パラジウム化合物を用いる有機合成反応 (II)

辻 二 郎*

Organic Syntheses with Palladium Compounds (Part II)

Jiro TSUJI*

Various synthetic reactions catalyzed by palladium complexes are classified and explained by typical examples. These reactions include carbonylation, decarbonylation, dimerization of butadiene and isoprene, addition of allene, exchange of allylic and vinylic compounds, addition of olefins, displacement of organic halides, reactions of acetylenes, silanes, and amines.

2. 触媒反応

パラジウム化合物を用いる有機合成の今一つのタイプは種々のパラジウム化合物を触媒とする付加反応である。この場合は酸化反応ではないので、再酸化剤や酸素を用いなくとも反応は触媒的に進行する。触媒として普通 PdCl_2 や $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ を用いるが、これらの塩は反応系で還元され Pd^0 の状態で活性種となっていることが多い。配位子としてトリフェニルホスフィンなどを加えるとよい場合があるが、配位子は Pd^0 の状態を安定化させるのに役立っていると考えられる。また始めから金属パラジウムを用いることもある。このように少量のパラジウムを触媒として使用し、有機合成がやれるので、合成手段としては有用性が大きい。次に今までに知られた触媒反応を分類し説明する。

2.1. カルボニル化反応

2.1.1. オレフィン類のカルボニル化 アルコール中でのオレフィンのカルボニル化反応で飽和カルボン酸エステルが生成する¹⁾。置換基の少ないオレフィンであれば50気圧、100℃位の条件で収率よく進行するので、エステルを合成する優れた方法である。

この反応の触媒としては $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ が使用される^{2, 3)}。また塩化水素を少量加えると反応は加速される。アルコールとしてメタノールを使用すると、反応は円滑に進行しにくいことがある。末端オレフィンのカルボニル化では、直鎖エステルと枝分れエステルが生成する。その生成比は反応温度、圧力、ホスフィンの量などである程度変動するが一般には枝分れエステルの方が多い。スチレンのカルボニル化でトリフェニルホスフィンのかわりに、二座配位のジホスフィンを用いると直鎖カルボン酸エステルが主生成物になる⁴⁾。

酢酸などを溶媒として、水の存在下でカルボニル化を行なうとカルボン酸が生成する。直鎖カルボン酸と枝分れカルボン酸の生成比に及ぼす一酸化炭素圧力、反応温度、水の濃度などの影響が検討されている⁹⁾。直鎖カルボン酸を主生成物として得る条件もあるが、この比は条件によって大きく変動することがわかる。

光学活性のホスフィンを用いると、光学活性のエステルが得られるが、光学収率は低い⁶⁾。

* 東京工業大学工学部 ()

* Tokyo Institute of Technology, Department of Chemical Engineering ()

適当な共役ジエン類のカルボニル化では、しばしば環状のケトエステルが生成する。たとえば、1,5-ヘキサジエンは5員環ケトエステルになる⁷⁾。

アルコール中でなく、THF 中では不飽和ケトンが生成する。たとえば 1,5-シクロオクタジエンはアルコール中ではモノおよびジエステルになるが⁸⁾、THF 中ではビシクロ [3.3.1]-2-ノネン-9-オンが 40% 位の収率で生成する⁹⁾。

2.1.2. アリル化合物および共役ジエン アリルハライドは Pd^0 に酸化付加し、 π -アリルパラジウム錯体になり、一酸化炭素の挿入を受け、 β , γ -不飽和エステルになる。遊離したパラジウムは再び π -アリル錯体を

生成するので、反応は触媒的に進行する^{10,11)}。ハロゲン化合物だけでなく、アリル型のエステル、エーテルもアリル位にカルボニル化される。たとえばジアリルエーテルは次のように段階的に反応する¹¹⁾。

ブタジエンも π -アリル錯体を経て反応する。 PdCl_2 触

媒では 3-ペンテン酸エステルになる¹²⁾。ところが $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ とトリフェニルホスフィンを触媒にすると、二量化カルボニル化により 3,8-ノナジエン酸エステルになる^{13,14)}。つまり配位圏内のクロロドイオンの存在が二量化を妨げる。

2.1.3. アセチレン化合物 触媒種によってアセチレン結合はモノおよびジカルボニル化を受ける。パラジウム炭素を触媒として、ヨウ化水素の存在下で反応させるとモノカルボニル化が選択的に高収率で進行する。この方法でメチルアセチレンからメタアクリル酸メチルが選択的に合成されている¹⁵⁾。

