハイドロボレーションについては先に Brown らの報告⁶⁹⁾があるが代表的な例を表 3 に示す。この表からも明らかなようにジエン類の場合にはモノエンの場合と異なり内部炭素へのホウ素の付加が相当多い。その理由はスチレンのハイドロボレーション³²⁾で見られるような誘起効果と後記するようにジエン類のハイドロボレーションでは環状ホウ素化合物を作り易い性質

との二つによって説明されるであろう。一方ジエン類をモノハイドロボレーションすることは特殊の場合を除い

表 3 ジエン類のジボランによるダイハイドロボレーション

ジ エ ン	過酸化水素酸化生成アルコール比 (%)
$C=C-C=C$	1,3- 24% ; 1,4- 76%
$C=C-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}=C$	1,3- 13 ; 1,4- 87
$C=C-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-C=C$	1,4- 100
$C=C-C-C-C=C$	1,4- 62 ; 1,5- 38
$C=C-C-C-C-C=C$	1,5- 22 ; 2,5- 9 ; 1,6- 69

て困難である⁶⁹⁾。

1,3-ブタジエン⁷⁰⁾からできるオルガノボランについて1960年 Köster はジボランあるいはジボラン-トリエチルアミン付加体と反応させ蒸留可能なオルガノボラン(1:1 化合物)を得たがこれは B-H 結合を持つにもかかわらず、アルコール、オレフィンや酸化剤に対し安定であることを見出し、その構造は(45)であると報告

(45)

(46)

した^{70b)}。それに反し Brown ら^{70d, 71)}は 1,6-ジボラシクロデカン構造(46)を提唱した。この構造は Young ら⁷²⁾によっても支持された。また Köster らは 1:1 化合物を熱処理するとできるブタジエン3分子とボラン(BH₃)₂分子からできるオルガノボラン(3:2 化合物)についても報告しその構造を(47)であるとした^{70a)}。Saegbarth^{70c)}もこの構造を推定したが、一方 Mikhailov ら^{70g)}は同様の加熱異性化で(47), (48), (49)が 55:

(47)

(48)

(49)

39:6 の比率で生成すると結論したが、いずれも分解生成物からの推定であった。最近 Brown 教授からの私信⁷³⁾によると熱異性化生成物は 1,1-および 1,4-ビス(1-ボラシクロペンチル)ブタン(50)および(47)であ

(50)

ることを別法で合成した標品との比較により決定したとのである。また(50)と(47)との生成比は 75:25 である。

イソプレン, 1,5-ヘキサジエンのジボランによるハイドロボレーションおよび熱異性化に関する報告⁷⁴⁾もある。前記のように一般にジエン類をモノハイドロボレーションすることはむずかしいが Sethi ら⁷⁵⁾は環状共役ジエンをモノハイドロボレーションしてできるオルガノボラン(ホウ素原子はアリル位炭素に付加)は水により容易に切れ環状モノオレフィンを生成すると報告している。

最近アレン類の興味あるハイドロボレーションが発表された⁷⁶⁻⁷⁹⁾。Fish⁷⁶⁾は 4,4,6-トリメチル-1,3,2-ジオキサアポリナン(51)を用いアレン類のハイドロボレー

(51)

ションを行なっているが、いずれもモノハイドロボレーションで反応は止まり、ホウ素原子の付加は次の通りである〔7〕。

また 1,3-ジメチルアレンの場合には中心炭素に 81%, 末端炭素に 19% 付加するが、後者の生成は異性化によるのであろうと推定している。

アレンのジシアルボランによるハイドロボレーションも報告^{77, 78)}されているが同じような結果が得られている。

Caserio ら⁷⁹⁾はまた (-)-α-ピネンから得られる(+)-ジイソピノカンフィルボラン(52)に過剰のアレン(53)ラセミ体を反応させ、未反応アレンとして(-)-(53)を分割している〔8〕。

(+)-(52)

(-)-(53)

IV. アセチレン類のハイドロボレーション

ジボランによるアセチレン類のハイドロボレーションは末端アセチレンの場合と、内部アセチレンとは違った反応傾向を与える⁸⁰⁾。すなわち内部アセチレンではモノハイドロボレーションが比較的早く進行し、次のジハイドロボレーションが遅いためトリビニルボランになる〔9〕のに対し末端アセチレンでは逆に、モノハイドロボレーションよりもジハイドロボレーションの方が早い〔10〕。しかし後者の場合でもジボランの代りにジシアルボランを用いるとモノハイドロボレーションで反応を止め、トリビニルボランを収率よく作ることができる。

このようにして得られるビニルボラン誘導体を有機酸で処理すると脱ホウ素反応が起こり、純粋なシス-オレフィン〔11〕、また酸化分解によりアルデヒド〔12〕およびケトン〔13〕を得ることができるが、これらについてはBrownの解説書⁸⁰⁾を参照して戴きたい。Brownらの初期の研究以来、アセチレン化合物のハイドロボレーションおよびその種のオルガノボランの反応に関する研究は余りなされていなかったが、主なものを以下に記す。

Markova ら⁸¹⁾は1,3-エニン類をハイドロボレーションすることにより1,3-ジエン類を得ている〔14〕。また内部アセチレンとトリイソブチルボランとの反応で交換が起こりトリアルケニルボランを得ることが報告されている〔15〕⁸²⁾。この反応では中間にイソブテンの一分子が取れてできるジイソブチルボランが関係するものと考えられる。Hubertはこの反応を環状ジアセチレン化合物に適用してシベトン類の合成に利用している⁸³⁾。

Rudolph⁸⁴⁾, Zeldin ら⁸⁵⁾はテトラクロロボロン(54)とアセチレンを反応させると1,2-ビス(ジクロロビル)エチレン(55)を得ることを明らかにしたが(55)はさらに光照射によってトランス体(56)になることが見出された⁸⁶⁾。

末端アセチレンをジボランと反応させるとジハイドロボレーションが起こることについては前記したが、その構造については不明であった。最近 Zweifel ら⁸⁷⁾は〔16〕に示すように末端アセチレンからジハイドロボレーションにより85%以上、末端炭素にホウ素原子が2個付加した(57)ができ、さらにこの化合物ではホウ素基の1個は取れ易くオルガノボラン(58)になるため酸化分解するとアルコール(59)に変化することを明らかにした。

なおアセチレン類から得られるオルガノボランの反応については VIII も参照して戴きたい。

V. 還元剤としてのジボラン

ジボランは炭素二重結合だけでなく他の種類の多重結合にも同様の付加反応を起すから還元剤としても用いられる。最近の研究の主なものは次の通りである。

Klein ら⁸⁸⁾は各種シクロヘキサノン誘導体をジボランおよびジアルコキシボランで還元し、より安定構造を持つアルコール体の生成率比較を行なった。その結果を表 4 に示す。この表から明かなように還元剤が大きなもの程安定構造をもったアルコール体の生成率が增大するようである。なおジアルコキシボランによるヒドロボレーションについては著者ら⁸⁹⁾もスチレンについて行なった結果を報告しているし、その他に Varma ら⁹⁰⁾の研究もある。

