新しい試薬

クロロビス(η -シクロペンタジエニル) ヒドリドジルコニウム(IV)

—ヒドロジルコニウム化試剤—

吉 藤 正 明*

Chlorobis(η -cyclopentadienyl)hydrido­zirconium(IV)

—Hydrozirconation Reagent—

Masaaki YOSHIFUJI*

Hydrozirconation using chlorobis(η -cyclopentadienyl)hydrido­zirconium(IV) (1) has recently been developed as a procedure for functionalizing alkenes, alkynes, and 1,3-dienes *via* organozirconium(IV) intermediates. These intermediates react with a variety of electrophilic reagents to give organic products in high yield. *Via* transmetalation the zirconium intermediates also serve as, precursors of reactive organometallic complexes of metallic elements whose chemistry is well established with regard to C-C bond formation processes. Synthetic and mechanistic aspects of organozirconium chemistry are discussed.

1. はじめに

従来、有機化学者にあまりなじみのなかった有機ジルコニウムの化学¹⁾が最近注目をあつめてきている。クロロビス(η -シクロペンタジエニル)ヒドリドジルコニウム(IV) (1) と不飽和二重結合または三重結合との反応でアルキルまたはアルケニルジルコニウム化合物が生成する“hydrozirconation (ヒドロジルコニウム化)”と呼ばれる反応が、以下に述べるように有機合成に有用な反応であることが見出されたからである^{2,3)}。そこでここ

は、Schwartz の研究グループの仕事を中心に、有機合成への応用という面からこの試薬について述べてみたい。

また同時に、ジルコニウムとボラン^{4,5)}

やアルミニウム^{5,6)}試薬との比較も試みたい。

本反応に用いるヒドリド (1) はボランや有機アルミニ

ウムヒドリドと異なり発火性は全くなく、水にも比較的安定であり、取り扱いやすい。保存がきくので市販もされている (たとえば、米国 Alfa-89640, “Schwartz’ Reagent”)。しかし、より入手しやすい Cp_2ZrCl_2 (たとえば、和光、関東化学、半井、東京化成など、ジルコノセンジクロリド) と LiAlH_4 , $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ (商品名、Vitride) などとの反応で高収率で容易に合成できるので、次にその方法の概略を述べる。

1.1. クロロビス(η -シクロペンタジエニル)ヒドリド ジルコニウム(IV) (1) の合成

窒素またはアルゴン 雰囲気下、1.0 モルの Cp_2ZrCl_2 を THF に溶解し、0.5 モルの Vitride (ベンゼン溶液) を室温で徐々に滴下すると直ちに白色粉末が生成する。1 時間かきまぜたのち、この結晶を口別し、THF、ベンゼンで洗い、真空乾燥する。ヒドリドは、光に当たると

* 東大理学部化学教室 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University ()

Fig. 1 Reaction setup for preparation of (1)

次第にピンク色に変色するので、反応容器をアルミホイルなどで遮光することが望ましい。なお、実験室的には図1に示したような反応装置を用いると便利である。Vitrideの代わりに、0.25モルの LiAlH_4 のTHF溶液を用いても同様にして(1)を合成できる。長期保存のためには、不活性気体中で冷蔵所が望ましい。

1.2. ジクロロビス(η -シクロペンタジエニル)ジルコニウム(IV)の合成 表題化合物は簡単に合成できるので参考までにその方法を述べる。

キシレン中で調製したNa-サンドをTHFでよく洗い、THF中で蒸留した η -シクロペンタジエンと反応させて $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ 溶液をつくる。この溶液を ZrCl_4 のベンゼン溶液に徐々に滴下し、室温で一夜かきまぜる。溶媒をロータリーエバポレーターで留去すると白色粉末が得られる。これをベンゼンから再結晶するか、または昇華すると白色結晶(mp 247~249°C)が得られる。化合物は安定であるので長期保存に適している。