パラジウム触媒を用いるアセチレン型アルコール類のモノカルボニル化法を利用して、天然物に多い α -メチレ

ン- γ -ラクトンのモデルが合成されている¹⁶⁾。Vernolepin の合成がこの方法で試みられている¹⁷⁾。

アセチレンはマレイン酸、フマル酸エステルを生成するが¹⁸⁾、チオ尿素の存在下では常圧でムコン酸メチルが生成する¹⁹⁾。

塩化水素の存在下でプロパルギルアルコールからは、イタコン酸エステルとアコニット酸エステルが生成する²⁰⁾。

2-メチル-3-ブチン-2-オールとのベンゼン中でのカルボニル化では、テラコン酸無水物が生成する。

その他、ジフェニルアセチレン²¹⁾、アセチレンカルボン酸²²⁾もカルボニル化されている。

2.1.4. 有機ハロゲン化物 Pd^0 に酸化的付加をする
有機ハロゲン化物は容易にカルボニル化される。 α -ブ
ロムケトンには β -ケトエステルになる²³⁾。

一般には比較的反応性が低いと考えられているビニル型
の臭化物、ヨウ化物や、芳香環についたヨードや臭素も
パラジウム触媒では容易にエステルに置換される^{24~26)}。

これらの反応はアミンなどの塩基の存在下で、パラジウ
ム黒や PdCl_2 (系中で Pd^0 になる) によって進行する。
上記の臭化物に一酸化炭素、水素を反応させるとアルデ
ヒドが生成する²⁷⁾。この反応は $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ を触媒と
して、三級アミンの存在下で行なわれている。

2.1.5. その他のカルボニル化反応 芳香族のニトロ
化合物は PdCl_2 の触媒作用で、一酸化炭素によって脱
酸素され、おそらくナイトレンを経てイソシアナートに
なる²⁸⁾。

ニトロベンゼンと一酸化炭素の反応をアニリンの存在下
で行うとジフェニル尿素が生成する²⁹⁾。

一方脂肪族ニトロ化合物からはトリアルキルピリジンが
得られている³⁰⁾。

2.2. 脱カルボニル反応³¹⁾ 今まで述べてきたオレ
フィンや有機ハロゲン化物のカルボニル化反応の機構は
次のように考えられる。まず酸化的付加反応でアルキル
錯体が生成し、一酸化炭素の挿入でアシル錯体になる。
ついでアルコールの作用でアシル錯体がエステルにな
る³²⁾。

オレフィンの反応

ハロゲン化合物の反応

上記の機構のうち、酸化的付加、一酸化炭素の挿入は可
逆的であると考えられる。従って Pd^0 に酸化的付加をす
るカルボン酸ハロゲン化物を、パラジウム触媒と加熱す
ると、カルボニル化反応の逆反応が起こり、脱カルボニ
ル反応が進行し、オレフィンまたはハロゲン化物が生成
する。アルデヒドも脱カルボニルし、オレフィンまたは
パラフィンが生成する³³⁾。

なら、ゲラニオールなどの合成法として有用である。しかし多くの試みにもかかわらず、反応の選択性は低く、異性体の混合物となり、分離が困難である^{68~70)}。頭尾に選択的に付加した唯一の例にはメタノールの付加物があるが、残念なことにメタノールは天然物とは反対側につく⁷¹⁾。これを2,6-ジメチル-1,3,7-オクタトリエンにし、数工程を経てシトロネロールが合成されている⁷²⁾。

共役ジエンとアセト酢酸エステルなどの反応で、トリフェニルホスフィンのかわりに二座配位のジホスフィンを用いると、1:1の付加物が生成する⁷³⁾。

2,3-ジメチルブタジエンとアセト酢酸エステルの反応でも、ホスフィンを選ぶことにより1:1付加のみが50%の収率でおこる⁷⁴⁾。加水分解、脱炭酸によって、5,6-ジメチル-5-ヘプテン-2-オンになるが、これは α -irone の合成中間体として有用なものである。

パラジウム触媒特有の反応はヘテロ二重結合との次の一般式で示される環化反応である。

X=Yで示される二重結合としてはアルデヒドの $>\text{C}=\text{O}$ イソシアナート、シッフ塩基の $>\text{C}=\text{N}-$ 結合がある。アルデヒドからは2-アルキル-3,6-ジビニルテトラヒドロピランが生成する^{75~77)}。この反応の触媒は $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 。

とトリフェニルホスフィンであるが、この両者の比が1~2位であると、ピランに環化しないで不飽和アルコールになる。このピランの異性化が研究されている⁷⁸⁾。

ケトンには反応しない。イソシアナートは $\text{C}=\text{O}$ でなく $\text{C}=\text{N}$ で反応し、ジビニルピペリドンになり⁷⁹⁾、シッフ塩基はピペリジン環を生成する⁸⁰⁾。