勝原ら⁹¹⁾もメントン、ツヨン、カンファー等をジボランおよびジシアルミルボランで還元し生成物を比較している。例えば、カンファーの場合にはジボランで 29:71 の比率でボルネオールとイソボルネオールが得られるがジシアルミルボランでは 8:92 となる。

インドールやピロールアルデヒドではジボランを反応

表 4 ジボランおよびジアルコキシボランによるシクロセキサノン類の還元における安定アルコール体の生成率 (%)

シクロヘキサノン類	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Bu ^f
還元剤				
B ₂ H ₆	75	88	85	90
B ₂ H ₆ +BF ₃ ·OEt ₂	58	80	80	82
B ₂ H ₆ +AlCl ₃	62	88	85	90
HB(OPr ⁱ) ₂	82	94	92	95
HB(OMe) ₂	82	90	90	95

させるとアルデヒド基がメチル基まで還元されるとの報告もある⁹²⁾。

VI. ヒドロボレーションに関するその他の研究

Zweifel⁹³⁾はクロロボランを用いたヒドロボレーションについて最近報告を行なった。すなわちボランをテトラヒドロフラン溶液中で塩化水素と反応すると〔17〕

の反応は非常に早い〔18〕が終了するまでには 24 時間を要し、さらに〔19〕は非常におそいので容易にモノクロルおよびジクロロボランを得ることができる。これらのクロロボランは他のヒドロボレーション試薬に比してオレフィンとの反応速度は遅い (表 5 参照)。Pastor⁹⁴⁾もジクロロボランを用いてヒドロボレーションを行なっているがその場合の配向効果はジボランの場合より内部炭素に付く比率が少し多いことを示している。

さらに興味ある反応として Urry ら⁹⁵⁾のテトラクロルジボロンを用いたジボレーションについての報告があ

表 5 各種ヒドロボレーション試薬と 1-ヘキセンとの反応 (反応した 1-ヘキセン量%)

反応時間 (hr.)	1	2	4	24	48
ヒドロボレーション試薬					
BH ₃	100				
Thexyl BH ₂	100				
ClBH ₂	76	85	95		
Sia ₂ BH	100				
Cl ₂ BH		10	12	27	40

る。テトラクロルジボロン (60) は以前に Schlesinger ら⁹⁶⁾によって作られていたが、これとオレフィンとの反応については研究されていなかった。Urry らの研究によると容易に炭素二重結合に付加することが明らかになったが、ここで興味あることは、たとえばシクロペンテンの場合にジボレーション後、常法にしたがってアルカリ性過酸化水素分解すると生成物としてトランス-シクロペンタンジオールが生成することである〔20〕。この反応がヒドロボレーションの場合のようにシス付加で進行し

(61) ができるならば、C-B 結合の酸化分解が立体配置保持で進行することから生成物はシス-ジオール体ができるべきであるので、この反応ではトランス付加でジボレーションが起るのかも知れない。反応機構については今のところ不明であるが、Rudolph⁹⁷⁾, Zeldin⁹⁸⁾, Coyle⁹⁹⁾

らのアセチレンとの反応とも関連して再検討されるべきである。

ハイドロボレーションは一般にはエーテル系の溶媒中で行なわれるが Stibr ら⁹⁷⁾の研究によるとイソプロピルエーテルはジボランとオートクレーブ中で反応すると 80°C で分解して水素、ジイソプロポキシプロピルボラン、その他になることがわかった。Kugita ら⁹⁸⁾はアニソールがハイドロボレーションのよい溶剤であることを報告しているし、著者ら⁹⁹⁾もアニソールがオルガノボランの異性化反応に優れた溶剤であることを見出した。

四メチル鉛とジボランの反応でトリメチルボランを作ることができるとの発表¹⁰⁰⁾もある。

VII. オルガノボランの異性化およびオレフィンによる交換反応

この問題に関する従来の研究については文献 26, 32, 33 を参照していただきたい。オルガノボランの異性化反応の機構については Brown らの解離会合機構²⁶⁾と Williams の架橋水素互変機構¹⁰¹⁾とがあるが最近 Heninon ら¹⁰²⁾は異性化は同一機構で進むのではないことを明らかにした。すなわち *tert*-ブチルジイソブチルボランのトリイソブチルボランへの異性化では活性化エントロピーは +14 eu. であるのに対し、イソプロピルジ-*n*-プロピルボランのトリ-*n*-プロピルボランへの異性化の場合には -9 eu. となることその他のデータから、前者では解離会合機構で進むのに対し、後者ではホウ素とオレフィンの π -コンプレックスの回転を経て進行すると考えるとよく説明されるとしている。このことは I に記したようにハイドロボレーションがホウ素とオレフィン間の π -コンプレックスを経て進むとする Streitwieser の説³⁵⁾と比較すると興味がある。また Mikhailov ら¹⁰³⁾はオルガノボランのオレフィンによる交換反応に対しても Brown の解離会合機構で進むのではなく [21] のような環状遷移状態を経て進行すると報告している。

著者ら¹⁰⁴⁾もこの反応を利用して内部オレフィンから末端オレフィンへの異性化についての研究を報告したが、末端オルガノボランから末端オレフィンを得るためにはエチレンのように交換反応を起し易いオレフィンが

よいことが明らかとなった。Abuin ら¹⁰⁵⁾はエチルボランのエチレンとジエチルボランへの脱離反応を調べ活性化エネルギーが 33.7 kcal/mol, 頻度因子が $4 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ であることを確め、エチルボランが他のアルキルボランより非常に安定であることを報告している。

また Mikhailov ら¹⁰⁶⁾は R_3B , R_2BX , RBX_2 , $\text{R}_2\text{BOR}'$ と他のオレフィンとの交換反応を報告しているが $\text{R}_2\text{BOR}'$ では交換が起らないことを明らかにした。その他オレフィンステロイド類に関する研究として、たとえば (63) をハイドロボレーション後、加熱異性化し、最後

に酸分解すると (64) が 29%, (65) が 20%, (66) が 17% の収率で得られた¹⁰⁸⁾。このことからステロイドではホウ素原子は B-環よりも A-環に転位し易いようである。また Krubiner ら¹⁰⁹⁾は 17-プロピリデンステロイド (67) をハイドロボレーション後 65°C で加熱すると (68) に異性化すると報告している。

これらの反応を利用して 1-オレフィンの製造に関する特許¹¹⁰⁾やオレフィン混合物から 1-オレフィン除去に関する特許¹¹¹⁾も出されている。

VIII. B-アルキル基の炭素原子への転位反応

近年オルガノボランがグリニャール試薬や有機アルミニウム化合物に匹敵する程、興味ある有機合成の中間体

になることが判明してきたが、一方それらの有機金属化合物とは非常に異なり化学的に不活性³²⁾で、たとえばオルガノボランは酸塩化物、エステル、ケトンやアルデヒドとは反応しない¹¹²⁾。このような差異は何が原因するのであろうかを考えるために次にオルガノボランの性質について記すことにする。