2. オレフィンとのヒドロジルコニウム化反応

Wailes⁷⁾らはヒドリド(1)をはじめて合成し、いくつかのオレフィンやアセチレンとの反応について報告したが、その生成物の構造はあるものについては誤ってい

た。このヒドリド(1)は後に、Schwartz⁸⁾らによって多種多様のオレフィンと穏和な条件で反応してアルキルジルコニウム(IV)を生成し、安定に単離できることが見出された。その主なタイプを図示すると[1]式のようになる。

このヒドロジルコニウム化の反応は収率がよく、例外なく立体障害の少ない方にジルコニウムがくるようにシス付加する。(2a), (4)などの末端(α -)オレフィンに対しては、そのまま Zr-H が二重結合に付加するが、(2b), (2c), (6)などの内部オレフィンに対しては、一たん付加した Zr-H がすみやかに転移反応^{*1}- β -ヒドリド脱離とより立体障害の少ない方向へのジルコニウムの再付加を起こして末端にジルコニウムが移るのが特徴である。二級の炭素から末端まで動き、しかも全体として骨格は変化しない。しかし、三級または四級の炭素を通過して転移することはない。

種々のオレフィンとの室温での相対速度は

また、末端オレフィン $>$ 二置換オレフィン $>$ 三置換オレフィン。

四置換オレフィン、たとえばテトラメチルエチレンは室温~40°Cでは反応しない。(8)は反応するが、同条件で1-メチルシクロヘキセン、シクロオクテンとは反応しない。 α -オレフィン、たとえば1-オクテンは、シスあるいはトランス二置換オレフィン、たとえば2-オクテンの約70倍の速度で反応する。付加反応速度は、立体障害の大きさを反映しているといえる。

2.1. クロロビス(η -シクロペンタジエニル)-3,3-ジメチルブチルジルコニウム(IV)の合成

不活性気体中、ヒドリド(1)(0.683 g, 2.65 mmol)を10 mlのベンゼンに懸濁し、3,3-ジメチル-1-ブテン0.300 g(2.68 mmol)を室温で滴下し、一夜かきまぜると黄色の均一溶液が得られる。微量の不溶成分を口別して除いたのち、溶媒を減圧下で留去すると黄色の結晶が得られる。ヘキサンから再結晶できる(収率80%以上)。

3. アセチレンとのヒドロジルコニウム化反応

アセチレンとヒドリド(1)との反応もすみやかに進行

*1) 類似的転位反応はヒドロホウ素化反応(hydroboration)でも知られているが、160°Cでその速度は遅い⁹⁾。

して、立体特異的に高収率でアルケニルジルコニウム化合物¹⁰⁾が得られる。反応は、立体的に類似のオレフィンの70~100倍はよい。二置換アセチレンとの反応では、以下のような興味ある平衡反応を経て立体障害の少ないようにシス付加する。すなわち、(1)を $RC\equiv CR'$ (10)と反応させると、RとR'の種類によって(11A)と(11B)との混合物が得られる。もちろん、生成比は、立体障害の少ない(11A)の方がより多くできる。この混合比は反応時間を長くしても変化しないが、混合物に新たにヒドリド(1)を触媒量添加すると異性化が室温で起こり、ほぼ(11A)のみとなる。末端アセチレンの場合には第一段階で(11A)のみを生成する。

平衡反応は、おそらく次のような錯体を通して起こるものと思われる。この(1)の再添加後の立体選択性は、立体障害の大きなボラン⁴⁾たとえばジシアミルボラン、テキシルボラン、9-BBNを用いて到達する平衡混合物と同等あるいはそれ以上に高い。いずれの場合にも、アリル型転位をしたと思われる生成物は見い出されていない。また、内部オレフィン(2b)、(2c)、(6)などの場合に見られたような転位反応も進行しない^{*2)}。この平衡混合物の急激な変化のいくつかを表1で示す。

Table 1 Hydrozirconation of acetylenes (Eq. [2])

Acetylene (10)	Product ratio (11A): (11B)	
	Initially observed	After treatment with (1)
a, R=H; R'=n-C ₄ H ₉ -	>98:2	
b, R=CH ₃ ; R'=CH ₃ CH ₂ -	55:45	89:11
c, R=CH ₃ ; R'=CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	69:31	91:9
d, R=CH ₃ ; R'=(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -	55:45	>95:<5
e, R=CH ₃ ; R'=(CH ₃) ₂ CH-	84:16	>98:<2
f, R'=CH ₃ ; R'=(CH ₃) ₃ C-	>98:2	