4. アレンの反応 アレンもパラジウム触媒で二量化し、アミン、エナミン、カルボン酸、活性メチレン化合物などの求核試薬が導入される。生成物は2,3-ジアルキルブタジエン鎖からなりたつ。たとえばアミンとの反応で、3-メチル-2-メチレン-3-ブテニルアミンが生成する⁸¹⁾。

酢酸との反応では3-メチル-2-メチレン-3-ブテニルアルコールの酢酸エステルが生成する⁸²⁾。

アレンとブタジエンは2:1の付加反応をして、2-メチル-3-メチレン-1,5,7-オクタトリエンになる⁸³⁾。

5. アリル基の交換、および転位反応 今まで述べてきたブタジエン、アレンの二量化反応は、いずれも π -アリル-パラジウム結合が生成し、それに求核試薬が反応すると考えられる。ところが、アリル型アルコール、エステル、エーテル、アミンなどは、アリル結合が切断して低原子価のパラジウムに酸化的付加をし、 π -アリル-パラジウム結合を生成する。つまりカルボアニオン以外の求核試薬の π -アリル結合への付加は可逆的で

あるので、次のようなアリル基交換反応が、パラジウム-ホスフィン錯体を触媒としておこる^{84~87)}。

この反応を利用してアリルエーテルやアリルエステルで、マロン酸エステルのような活性メチレン化合物がアリル化できる。次のようなアリルエーテルとエナミンの反応もその一例である⁸⁸⁾。

酢酸 2,7-オクタジエニルのようなアリルエステルは、アリル転位をする。

またアリルエステル、エーテルはパラジウム触媒との反応で温度が高いと、脱離がおこり、共役ジエンになる。ところがギ酸があるとアリルエステルの加水素分解がおこる⁸⁹⁾。

6. ビニル基の交換反応 パラジウム触媒でビニルハライドのハロゲンを他の求核試薬で置換できる。最も広く研究されているのは塩化ビニルと酢酸ナトリウムとから酢酸ビニルを合成する反応である^{90,91)}。

$CH_2=CH-Cl + AcO^- \xrightarrow{PdCl_2} CH_2=CH-OAc + Cl^-$
ジクロロエチレンからジアセトキシエチレンが得られている^{92,93)}。

ビニルエステルは PdCl₂ の触媒でエステル部分の交換がおこる。

酢酸パラジウムに 1,10-フェナントロリンや、2,2'-ビピリジルの配位したものはビニルエーテル、ビニルエステルの交換反応の優れた触媒になる⁹⁴⁾。

7. オレフィンの付加反応 エチレン、スチレンなどのオレフィンの二量化が二価のパラジウム塩を触媒にして研究されている。エチレンとブタジエンから 1,4-ヘキジエンなどを合成するのにパラジウムの三元系触媒が使用されている⁹⁵⁾。

プロピレンやスチレンとブタジエンの付加反応にも同様の三元系触媒が用いられる^{96,97)}。

プロピレンの二量化には、Pd(acac)₂ とエチルアルミニウムジクロリドの二元系触媒が使用されている⁹⁸⁾。

ビスプロペニル水銀のカップリング反応に 0 価のパラジウム錯体が触媒となる⁹⁹⁾。

PdCl₂ のオレフィン錯体を触媒として、スチレンと他のオレフィンの共二量化反応や、ベンゾニトリル錯体などでいろいろのオレフィンの二量化が研究されている^{100~103)}。

8. ハロゲン化物の反応 ヨードベンゼンが Pd⁰ に酸化的付加をする可能性を利用した反応がいろいろある。塩基の存在下、金属パラジウムを触媒として、ヨードベンゼンはオレフィンと反応し、スチレン誘導体になる^{104~107)}。

オレフィン成分としてアリル型アルコールを反応させると、ケトン、アルデヒドが収率よく生成する^{108,109)}。この方法は香料として有用なヒドロキノンアルデヒド誘導体の合成法になる。

シアン化カリウムとの反応でベンズニトリルが生成する^{110,111)}。

芳香族の臭素とシランとの交換反応もおこる¹¹²⁾。

これらの反応はヨウ化物が最もよく反応し、臭化物は反応性が低下する。塩化物は反応しない。

ハロゲン化物以外にも芳香族スルフィン酸は SO_2 を遊離し、オレフィンで置換される¹¹³⁾。

ヨードベンゼンと同様に、フェニルスルフィン酸から、ビフェニル、安息香酸エステルも合成されている¹¹⁴⁾。同様に酸化付加をするビニル型ハライドにもこれらの反応は拡張できる。ビニルプロミドとアクリル酸エステルのようなオレフィンとの反応は、アミンの存在下、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ とホスフィンの触媒で進行する^{115,116)}。