オルガノボランの特性をあげると次の3にまとめることができる。まず第1は他の有機金属化合物に比して炭素とホウ素原子間の電気陰性度の差が小さいことである。表6に電気陰性度の差から求めたパーセントイオン性を¹¹³⁾を示したが、これからも明らかのようにC-B結合では他の金属-炭素結合に比してイオン性が非常に小さい。これがオルガノボランが他の有機金属化合物に比して化学的に安定³²⁾である理由とされている。次にC-B間の結合距離の問題であるが、C-B間結合距離はメチ

表6 炭素-金属結合間の電気陰性度の差とイオン性

結合 $\delta^- \quad \delta^+$ A—B	$\chi_A - \chi_B$	イオン性 (%)
C—Li	1.5	43
C—Na	1.4	39
C—Mg	1.3	34
C—Al	1.0	22
C—Si	0.7	12
C—B	0.5	6
C—H	0.4	4
C—Cl	-0.5	6

ルプロキシシ (69)¹¹⁴⁾ やトリメチルボラン (70)¹¹⁵⁾ に示されるようにC-C結合距離に非常に近い。この性質も

またオルガノボランの反応に影響を与えるもので、たとえばオルガノボランは他の有機金属化合物と非常に異なり、水、アルコールはもちろんのこと無機酸に対しても安定である³²⁾のに有機カルボン酸とは容易に反応して分解するが、この反応は〔22〕のようにカルボニル酸素がホウ素に配位し擬六環式遷移状態を経て分解することが明らかにされている¹¹⁶⁾。さらにDessyらはこの点をさらに確実にする目的でカルボン酸だけでなく同じような配位構造を取り得る8-ヒドロキシキノリンでも同様の分解反応を起すことができることを確かめ報告している¹¹⁶⁾。このことは次に述べる性質とともにC-B結合距離がC-C結合のそれと類似している性質が重要性を持

つことを示すものとされている。

第3の性質はホウ素化合物にのみ特有なものではなく第3族元素に共通なものであるが、空のp-電子構造を持っているため親核試薬によって容易に攻撃を受け易い。したがって〔23〕のような反応様式によってホウ素に付いているアルキル基が転位する可能性が考えられる。現在までに判明しているオルガノボランの反応の大部分はこのようにして進行するものと推定される³²⁾。

このような様式でホウ素原子に付いているアルキル基が炭素原子に移る反応のいくつかをVIIIで紹介した。

Brownらによるオルガノボランと一酸化炭素との一連の反応については文献31を参照していただきたいと思うが、ここでははじめにその総説に記載されていない一酸化炭素との反応およびその他のBrown一派の研究を述べることにする。

オルガノボランとカルボン酸エステル〔24〕¹¹⁷⁾〔25〕¹¹⁸⁾およびケトン〔26〕¹¹⁹⁾から生成するカルバニオンとの反応で収率よくアルキル化ができることが明らかになった。

しかしいくつかの例外を除いて従来カルバニオンとの反応にしても一酸化炭素との反応にしてもトリアルキルボラン R_3B のうち 1 個の R だけしか反応させることができなかったが Brown らは 1,5-シクロオクタジエンとジボランとの反応でできる 9-ボラビシクロ[3,3,1]ノナン (71)¹²⁰⁾ (略して 9-BBN という) を用いオレフィ

ンをハイドロボレーションして得られるオルガノボラン (72) を反応に使用すると用いたオレフィン $RCH=CH_2$ のほとんどすべてを反応に使用できることを見出した〔27〕～〔32〕^{121)~125)}。(ここでは (72) を 9-BBN=B-R と略記することにする。)

〔31〕のシクロプロパン誘導体の合成法ははじめ Howthorne ら¹²⁸⁾によってもはじめて報告されたものである。すなわち塩化アリルをジボランでハイドロボレーション後アルカリで処理することによりシクロプロパン誘導体を得たのであるがジボランでのハイドロボレーションではホウ素の付加は末端および内部炭素へ大体 50 : 50 の比で付加するため後者のオルガノボランからはシクロプロパン体は得られなかった。それに対し 9-BBN を用いた場合にはその大きな付加配向効果^{32,33)}のためほとんど

選択的に末端炭素へのホウ素付加が起るため生成したオルガノボランを無駄にすることなくシクロプロパン体を合成することができる点で優れている。

さらに Brown ら¹²⁶⁾はオルガノボランと一酸化炭素、臭化酢酸エチルおよびアクロレインとの反応がいずれも以前に判明した酸化やアミノ化の場合と同様に立体配置

保持で進行することを明らかにした〔33〕。

また 9-BBN を用いたシクロブタン誘導体の合成についての報告もある〔34〕¹²⁷⁾。

著者ら¹²⁹⁾および Brown ら¹³⁰⁾は先にメチルビニルケトンおよびアクロレインはオルガノボランと反応して飽和ケトンおよびアルデヒドを作ることを発表したが、その後 Brown らは Mannich 塩基¹³¹⁾および α -臭化アクロレイン¹³²⁾も同様の反応を行なうことを明らかにした。また最近著者ら¹³³⁾は 1,3-ブタジエンおよび 1,4-ペンダジエンから得られる亜鉛型オルガノボラン (73) とメチルビニルケトンとを反応後、酸化分解させることにより ω -ヒドロキシケトン類の合成を行なった〔35〕。1,4-ペンダジエンの場合の結果を表 7 に示したが、この表からも明かなように加熱処理して中間体オルガノボラン

を異性化するかまたは加熱異性化を行なわないかによって主成物生成比を変えることができることは興味深い。

表 7 1,4-ペンタジエンから得られるオルガノボランとメチルビニルケトンとの反応

メチルビニルケトン量(モル/ボロン)	加熱時間 hr. 170°C	収 率 (%)	生成物組成比(%)	
			(74)	(75)
2	0	66	39	61
2	0	73	24	76
4	0	92	35	65
2	6	51	94	6
2	6	65	88	12
4	6	58	89	11
4	6	66	92	8

次にイリド、カルベンあるいはカルベノイドとオルガノボランの反応について述べることにする。代表的なイリド類との反応としてはたとえばジメチルオキソスルホニウムメチライド〔36〕¹³⁴⁾、ジメチルスルホニウムメチライド¹³⁵⁾、エチルジメチルスルフラニイデンアセテート〔37〕¹³⁶⁾、窒素イリド〔38〕¹³⁷⁾との反応などがある。

オルガノボランが真のカルベンと反応するのか、ある

いはカルベノイドと反応するのか明らかになっているものは少ないが、この種の反応としてはフェニル(プロモジクロルメチル)水銀¹³⁸⁾との反応がはじめであった。その後、Köbrich ら¹³⁹⁾はトリフェニルボランとリチウムカルベノイドとの反応について報告している〔39〕。この反応で興味あることは(76)から選択的に(77)になることから(78)のような中間体イリドを経て進むのではなく(79)あるいは(80)のようにCl[⊖]の大きな寄与を受けて反応が進行すると報告されている。