ビニル型のハロゲン化 Pd(PPh_3)₄ を触媒としてアルキルリチウムと反応し、アルキル基と置換される。反応は立体保持で進む。アルキルリチウムの代りにグリニャール試薬を用いると、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ は触媒量ですむ¹¹⁷⁾。しかしこの反応にはより安価な $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ を触媒に使用する方法がある¹¹⁸⁾。

芳香族ハライドと芳香族グリニャール試薬のカップリングによるビフェニルの生成は、 PdCl_2 またはパラジウム黒の触媒量で進行する¹¹⁹⁾。

ヨードベンゼンは $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ の触媒で、アミンの存在下でビフェニルになる¹²⁰⁾。

9. アセチレン化合物の反応

ベンゼン、ピリジンおよびビニル基に結合したハロゲンは、末端アセチレンの水素と置換する^{121~123)}。触媒として優れているのは、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ と CuI とである。この反応は特殊な置換アセチレン化合物を合成するのに有用な反応である。

β -ブロムスチレンとフェニルアセチレンの反応では、オレフィンの立体構造は保持される。

さらにこの反応はハロゲン化物として酸塩化物にまで拡張された。塩化物とアセチレンを室温で反応させ、アシルアセチレンが高収率で得られている¹²⁴⁾。

アリルハライドはアセチレン結合に付加する。PdCl₂(PhCN)₂ を触媒とすると 1:1 付加によって、1,4-ペンタジエン誘導体になる¹²⁵⁾。

この反応で触媒を Pd(OAc)₂ とし、リチウム塩を加えると、2:1 付加が起こり 1,3,6-ヘプタトリエン誘導体になる¹²⁶⁾。

アセチレン類はパラジウム触媒で環化し、ベンゼン環などを生成するが、合成的な価値は低い。珍しい例には次のような、インドリジンからシクラジンの合成がある¹²⁷⁾。

フェニルアセチレンはフェニルナフタリンになる¹²⁸⁾。

エチレンとジフェニルアセチレンからジエンが得られている¹²⁹⁾。

アセチレンから 30% の収率で直接フルベンを合成したという報告がある¹³⁰⁾。

10. ケイ素化合物の反応 各種のパラジウム化合物にホスフィンを配位させると、オレフィンのヒドロシリル化の触媒になる。工業的に使用されている白金触媒

にくらべて活性が低く、内部オレフィンには反応しにくい⁶⁷⁾。前述のようにブタジエンは容易に反応する。

光学活性ホスフィン配位させたパラジウム触媒で、スチレンの不斉ヒドロシリル化が行なわれ、5.1% 光学収率が得られている¹³¹⁾。

PdCl₂ またはパラジウム炭素の触媒で、ヒドロシランはイソシアナートに付加する¹³²⁾。付加の方向に二通りある。

ケトンとの反応でシリルエノールエーテルが生成する¹³³⁾。PdCl₂ を触媒とし、チオフェノールを共存させておくとよい。

ジシランの Si-Si 結合を切断し、アセチレン結合に付加させるのに PdCl₂ のホスフィン錯体が触媒となる^{134, 135)}。

またひずみのかかった環状ジシランはブタジエンと次のような反応をする¹³⁶⁾。

シラシクロブタンにアセチレンが挿入し6員環になる¹³⁷⁾。

ピリジンとトリメチルシランをパラジウム触媒存在下で反応させると、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¹³⁸⁾。

1-トリメチルシリル-1,4-ジヒドロピリジンを経ルカリ性メタノールで処理することによって、生化学反応で有名な1,4-ジヒドロピリジンが合成できる¹³⁹⁾。

11. アミン、アルコールの反応 パラジウム

ム黒または π -アリルパラジウム錯体を触媒として、第一アミン、第二アミンを加熱することによって、第二、第三アミンが高収率で生成する。第二アミンの生成反応はアミンの脱水素によるイミンの生成、アミンのイミンへの付加、アンモニアの脱離で説明できる^{140,141)}。

第三アミンの生成ではアミンの脱離がおこる。この反

応はイミンへのパラジウムの π -配位とアミンの N-H の酸化的付加、挿入で説明されている。応用例として、N-メチルベンジルアミンと 1,3-プロパンジアミンから 75% の収率で 2-フェニル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジンが得られている。

アリルまたはベンジル型アルコールと第一、第二アミンとからも第二、第三アミンが生成する。この反応はアルコールの脱水素によるアルデヒドの生成、シッフ塩基の生成、水素添加で説明されている。1,4-ブテンジオールと第一アミンから、N-置換ピロールが生成する¹⁴²⁾。

1,3-プロパンジアミンのようなアルキルジアミンと1,5-シクロオクタジエン、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエンのようなジエンをパラジウム触媒の存在下で加熱すると、ジアミンから脱離する水素でジエンがモノエンに選択的に還元される¹⁴³⁾。プロパンジアミンは 2-エチルテトラヒドロピリミジンになる。

イソニトリルの α, α 付加によるアミノアルコールの環化反応に PdCl_2 が高い活性を示す¹⁴⁴⁾。

アミン、イソニトリル、 PdCl_2 の反応でカルベン錯体を合成し、これを酸化すると、カルボジイミドになる¹⁴⁵⁾。

12. その他の反応 π -アリルパラジウム錯体や、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ などはジアゾ化合物の分解の触媒になる¹⁴⁶⁾。ジアゾメタンやジアゾ酢酸エステルを分解させ、単純オレフィンや α, β -不飽和カルボニル化合物をシクロプロ

ピル化させるのに $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ が優れた触媒になる¹⁴⁷⁾。

ジアゾニウム塩を銅塩の触媒で分解させオレフィンに付加させる Meerwein 反応で、銅塩のかわりに Pd 塩を用いることができる¹⁴⁸⁾。銅塩では電子吸引性の置換基をもつオレフィンのみが反応するが、パラジウム触媒ではその他のオレフィンにも拡張できる。次のように Pd⁰ になって触媒作用をすると考えられる。

金属パラジウムを触媒として、一級アジドを分解させニトリルを合成できる¹⁴⁹⁾。この反応では、ジフェニルアセチレンのような水素受容体を共存させておくといよい。一級ハロゲン化物→アジド→ニトリルのコースで、炭素数を増加させないニトリルの合成法になる。

Pd⁰ に過剰のトリフェニルホスファイトを配位させたものは、青酸のオレフィンへの付加反応の触媒になる。ビシクロ [2.2.1] ヘプテンから 2-シアノビシクロ [2.2.1] ヘプタンが得られている¹⁵⁰⁾。エチレンにも付加すると記されているが、ビシクロヘプテンは特殊なオレフィンであるので、一般性が疑わしい。

マロンニトリルやシアン酢酸エステルは $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ によって二量化する^{151,152)}。しかし白金触媒の方が活性が高い。

カルボン酸ハライドと有機水銀化合物とからケトンを合成するのに、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ が触媒となる¹⁵³⁾。

PdCl_2 と CuCl_2 を組合わせた系が置換オレフィンとホルマリンの反応で 1,3-ジオキサンを合成する Prins 反応の触媒になる¹⁵⁴⁾。普通の酸触媒よりも活性が高く、1,3-ジオキサンへの選択率もよい。反応機構がわからないが酸素の影響もなく、Wacker タイプの反応ではない。

炭酸ガスと水素からギ酸またはエステルを生成するのにパラジウムのホスフィン錯体が触媒になる。触媒の効率はあまり高くない^{155,156)}。

またブタジエンと炭酸ガスの反応で興味あることに下記のようなラクトンが少量得られている¹⁵⁷⁾。炭酸ガスの

反応は今後期待のもたれる研究分野である。

(昭和51年9月27日受理)

文 献

- 1) J. Tsuji, M. Morikawa, J. Kiji, *Tetrahedron Lett.*, **1963**, 1937
- 2) K. Bittler, N. von Kutepow, D. Neubauer, H. Rein, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **7**, 329 (1968)
- 3) E.N. Frankel, *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **50**, 39 (1973)
- 4) Y. Sugi, K. Bando, S. Shin, *Chem. Ind.*, **1975**, 397
- 5) C.M. Fenton, *J. Org. Chem.*, **38**, 3192 (1973)
- 6) C. Botteghi, G. Consiglio, P. Pino, *Chimia*, **27**, 477 (1973)
- 7) S. Brewis, P.R. Hughes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1965**, 157, 489
- 8) J. Tsuji, S. Hosaka, J. Kiji, T. Susuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 141 (1966)
- 9) S. Brewis, P.R. Hughes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1966**, 6; **1967**, 71
- 10) W.T. Dent, R. Long, G.H. Whitfield, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1588
- 11) J. Tsuji, J. Kiji, S. Imamura, M. Morikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4359 (1964)
- 12) S. Hosaka, J. Tsuji, *Tetrahedron*, **27**, 3821 (1971)
- 13) J. Tsuji, Y. Mori, M. Hara, *Tetrahedron*, **28**, 3721 (1972)
- 14) W.E. Billups, W.E. Walker, T.C. Shield, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 1067
- 15) K. Mori, T. Mizoroki, A. Ozaki, *Chem. Lett.*, **1975**, 39
- 16) J. Norton, K.E. Shenton, J. Schwartz, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 51
- 17) C.G. Chardarian, S.L. Wov, R.C. Clark, C.H. Heathcock, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 1769
- 18) J. Tsuji, N. Iwamoto, M. Morikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2095 (1964)
- 19) G.P. Chiusoli, C. Venturello, S. Merzoni, *Chem. Ind.*, **1968**, 977
- 20) J. Tsuji, T. Nogi, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1289 (1966)