著者ら¹⁴⁰⁾もオルガノボランとメトキシカルベン(あるいはカルベノイド)との反応で2つのアルコール体(81)と(82)が得られることを報告した。すなわちオルガノボランとジクロルメチルメチルエーテルとの混合液にメチルリチウムを反応させた後酸化分解すると(81)と(82)が得られるがそれらの生成はそれぞれ〔40〕、〔41〕のようにして説明され、さらに〔41〕が優先して進行するような反応条件下では(82)のみしか得られないことからこの機構は支持された。またα-リチウムフランとオルガノボランの反応によってオレフィンジオール

体 (83) を合成できることが明らかになったが、この反応は [42] のようにして進行すると考えられる^{140a)}。

Hooz ら¹⁴¹⁾はオルガノボランとジアゾケトン類との反応について報告を行なっている [43]。この反応では光照射等の必要はなく混合するだけで窒素ガスを発生し反応が進行する。またジアゾ酢酸エチルやジアゾアセトリル¹⁴²⁾、ジアゾジケトン類¹⁴³⁾との反応も報告されている。

さらにこの方法は α 位水素の 1 個あるいは 2 個を選択的に重水素化したケトンあるいはエステル類の合成

法として利用することもできる¹⁴⁴⁾。

Zweifel らのアセチレンから得られるオルガノボランの反応^{145~147)}も興味深い [44] ~ [46]。

Mikhailov らはトリアリルボランとキノン [47]¹⁴⁸⁾、ニトリル類 [48]¹⁴⁹⁾ との反応を報告している。オルガノボランとキノンとの反応によりアルキル化が起ることはす

と (88) を適当な割合で混じた混合物 A (*exo:endo* = 99.2:0.8), B (66:34) および C (14:86) を作り, これを酸素酸化後白金触媒で水添したところ得られたアルコール体は *exo-endo* 比がいずれの場合にも 76:24 の割合で生成すること, およびガルビノオキシルにより抑制されることから [53] のようなラジカル機構で進むと結論した。Davies ら¹⁵⁷⁾ はまた光学活性な 1-フェニルエチルホウ酸 (89) からラセミ体の生成物 (90) が得られるとの報告も行なっている [54]。Pasto ら¹⁶⁰⁾ は一置換および二置換ホウ酸誘導体のアルカリ性過酸化水素酸

化の場合について報告しているがこの場合もラジカル反応であると結論している。

X. B-アルキル基の窒素原子への転位反応

この種の反応例はそれ程多くない。B-アルキル基が窒素と結合する反応の代表的な例としてはアミノ化反応 [55]¹⁶²⁾ がある。また吉田ら¹⁶³⁾ による塩化ニトロシルと

の反応 [56] で ϵ -カプロラクタムを得る反応も興味ある研究である。大串らはニトロソ硫酸との反応¹⁶⁴⁾ で同様の反応生成物が得られること, またニトロソクロヘキサンとトリクロヘキシルボランとの反応でジクロヘキシルアミンと少量のクロヘキシルヒドロキシルア

ミンになるが, ニトロソベンゼンではアニリンに還元されることを報告している¹⁶⁵⁾。

Paetzold らはホウ素アザイドの反応^{166~167)} について研究を行なっている。ジアルキルホウ素アザイドはジアルキルクロルボランとリチウムアザイドの反応により作られる¹⁶⁶⁾。ジメチルホウ素アザイドは加熱すると爆発的に分解するが, プチル誘導体は 230~240°C で徐々に分解しボラジン誘導体 (91) になる¹⁶⁸⁾。またフェニル誘導

体の場合にはボラジンのほかに (92) が生成し, これは酸素酸化およびアルカリ性過酸化水素酸化によって分解しビフェニルおよびアニリンを与える [57]。また置換フェニルホウ素アザイドを用いてフェニル置の窒素原子への転位のし易さは $m\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4 > o\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4 > \text{C}_{10}\text{H}_8 > \text{C}_6\text{H}_5 > p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4 > p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ であることが

示された¹⁶⁹⁾。

著者らは最近オルガノボランとナイトレンとの反応により容易に二級アミンを収率よく得ることができることを見出した [60]¹⁷⁰⁾。

XI. オルガノボランの光化学反応

オルガノボランを用いた光化学反応についても現在のところそれ程研究されていないが, 最近 Williams ら¹⁷¹⁾

¹⁷³⁾は四つの芳香族置換のホウ素アニオンを酸素を含まない水溶液中で光照射するとビフェニルを主成物としてその他にジヒドロビフェニル体が見出された〔61〕¹⁷¹⁾。酸素が存在するとジヒドロ体は得られない。

またトリフェニルボランを不活性溶媒中で光照射しても生成物は得られないがアルコール溶媒中では少量の光分解生成物が見られる。さらに (93) を同様条件下で反応させるとビ- α -ナフチル, そのジヒドロ体および α -フ

ェニルナフタレンとそのジヒドロ体が見られるがビフェニルが見られないことからこの反応は分子内反応であることを明らかにしている¹⁷²⁾。

ボラザロフェナントレンおよびボラチアロフェナントレン誘導体の合成に光化学を利用した例もある¹⁷⁴⁾。小方ら¹⁷⁵⁾は光照射下で三臭化ホウ素とトルエンとの反応を研究しているし, その他ジアセチルとオルガノボランの反応¹⁷⁶⁾やトリベンジルボランのラジカル反応開始剤存在下での反応¹⁷⁷⁾等も報告されている。

XII. ホウ素を含む環式化合物およびその他の化合物

ホウ素原子が sp^2 -混成の炭素と等電子構造を持つことから, ホウ素を含む環状化合物は比較的以前から興味を持たれよく研究されている。これらに関する総説としては文献 7, 12, 13, 20, 21 を参照していただきたい。本稿ではそれらの最近の研究のうち特に著者が興味を感じたものの一部を記載することにする。

Dewar ら¹⁷⁸⁾は 10,9-ボラザロナフタレン (94) を〔62〕のようにして合成した。この化合物の 100 MHz で測定した NMR を 図 1 に示す。化学シフトの帰属は

図 1 10,9-ボラザロナフタレンの NMR

4,5 位を重水素化した化合物の測定から確認した。単純 Hückel 法による計算からは炭素 2 および 4 位がよりネガティブ, 1 および 3 がポジティブとなるが NMR スペクトルからでは 1,2 がネガティブ, 3,4 がポジティブとなり, 合わない。しかし SCF-MO 法では定性的に π -電子密度の関係を説明することが示されている。(94) の物理的性質はナフタレンに非常に類似している。また 11 B の NMR および質量分析の結果も報告されている¹⁷⁹⁾。

(94) をマロンアルデヒドのアセタールとトリフルオロ酢酸の存在下で処理するとすみれ色を呈する環式化合物 12,11-ボラザロフェナレンイウムカチオン (95) を得ることができる¹⁸⁰⁾。このカチオンは室温では徐々に分解するが -78°C 以下では安定である。

異節原子としてホウ素のみを含む環式不飽和化合物の例は少ないが Leusink ら¹⁸¹⁾は (96) を合成している〔64〕。

この化合物は空気酸化を受けにくく UV もベンゾトロピリウムイオンのそれと類似し、また NMR からも芳香族性を示す。

Timms¹⁸²⁾は 1800~2000°C でホウ素元素のうえを BF₃ を通すとモノフルオロボランができ、これをアセチレンと -196°C で反応させると得られる揮発性生成物は (97) であり、これを 70~100°C に加熱するとベンゾキノンと等電子構造の (98) が得られることを報告している[65]。

その他に Köster らは (99)¹⁸³⁾ や (100)¹⁸⁴⁾ の合成について報告している。

Cowley ら¹⁸⁵⁾は (101) の立体配座と比較する目的で (102) の NMR について調べている。Olah ら¹⁸⁶⁾によると (101) の NMR を -60°C で測定すると非等価の 2 つのメチル基のピークが観測されることから (101) の立体配座は (104) でなく (103) であり、これは Walsh

モデルで説明されるとしている。これに対し (102) の場合には -100°C まで測定温度を下げてても種類のメチル

基のピークしか観測されない。これに対して Cowley らは (102) の場合には -100°C でも自由回転をしているためであろうと結論している。ホウ素を含む三環式化合物合成の試み¹⁸⁷⁾もあるがまだ純粋には分離されていない。

Brown ら¹⁸⁸⁾は先に Köster ら¹⁸⁹⁾によって [66] のようにして合成された パイヒドロ-9b-ボラフェナレン (105) の構造について研究している。(105) には 2 つの

異性体が存在しそれらの構造も Köster らによって先に与えられたが Brown らは Köster の与えた構造は逆でそれぞれ (106) と (107) であるとしている。

Jemnigns ら¹⁹⁰⁾は [67] のようにして (108) を合成 $\text{Ph}_2\text{BCl} + \text{LiN}=\text{CPh}_2$

し、これはアレン型構造を持つことを IR から明らかにした。その他オルガノボランと他の化合物との間で 1,3-極性付加反応等によりホウ素原子を含む環式化合物合成に関する多くの報文^{191~199)}もあるがそれらについては原報を参照していただきたい。

炭素蒸気とトリクロロボランとの反応でテトラ (ジクロロポリル) メタンが作られるとの報告²⁰⁰⁾もある。

XIII. その他

最近 Mikhailov ら^{201,202)}はトリアリルボラン類の合成および反応について報告している。合成法は対応するグリニャール試薬と BF₃ との反応でなされるが、その化学的性質は普通の飽和オルガノボランと異なる。たとえばアルコールと反応して容易にモノアルコキシ体になる [68]²⁰¹⁾。またアセチレンとの反応により [69] の生成物を与える²⁰²⁾。

Rossi ら²⁰³⁾ はやはり対応するグリニャール試薬を用いてトリネオペンチルボランを合成しているが、このオルガノボランは立体障害と脱離によりオレフィンを作り得ないことから異状に安定である。その他有機金属化合物からのオルガノボランの合成についての報告も多い^{204)~207)}。

Timofeeva ら²⁰⁸⁾ は先にオルガノボランとベンツアルデヒドとの反応により後者が還元されベンジルアルコールが得られることを報告したが、その後大串ら^{209, 210)} も同反応をトリシクロヘキシルボランを用いて研究しているが、それによるとこの機構は [70] のように考えられている。

しかし高温での反応では平衡によって生成したジシクロヘキシルボランによる直接還元も起っているようである。C-C 結合の切断に利用された例 [71]²¹¹⁾, [72]²¹²⁾ もある。

おわりに

手許にある文献カードをもとにしてハイドロボレーションとオルガノボランの化学について、主に1967年以降の研究について紹介したが、先に書いた2つの総説³²⁾

³³⁾との重複をできるだけ避けようとしたために書き終てみると全体としてバランスに欠けた嫌いが感じられるしまった著者の興味に偏った解説になってしまったようにも思われる。それらの点についてお詫び申し上げたい。

最近わが国においてもオルガノボランの化学に興味を持たれる研究者が増加してきたことは喜ばしいことであり、学問的に有機合成化学の見地からはもちろん、オレフィン化学との関連において有機化学工業に関係される方々の参加も期待したい。この小文がそのような今後の発展のための一助ともなれば望外な喜びである。

(昭和44年12月12日受理)

文 献

- 1) E. Frankland, *Proc. Roy. Soc. (London)* **10** 568 (1959)
- 2) M.F. Lappert, *Chem. Revs.* **56** 959 (1956)
- 3) B.M. Mikhailov, *Uspekhi Khim.* **28** 1450 (1959)
- 4) W. Gerrard, *"The Organic Chemistry of Boron"* Academic Press, New York (1961)
- 5) H.C. Brown, Ch. 4 in *"Organometallic Chemistry"* ed. H. Zeiss, American Chemical Society Monograph, Reinhold Publishing Corporation, New York (1960)
- 6) A.N. Nesmeyanov, R.A. Sokolik, *"Methods of Elemento-Organic Chemistry"* Vol. 1, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, (1967)
- 7) E.L. Muetterties, *"The Chemistry of Boron and its Compounds"* John Wiley & Sons, Inc., New York (1967)
- 8) 大串恒夫, *科学と工業* **42** 47 (1968)
- 9) E.K. Mellon, *Chemistry* **41** 8 (1968)
- 10) B.M. Mikhailov, *"Chemistry of Boranes"* Nauka, Moscow (1967)
- 11) O. Yu. Okhlobystin, *Zh. Obschch. Khim.* **37** 2376 (1967)
- 12) R. Köster, Ch. 7 in *"Progress in Boron Chemistry"* ed. H. Steinberg, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, (1964)
- 13) R. Köster, Ch. 5 in *"Advances in Organometallic Chemistry"* ed. F.G.A. Stone, R. West, Vol. 2, Academic Press, New York (1964)
- 14) H.D. Kaesz, F.G.A. Stone, Ch. 3 in *"Organometallic Chemistry"* ed. H. Zeiss, American Chemical Society Monograph, Reinhold Publishing Corporation, New York (1960)
- 15) H.C. Clark, Ch. 2 in *"Advances in Fluorine Chemistry"* ed. M. Stacey, Vol. 3, Butterworths, London (1963)
- 16) R.D. Chambers, *Organometal Chem. Rev.* **1** 279 (1966)
- 17) H. Steinberg, *"Organoboron Chemistry"* Vol. 1, Interscience Pub. (1964)