- 21) J. Tsuji, T. Nogi, *J. Org. Chem.*, **31**, 2641 (1966)
- 22) J. Tsuji, T. Nogi, *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 1801
- 23) J.K. Stille, P.K. Wong, *J. Org. Chem.*, **40**, 532 (1975)
- 24) 吉田肇, 杉田信之, 工藤清, 竹崎嘉真, 日化誌, **1974**, 1386
- 25) M. Hidai, T. Hikita, Y. Wada, Y. Fujikura, Y. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 2075 (1975)
- 26) T. Ito, K. Mori, T. Mizoroki, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 2091 (1975)
- 27) A. Schoenberg, R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7761 (1974)
- 28) F.J. Weigert, *J. Org. Chem.*, **38**, 1316 (1973)
- 29) H.A. Dieck, R.M. Laine, R.F. Heck, *J. Org. Chem.*, **40**, 2819 (1975)
- 30) A.G. Mohan, *J. Org. Chem.*, **35**, 3982 (1970)
- 31) 総説 J. Tsuji, K. Ohno, *Synthesis*, **1969**, 157
- 32) J. Tsuji, K. Ohno, T. Kajimoto, *Tetrahedron Lett.*, **1965**, 4565
- 33) J. Tsuji, K. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 94 (1968)
- 34) 野副鉄男, 衣笠俊男, 日化誌, **59**, 772 (1938)
- 35) G.P. Chiusoli, G. Agnes, *Chim. Ind. (Milan)*, **46**, 548 (1964)
- 36) 松沢勝人他(三菱化成), 日特開 昭 48-14643; 日特開 昭 48-72 44213
- 37) H.E. Eschinazi, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2905 (1959)
- 38) J.M. Conia, C. Faget, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1964**, 1963
- 39) H.E. Eschinazi, H. Pines, *J. Org. Chem.*, **24**, 1369 (1959)
- 40) D.M. Fenton, K.L. Olivier, *Chemtech.*, **1973**, 1583
- 41) J. Tsuji, *Account Chem. Res.*, **6**, 8 (1973)
- 42) 西村孝太郎, 石油誌, **16**, 548 (1973)
- 43) R. Baker, *Chem. Rev.*, **73**, 487 (1973)
- 44) S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 2451
- 45) E.J. Smutny, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6793 (1967)
- 46) S. Takahashi, H. Yamazaki, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 245 (1968)
- 47) S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 454 (1968)
- 48) W. Keim, H. Chung, *J. Org. Chem.*, **37**, 947 (1972)
- 49) K.E. Atkin, W.E. Walker, R.M. Manyik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 330
- 50) W.E. Walker, R.M. Manyik, K.E. Atkins, M.L. Farmer, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 3817
- 51) 荒川高晶, 三宅裕彦, 工化誌, **74**, 1143 (1971)
- 52) D. Rose, H. Lepper, *J. Organometal. Chem.*, **49**, 473 (1973)
- 53) J. Tsuji, K. Tsuruoka, K. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1701 (1976)
- 54) 宗像弘明, 今木直, 日特開 昭 50-96510, 96511
- 55) J. Tsuji, K. Mizutani, I. Shimizu, K. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1976**, 773
- 56) S. Gardner, D. Wright, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 163
- 57) P. Roffia, G. Gregorio, F. Conti, G.F. Fregaglia, R. Ugo, *J. Organometal. Chem.*, **55**, 405 (1973)
- 58) K. Takahashi, A. Miyake, G. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1183 (1972)
- 59) K. Takahashi, A. Miyake, G. Hata, *Chem. Ind.*, **1971**, 488
- 60) G. Hata, K. Takahashi, A. Miyake, *J. Org. Chem.*, **36**, 2116 (1971)
- 61) 辻二郎, 永島英夫, 正岡和隆, 未発表
- 62) 辻二郎, 正岡和隆, 未発表
- 63) T. Mitsuyasu, M. Hara, J. Tsuji, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 345
- 64) T. Mitsuyasu, J. Tsuji, *Tetrahedron*, **30**, 831 (1974)
- 65) J. Tsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 1896 (1973)
- 66) S. Takahashi, T. Shibano, H. Kojima, N. Hagihara, *Organometal. Chem. Synth.*, **1**, 193 (1971); *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1969**, 161
- 67) J. Tsuji, M. Hara, K. Ohno, *Tetrahedron*, **30**, 2143 (1974)
- 68) A.D. Josey, *J. Org. Chem.*, **39**, 139 (1974)
- 69) K. Takahashi, G. Hata, A. Miyake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 600 (1973)
- 70) K. Suga, S. Watanabe, K. Hijikata, *Aust. J. Chem.*, **24**, 197 (1971)
- 71) 山崎博史, 有機金属化学討論会 1971, p. 40
- 72) M. Hidai, H. Ishiwatari, H. Yagi, E. Tanaka, K. Onozawa, Y. Uchida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 170
- 73) K. Takahashi, A. Miyake, G. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1183 (1972)
- 74) S. Watanabe, K. Suga, T. Fujita, *Can. J. Chem.*, **51**, 848 (1973)
- 75) K. Ohno, T. Mitsuyasu, J. Tsuji, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 67; *Tetrahedron*, **28**, 3705 (1972)
- 76) R.M. Manyik, W.E. Walker, K.E. Atkins, E.S. Hammack, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 3813
- 77) P. Haynes, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 3687
- 78) T.D.J. D'Silva, W.E. Walker, R.M. Manyik, *Tetrahedron*, **30**, 1015 (1974)
- 79) K. Ohno, J. Tsuji, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1971**, 247
- 80) J. Kiji, K. Yamamoto, H. Tomita, J. Furukawa,