- 18) H. Steinberg, "Organoboron Chemistry" Vol. 2, Interscience Pub. (1966)
- 19) D.S. Matteson, *Organometal Chem. Rev.* **1** 1 (1966)
- 20) M.J.S. Dewar, *Advan. Chem. Ser.* **42** 227 (1964)
- 21) M.J.S. Dewar, Ch. 5 in "Progress in Boron Chemistry" ed. H. Steinberg, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford (1964)
- 22) R.H. Cragg, M.F. Lappert, *Organometal Chem. Rev.* **1** 43 (1966)
- 23) B.M. Mikhailov, *Uspe. Khim.* **37** 2121 (1968)
- 24) T.P. Onak, in "Advances in Organometallic Chemistry" ed. F.G.A. Stone, Vol. 3, Academic Press, New York (1965)
- 25) O.A. Reutov, I.P. Beletskaya, "Reaction Mechanism of Organometallic Compounds" North-Holland Pub. Co., Amsterdam (1968)
- 26) H.C. Brown, "Hydroboration" W.A. Benjamin, Inc., New York (1962)
- 27) G. Zweifel, H.C. Brown, "Organic Reactions" **13** 1 (1963)
- 28) 守谷一郎, 戸嶋直樹, 化学 **19** 529 (1964)
- 29) 市川克彦, 大河原編, "有機金属の化学" 化学同人, 京都 (1966)
- 30) 大串恒夫, 科学と工業 **38** 23 (1964)
- 31) H.C. Brown, *Accounts of Chem. Res.* **2** 65 (1969); 鈴木章記, "化学の領域" **23** 869 (1969)
- 32) 鈴木章, "金属錯体による新しい合成反応" (化学の領域増刊) 89, 南江堂 (1970) 刊行準備中
- 33) 鈴木章, 油化学 **18** 285 (1969)
- 34) H.C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 2544 (1961)
- 35) A. Streitwieser, L. Verbit, R. Bittman, *J. Org. Chem.* **32** 1530 (1967)
- 36) D.R. Brown, S.F.A. Kettle, J. McKenna, J.M. McKenna, *Chem. Commun.* 667 (1967)
- 37) D.J. Pasto, S.Z. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 3797 (1968)
- 38) 文献 33 の p 287
- 39) D. Döpp, *Chem. Ber.* **102** 1081 (1969)
- 40) J.E. McMurry, *Chem. Commun.* 433 (1968)
- 41) K. Bailey, T.G. Halsall, *J. Chem. Soc. (C)* 679 (1968)
- 42) J. Klein, E. Dunkelblum, *Tetrahedron* **24** 5701 (1968)
- 43) P.H. Ladwa, S.N. Kulkarni, *Indian J. Chem.* **6** 125 (1968); **6** 765 (1968)
- 44) 鈴木章, 竹中秀徳, 第 6 回油化学討論会講演要旨集 p. 56 (1967)
- 45) J.M. Arnand, P. Rumpf, C. Viel, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C.* **268** 107 (1969)
- 46) A. Suzuki, K. Ohmori, M. Itoh, *Tetrahedron Letters* 4937 (1968)
- 47) H.C. Brown, R.L. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 2915 (1968)
- 48) A. Hassner, R.E. Barnett, P. Catsoulacos, S.H. Wilen, *ibid.* **91** 2632 (1969)
- 49) A. Suzuki, K. Ohmori, *Tetrahedron* **25** 3707 (1969)
- 50) D.J. Pasto, J. Hickman, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 6259 (1968)
- 51) 文献 33 の p. 287
- 52) H.C. Brown, R.M. Gallivan, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **90** 2906 (1968)
- 53) H.C. Brown, E.F. Knights, *Israel J. Chem.* **6** 691 (1968)
- 54) H.C. Brown, M.K. Unni, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 2902 (1968)
- 55) H.C. Brown, E.F. Knights, *ibid.* **90** 4439 (1968)
- 56) D.J. Pasto, J. Hickman, *ibid.* **90** 4445 (1968)
- 57) I.J. Borowitz, G.J. Williams, *J. Org. Chem.* **32** 4157 (1967)
- 58) D.J. Pasto, F.M. Klein, *ibid.* **33** 1468 (1968)
- 59) W.K. Musker, G.L. Larson, *Tetrahedron Letters* 3481 (1968)
- 60) L.G. Wideman, *J. Org. Chem.* **33** 4541 (1968)
- 61) M. Rabinovitz, G. Salemnik, E.D. Bergmann, *Tetrahedron Letters* 3271 (1967)
- 62) M. Rabinovitz, G. Salemnik, *J. Org. Chem.* **33** 3935 (1968)
- 63) H.C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 561 (1967)
- 64) S.P. Acharya, H.C. Brown, *ibid.* **89** 1925 (1967)
- 65) A. Suzuki, H.C. Brown, *ibid.* **89** 1933 (1967)
- 66) S.P. Acharya, H.C. Brown, A. Suzuki, S. Nozawa, M. Itoh, *J. Org. Chem.* **34** 3015 (1969)
- 67) Y. Chretien-Bessiere, G. Boussac, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967** 4728
- 68) J. Lhomme, G. Ourisson, *Tetrahedron* **24** 3167 (1968)
- 69) 文献 26 の Ch. 15
- 70a) R. Köster, *Angew. Chem.* **71** 520 (1959)
- b) R. Köster, *ibid.* **72** 626 (1960)
- c) K.A. Saegbarth, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 2081 (1960)
- d) G. Zweifel, K. Nagase, H.C. Brown, *ibid.* **84** 183 (1962)
- e) H.E. Weiss, W.J. Lehmann, I. Shapiro, *ibid.* **84** 3840 (1962)
- f) A.E. Pope, H.A. Skinner, *J. Chem. Soc.* 3704 (1963)
- g) B.M. Mikhailov, A.Y. Bezmenov, L.S. Vasil'ev, V.G. Kiselev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* **155** 141 (1964)
- 71) E. Breuer, H.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 4164 (1969)
- 72) D.E. Young, S.G. Shore, *ibid.* **91** 3497 (1969)
- 73) H.C. Brown, 私信

- 74) L.I. Zakharkin, A.I. Kouredov, *Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Khim.* 106 (1969)
- 75) D.S. Sethi, D. Devaprabhakara, *Can. J. Chem.* **46** 1165 (1968)
- 76) R.H. Fish, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 4435 (1968)
- 77) D.S. Sethi, G.C. Joshi, D. Devaprabhakara, *Can. J. Chem.* **46** 2632 (1968)
- 78) Idem., *ibid.* **47** 1083 (1969)
- 79) W.L. Waters, M.C. Caserio, *Tetrahedron Letters* 5233 (1968)
- 80) 文献 26 の Ch. 16
- 81) V.V. Markova, V.A. Kormer, A.A. Petrov, *Zh. Obschch. Khim.* **35** 1669 (1965)
- 82) A.J. Hubert, *J. Chem. Soc.* 6669 (1965); A.J. Hubert, *USP* 3, 347, 943 (1967)
- 83) A.J. Hubert, *ibid.* 6679 (1965)
- 84) R.W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 4216 (1967)
- 85) M. Zeldin, A.R. Gatti, T. Wartik, *ibid.* **89** 4217 (1967)
- 86) T.D. Coyle, J.J. Ritter, *ibid.* **89** 5739 (1967)
- 87) G. Zweifel, H. Arzoumanian, *ibid.* **89** 291 (1967)
- 88) J. Klein, E. Dunkelblum, *Israel J. Chem.* **5** 181 (1967)
- 89) 鈴木章, 山本正昭, 園優雄, 伊藤光臣, *工化* **72** 804 (1969)
- 90) V.K. Varma (Purdue Univ.) Diss. Abstr. B 28 (3), 847 (1967)
- 91) 勝原淳, 山崎 寿一, 橋本 浩明, 小林 正久, *工化* **70** 1265 (1967)
- 92) K.M. Biswas, A.H. Jackson, *Tetrahedron* **24** 1145 (1968)
- 93) G. Zweifel, *J. Organometal. Chem.* **9** 215 (1967)
- 94) D.J. Pasto, P. Balasubramanian, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 295 (1967)
- 95) T.K. Saha, L.J. Glicenstein, G. Urry, *J. Organometal. Chem.* **8** 37 (1967)
- 96) G. Urry, T. Wartik, R.E. Moore, H.L. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 5293 (1954)
- 97) B. Strib, S. Hermanek, J. Plesek, J. Stuchlik, *Collect. Czech. Chem. Comm.* **33** 976 (1968)
- 98) H. Kugita, M. Takeda, *Chem. Pharm. Bull.* **12** 1166 (1964)
- 99) 荒瀬晃, 木原国男, 増田弦, 伊藤光臣, 鈴木章, *工化* 印刷中
- 100) A.K. Holliday, G.N. Jessop, *J. Organometal. Chem.* **10** 291 (1967)
- 101) R.E. Williams, *Inorg. Chem.* **1** 971 (1962)
- 102) F.M. Rossi, P.A. McCusker, G.F. Hennion, *J. Org. Chem.* **32** 450 (1967)
- 103) B.M. Mikhailov, M.E. Kuimova, E.A. Shagova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* **179** 1344 (1968)
- 104) 伊藤光臣, 荒瀬晃, 鈴木敬一, 鈴木章, *工化* **71** 1653 (1968)
- 105) E. Abuin, J. Grotewold, E.A. Lissi, M.C. Vara, *J. Chem. Soc. (B)* 10 (1968)
- 106) B.M. Mikhailov, M.E. Kuimova, E.A. Shagova, *Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Khim.* 548 (1968)
- 107) R. Köster, H. Bellut, S. Hattori, L. Weber, *Ann. Chem.* **720** 32 (1969)
- 108) J.E. Herz, L. Marquez, E. Gonzalez, *Chem. Comm.* 1095 (1967)
- 109) A.M. Krubiner, N. Gottfried, E.P. Oliveto, *J. Org. Chem.* **33** 1715 (1968)
- 110) T. Hutson, *USP* 3, 401, 211 (1968)
- 111) H.C. Brown, *USP* 3, 358, 034 (1967)
- 112) H. Gillman, K.E. Marple, *Rec. trav. chim.* **55** 76, 133 (1936); H. Meerwein, G. Hinz, *J. prakt. Chem.* **147** 226 (1936); 鈴木章, 大森謙一, 未発表
- 113) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond" p. 98, Cornell Univ. Press, New York (1960)
- 114) S.H. Bauer, J.Y. Beach, *J. Am. Chem. Soc.* **63** 1394 (1941)
- 115) H.A. Levy, L.O. Brockway, *ibid.* **59** 2085 (1937)
- 116) L.H. Toporcer, R.E. Dessy, S.I.E. Green, *ibid.* **87** 1236 (1965)
- 117) H.C. Brown, M.M. Rogić, M.W. Rathke, G. W. Kabalka, *ibid.* **90** 818 (1968)
- 118) H.C. Brown, M.M. Rogić, M.W. Rathke, G. W. Kabalka, *ibid.* **90** 1911 (1968)
- 119) H.C. Brown, M.M. Rogić, M.W. Rathke, G.W. Kabalka, *ibid.* **90** 6218 (1968)
- 120) E.F. Knights, H.C. Brown, *ibid.* **90** 5281 (1968)
- 121) H.C. Brown, E.E. Knight, R.A. Coleman, *ibid.* **91** 2144 (1969)
- 122) H.C. Brown, M.M. Rogić, *ibid.* **91** 2146 (1969)
- 123) H.C. Brown, M.M. Rogić, H. Nambu, *ibid.* **91** 2147 (1969)
- 124) H.C. Brown, S.P. Rhodes, *ibid.* **91** 2149 (1969)
- 125) H.C. Brown, M.M. Rogić, *ibid.* **91** 4304 (1969)
- 126) H.C. Brown, M.M. Rogić, M.W. Rathke, G. W. Kabalka, *ibid.* **91** 2150 (1969)
- 127) H.C. Brown, S.P. Rhodes, *ibid.* **91** 4307 (1969)
- 128) M.F. Hawthorne, J.A. Dupont, *ibid.* **80** 5830 (1958); **82** 1886 (1960)
- 129) A. Suzuki, A. Arase, M. Itoh, H.C. Brown, *ibid.* **89** 5708 (1967)
- 130) H.C. Brown, M.M. Rogić, M.W. Rathke, G. W. Kabalka, *ibid.* **89** 5709 (1967)
- 131) H.C. Brown, M.W. Rathke, G.W. Kabalka M.M. Rogić, *ibid.* **90** 4166 (1968)
- 132) H.C. Brown, G.W. Kabalka, M.W. Rathke, M.M. Rogić, *ibid.* **90** 4165 (1968)
- 133) A. Suzuki, S. Nozawa, M. Itoh, H.C. Brown, E. Negishi, S.K. Gupta, *J. Chem. Soc. (D)*