- J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 506
- 81) D.R. Coulson, *J. Org. Chem.*, **38**, 1483 (1973)
- 82) G.D. Shier, *J. Organometal. Chem.*, **10**, 15 (1967)
- 83) D.R. Coulson, *J. Org. Chem.*, **37**, 1253 (1972)
- 84) K. Takahashi, G. Hata, A. Miyake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 1012 (1973)
- 85) K. Takahashi, A. Miyake, G. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 230 (1972)
- 86) G. Hata, K. Takahashi, A. Miyake, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 1392
- 87) K.E. Atkin, W.E. Walker, R.M. Manyik, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 3821
- 88) H. Onoue, I. Moritani, S. Murahashi, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 121
- 89) H. Hey, H.J. Arpe, *Angew. Chem.*, **12**, 928 (1973)
- 90) H.C. Volger, *Rec. Trav. Chim.*, **87**, 501 (1968)
- 91) P.M. Henry, *Accounts Chem. Res.*, **6**, 16 (1973)
- 92) M. Yamaji, Y. Fujiwara, T. Imanaka, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 2659 (1970)
- 93) M. Yamaji, Y. Fujiwara, R. Asano, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 90 (1973)
- 94) J.E. McKeon, P. Fitton, A.A. Griswold, *Tetrahedron*, **28**, 227, 233 (1972)
- 95) T. Ito, T. Kawai, Y. Takami, *Chem. Lett.*, **1972**, 1047
- 96) T. Ito, T. Kawai, Y. Takami, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 4775
- 97) T. Ito, K. Takahashi, Y. Takami, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 5049
- 98) G. Henrici-Olive, S. Olive, *Angew. Chem.*, **87**, 110 (1975)
- 99) E. Vedejs, P.D. Weeks, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 3207; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 223
- 100) K. Kawamoto, A. Tatani, T. Imanaka, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1239 (1971)
- 101) K. Kawamoto, T. Imanaka, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 2512 (1970)
- 102) M.G. Barlow, M.J. Bryant, R.N. Haseldine, A.G. Mackie, *J. Organometal. Chem.*, **21**, 215 (1970)
- 103) T. Kitamura, K. Maruya, Y. Morooka, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1457 (1972)
- 104) K. Mori, T. Mizoroki, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 1505 (1973)
- 105) T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 581 (1971)
- 106) M. Julia, M. Duteil, C. Grard, E. Kuntz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1973**, 2791
- 107) R.F. Heck, J.P. Nolley Jr., *J. Org. Chem.*, **37**, 2320 (1972)
- 108) A.J. Chalk, S.A. Magennis, *J. Org. Chem.*, **41**, 273 (1976)
- 109) J.B. Melpolder, R.F. Heck, *J. Org. Chem.*, **41**, 265 (1976)
- 110) K. Takagi, T. Okamoto, Y. Sakakibara, S. Oka, *Chem. Lett.*, **1973**, 471
- 111) A. Sekiya, N. Ishikawa, *Chem. Lett.*, **1975**, 277
- 112) H. Matsumoto, S. Nagashima, K. Yoshihiro, Y. Nagai, *J. Organometal. Chem.*, **85**, C1 (1975)
- 113) R. Selke, W. Thiele, *J. Prakt. Chem.*, **313**, 875 (1971)
- 114) K. Graves, *J. Org. Chem.*, **35**, 3273 (1970)
- 115) J.S. Roberts, K.J. Klabunde, *J. Organometal. Chem.*, **85**, C13 (1975)
- 116) H.A. Dieck, R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1133 (1974)
- 117) M. Yamamura, I. Moritani, S. Murahashi, *J. Organometal. Chem.*, **91**, C39 (1975)
- 118) 王尾皓平, 熊田誠, 化学 **30**, 832 (1975)
- 119) 関屋章, 石川延男, 日化年 34 会 4 G-1
- 120) F.R.S. Clark, R.O.C. Norman, C.B. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1975**, 121
- 121) L. Cassar, *J. Organometal. Chem.*, **93**, 253 (1975)
- 122) H.A. Dieck, R.F. Heck, *J. Organometal. Chem.*, **93**, 259 (1975)
- 123) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 4467
- 124) 任田康之, 齒頭健吉, 萩原信衛, 日化第34年会II 859 (1976)
- 125) K. Kaneda, F. Kamamoto, Y. Fujiwara, T. Imanaka, S. Teranishi, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 1067
- 126) K. Kaneda, H. Kobayashi, Y. Fujiwara, T. Imanaka, S. Teranishi, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 2833
- 127) A. Galbraith, T. Small, V. Bokelheide, *J. Org. Chem.*, **24**, 582 (1959)
- 128) D. Bryth-Smith, *Chem. Ind.*, **1964**, 239
- 129) P. Mushak, M.A. Battiste, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1969, 1146
- 130) G.A. Chukhadzhy, Zh. L. Abramyan, G.M. Tonyan, *Arm. Khim. Zh.*, **28**, 942 (1975)
- 131) Y. Kiso, K. Yamamoto, K. Tamao, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4373 (1972)
- 132) I. Ojima, S. Inada, Y. Nagai, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 4363
- 133) 永井洋一郎, 上武一孝, 吉川敏夫, 松本英之, 有合化, **31**, 759 (1973)
- 134) H. Sakurai, Y. Kamiyama, Y. Nakadaira, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 931 (1975)
- 135) H. Okinoshima, K. Yamamoto, M. Kumada, *J. Organometal. Chem.*, **86**, C27 (1975)
- 136) H. Sakurai, Y. Kamiyama, Y. Nakadaira, *Chem. Lett.*, **1975**, 887