- 1009 (1969)
- 134) J.J. Tufariello, L.T. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 4757 (1966)
- 135) J.J. Tufariello, P. Wojtkowski, L.T. Lee, *Chem. Comm.* 505 (1967)
- 136) J.J. Tufariello, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 6804 (1967)
- 137) W.K. Musker, R.R. Stevens, *Tetrahedron Letters* 995 (1967)
- 138) D. Seyferth, B. Prokai, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 1834 (1966)
- 139) G. Köbrich, H.R. Merkle, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **6** 74 (1967); *Chem. Ber.* **100** 3371 (1967)
- 140) A. Suzuki, S. Nozawa, N. Miyaura, M. Itoh, H.C. Brown, *Tetrahedron Letters* 2955 (1969)
- 140a) 鈴木章, 宮浦憲夫, 昭和44年度日本化学会北海道支部大会講演要旨集 p. 13 (1969)
- 141) J. Hooz, S. Linke, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 5936 (1968)
- 142) J. Hooz, S. Linke, *ibid.* **90** 6891 (1968)
- 143) J. Hooz, O.M. Gunn, *Chem. Commun.* 139 (1969)
- 144) J. Hooz, 私信
- 145) G. Zweifel, H. Arzoumanian, C.C. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 3652 (1967)
- 146) G. Zweifel, H. Arzoumanian, *ibid.* **89** 5086 (1967)
- 147) G. Zweifel, N.L. Polston, C.C. Whitney, *ibid.* **90** 6243
- 148) B.M. Mikhailov, G.S. Ter-Sarkisyan, N.A. Nikolaeva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 2290 (1967)
- 149) Yu. N. Bubnov, B.M. Mikhailov, *ibid.* 472 (1967)
- 150) M.F. Howthorne, M. Reintjes, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 951 (1964); **87** 4585 (1965)
- 151) H. Witte, P. Mischke, G. Hesse, *Ann. Chem.* **722** 21 (1969)
- 152) 大串恒夫, 真鍋修, 桧山八郎, 吉田善一, *工化* **72** 1934 (1969)
- 153) J.R. Johnson, M.G. Van Campen, *J. Am. Chem. Soc.* **60** 121 (1938)
- 154) L. Parts, J.T. Miller, *Inorg. Chem.* **3** 1483 (1964); A.G. Davies, "Organic Peroxides" Butterworths, London (1961)
- 155) P.G. Allies, P.B. Brindley, *Chem. Ind. (London)* 319 (1967)
- 156) S.B. Mirviss, *J. Org. Chem.* **32** 1713 (1967)
- 157) A.G. Davies, B.P. Roberts, *J. Chem. Soc. (B)* 17 (1967)
- 158) L. Parts, J.T. Miller, Jr., *U.S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Information* 1967, AD 661345; *Chem. Abstr.* **69** 27469 (1968)
- 159) A.G. Davies, B.P. Roberts, *J. Chem. Soc. (B)* 311 (1969)
- 160) D.J. Pasto, S.K. Arora, J. Chow, *Tetrahedron* **25** 1571 (1969)
- 161) F.R. Jensen, K.L. Nakamaye, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 3437 (1966)
- 162) M.W. Rathke, N. Inoue, K.R. Varma, H.C. Brown, *ibid.* **88** 2870 (1966); H.C. Brown, *USP* 3,350,454 (1967)
- 163) Z. Yoshida, T. Ogushi, O. Manabe, H. Hiyama, *Tetrahedron Letters* 755 (1965)
- 164) 大串恒夫, 真鍋修, 桧山八郎, 吉田善一, *工化* **72** 1660 (1969)
- 165) 大串恒夫, 真鍋修, 桧山八郎, 吉田善一, *工化* **72** 1665 (1969)
- 166) P.I. Paetzold, P.P. Habereder, R. Müllbauer, *J. Organometal. Chem.* **7** 45 (1967)
- 167) P.J. Paetzold, *Fortschr. Chem. Forsch.* **8** 437 (1967)
- 168) P.I. Paetzold, P.P. Habereder, R. Müllbauer, *J. Organometal. Chem.* **7** 51 (1967)
- 169) P.I. Paetzold, P.P. Habereder, R. Müllbauer, *ibid.* **7** 61 (1967)
- 170) 鈴木章, 園優雄, 未発表
- 171) J.L.R. Williams, J.C. Dotz, P.J. Grisdale, T.H. Regan, D.G. Borden, *Chem. Commun.* 109 (1967); *J. Am. Chem. Soc.* **89** 4538, 5153 (1967)
- 172) J.L.R. Williams et al., *J. Organometal. Chem.* **14** 53 (1968)
- 173) P.J. Grisdale et al., *ibid.* **14** 63 (1968)
- 174) P.J. Grisdale, J.L.R. Williams, *J. Org. Chem.* **34** 1675 (1969)
- 175) Y. Ogata, Y. Izawa, H. Tomioka, T. Ukigai, *Tetrahedron* **25** 1817 (1969)
- 176) J. Grotewold, E.A. Lissi, *J. Chem. Soc. (B)* 264 (1968)
- 177) N.V. Kruglova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1163 (1967)
- 178) M.J.S. Wewar, R.H. Rogan, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **90** 1924 (1968)
- 179) F.A. Davis, M.J.S. Dewar, R. Jones, S.D. Worley, *ibid.* **91** 2094 (1969)
- 180) M.J.S. Dewar, R. Jones, *Tetrahedron Letters* 2707 (1968)
- 181) A.J. Lensink, W. Drenth, J.G. Noltes, G.J.M. van der Kerk, *Tetrahedron Letters* 1263 (1967)
- 182) P.L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 4585 (1968)
- 183) R. Köster, K. Iwasaki, S. Hattori, Y. Morita, *Ann. Chem.* **720** 23 (1968)
- 184) R. Köster, W. Fenzl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **7** 735 (1968)
- 185) A.H. Cowley, T.A. Furtch, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 39 (1969)
- 186) W.A. Pittman, G.A. Olah, *ibid.* **87** 2998 (1965)
- 187) J.J. Eisch, L.J. Gonsior, *J. Organometal. Chem.* **8** 53 (1967)
- 188) H.C. Brown, W.C. Dickason, *J. Am. Chem.*

- Soc.* **91** 1226 (1969)
- 189) G.W. Rotermund, R. Köster, *Ann. Chem.* **686** 153 (1965)
- 190) J.R. Jennings, J. Pattison, C. Summerford, K. Wade, B.K. Wyatt, *Chem. Comm.* 250 (1968)
- 191) P.I. Paetzold, H. Maisch, *Chem. Ber.* **101** 2870 (1968)
- 192) P.I. Paetzold, G. Stohr, *ibid.* **101** 2874 (1968)
- 193) P.I. Paetzold, G. Stohr, *ibid.* **101** 2881 (1968)
- 194) C.N. Welch, S.G. Shore, *Inorg. Chem.* **7** 225 (1968)
- 195) G. Bittner, H. Witte, G. Hesse, *Ann. Chem.* **713** 1 (1968)
- 196) H. Witte, W. Gulden, G. Hesse, *ibid.* **716** 1 (1968)
- 197) M. Ferles, Z. Polivka, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **33** 2121 (1968)
- 198) I. Pattison, K. Wade, *J. Chem. Soc. (A)* 842 (1968)
- 199) W. Kliegel, *Tetrahedron Letters* 223 (1969)
- 200) J.E. Dobson, P.M. Tucker, R. Schaeffer, F.G. A. Stone, *Chem. Commun.* 452 (1968)
- 201) B.M. Mikhailov, V.F. Pozdnev, *Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Khim.* 1477 (1967)
- 202) B.M. Mikhailov, Yu. N. Bubnov, S.I. Frolov, *ibid.* 2290 (1967)
- 203) F.M. Rossi, P.A. McCusker, G.F. Hennion, *J. Org. Chem.* **28** 1233 (1967)
- 204) A.K. Holliday, G.N. Jessop, *J. Organometal. Chem.* **10** 291 (1967)
- 205) A.K. Holliday, R.E. Pendleburg, *ibid.* **10** 295 (1967)
- 206) A.K. Holliday, G.N. Jessop, *J. Chem. Soc. (A)* 889 (1967)
- 207) K.H. Thiele, J. Köhler, *J. Organometal. Chem.* **7** 365 (1967)
- 208) E.A. Timofeeva, G.A. Lutsenko, N.I. Shnikin, *Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Khim.* 1152 (1967)
- 209) 大串恒夫, 真鍋修, 桧山 八郎, 吉田 善一, 工化 **72** 1702 (1969)
- 210) 大串恒夫, 真鍋修, 桧山 八郎, 吉田 善一, 工化 **72** 1707 (1969)
- 211) J.A. Marshall, G.L. Bundy, *Chem. Commun.* 854 (1967)
- 212) J.A. Marshall, J.H. Babler, *Chem. Commun.* 993 (1968)

お 詫 び

このところ協会誌の発行が大変遅れており誠に申し訳なく存じます。委員会としてはこの遅れを早く取り戻す様極力努力しております故今しばらくご猶予下さい。