- 137) H. Sakurai, T. Imai, *Chem. Lett.*, **1975**, 891
 138) N.C. Cook, J.E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3396 (1966)
 139) N.C. Cook, J.E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 16 (1965)
 140) N. Yoshimura, I. Moritani, T. Shimamura, S. Murahashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3038 (1973)
 141) N. Yoshimura, I. Moritani, T. Shimamura, S. Murahashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 307
 142) S. Murahashi, T. Shimamura, I. Moritani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 931
 143) S. Murahashi, T. Yano, K. Hino, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 4235
 144) Y. Ito, T. Hirano, T. Saegusa, *Syn. Commun.*, **4**, 97 (1974)
 145) Y. Ito, T. Hirano, T. Saegusa, *J. Org. Chem.*, **40**, 2981 (1975)
 146) U. Mende, B. Raduchel, W. Skuballa, H. Vorbruggen, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 629
 147) R. Paulissen, A.J. Hubert, Ph. Thyssie, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 1465
 148) 菊川清, 高木誠, 松田昂, 日化34年会 4G4
 149) H. Hayashi, A. Ohno, S. Oka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 506 (1976)
 150) E.S. Brown, E.A. Rick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1969**, 112
 151) K. Takahashi, A. Miyake, G. Hata, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **44**, 3484 (1971)
 152) K. Schorpp, P. Kreutzer, W. Beck, *J. Organometal. Chem.*, **37**, 397 (1972)
 153) K. Takagi, T. Okamoto, Y. Sakakibara, A. Ohno, S. Oka, N. Hayama, *Chem. Lett.*, **1975**, 951
 154) 川嶋右次, 酒井鎮美, 高橋康隆, 石井義郎, 工化誌, **72**, 1715 (1969); *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1967, 1073
 155) Y. Inoue, H. Izumida, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *Chem. Lett.*, **1976**, 863
 156) Y. Inoue, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 718
 157) Y. Sasaki, Y. Inoue, H. Hashimoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 695

次 号 予 定

総 説

一電子移動を伴う求核的置換反応	小 野 昇
トロピリウム化合物の熱環状付加反応	加 治 有 恒
一重項酸素を用いる有機合成	伊 藤 東 徹 裕
複合酸化物の酸化触媒作用と酸・塩基性	松 本 正 勝 聖
技術発達史	近 藤 衛
アクリルアミド製造技術の進歩	相

技術発達史

アクリルアミド製造技術の進歩	松 田 藤 夫
----------------	---------

業界情勢

界面活性剤工業界の展望	五 嶋 清 録
-------------	---------

新しい合成

協会記事, 他

(協会賞・環境賞表彰関係記事)