3.1. クロロ-(E)-1,3-ジメチル-1-ブテニルビス(η-シクロペンタジエニル)ジルコニウム(IV)の合成

二段階のアルケニルジルコニウム化合物の調製法は次のようにして行なう。

*2) 三重結合の転移反応としては、3-アミノプロピルアミドカリウムを用いた“acetylene zipper”¹¹⁾の反応が知られている¹²⁾。

ヒドリド(1)(1.58 g, 6.13 mmol)を15 mlのベンゼンに懸濁させ、室温でイソプロピルメチルアセチレン(10e)(550 mg, 6.71 mmol)を滴下する。2時間かきまぜをつづけると赤色の均一溶液となる。溶媒を減圧で留去すると、赤色オイルが得られる。これを再びベンゼン(15 ml)に溶かし、数mgのヒドリド(1)を加え数時間室温でかきまぜた後、微量の不溶成分をろ別、溶媒を減圧下で留去すると、赤色の結晶(11eA)が得られる。ヘキサンから再結晶できる(収率は80%以上)。

4. 1,3-ジエンのヒドロジルコニウム化反応

1,3-ジエンは、ボラン⁴⁾やアルミニウム⁶⁾や遷移金属の水素化物¹³⁾と反応して、しばしば金属が二つ入ったり1,4-あるいは1,2-付加してアリル型錯体を与えたりするが、1モルのジルコニウムヒドリド(1)とは、立体障害の少ない方の二重結合と選択的に1,2-付加して、*r*, *δ*-不飽和アルキルジルコニウム化合物のみを高収率(80~90%)で与える¹³⁾。各種ジエンとの例を次にあげる。ただし、2,4-ジエンとの反応は複雑になってしまう。

5. 炭素-ジルコニウム結合の開裂反応

アルキルまたはアルケニルジルコニウム化合物は、希塩酸で処理すると0°Cですみやかに加水分解してアルカンまたは、オレフィンを与える。

求電子ハロゲン化剤(たとえば、Br₂, I₂, NBS, NCS, あるいはPhICl₂)はアルキルまたはアルケニルジルコニウムと0°C~室温で瞬時反応して、100%立体保持のまま対応するハロゲン化物を収率よく与える^{8,10)}。

アルケニルジルコニウムの場合にも異性化は起こらない^{*3)}。なお、3-置換- α , δ -不飽和アルキルジルコニウム錯体に限り、NBSによって分子内環化することがある¹³⁾。

C-Zr 結合の酸化¹⁵⁾には、酸素や種々の酸化剤(過酸化水素、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、*m*-クロロ過安息香酸など)を用いることができる。プロテックな酸化剤を用いるとアルコールが直接得られる。酸素との反応は、あまりはやくはないが(完結までに数時間を要する)、アルコキシドが生成し、それを加水分解することによってアルコールが収率よく得られる。この反応の立体化学については、次の項で述べる。

アルケニルジルコニウムを酸化・加水分解してケトンまたはアルデヒドを得る試みは、現在のところあまりうまくいっていない^{*4)}。

一酸化炭素は、20°C、1.5 atm といった温和な条件でアルキルまたはアルケニルジルコニウム化合物の C-Zr 結合に挿入反応し、アシルジルコニウム化合物を与えることが見い出され、それらは、収率よく単離された¹⁶⁾。

*3) ボランを用いるハロゲン化アルケニルの合成法はステップがやや多くなるが、シス体とトランス体をそれぞれ得ることが可能である^{4,14)}。
*4) アルケニルボランは、NaOH/H₂O₂で処理すると、ケトンが得られる⁹⁾。

CO に対する相対反応速度は、

シクロヘキシル > *n*-アルキル > アルケニル

このアシル化合物は、後の実験例にも述べるような簡単な後処理によってアルデヒド、カルボン酸、エステル、酸ハロゲン化物などにすることができるので、有機合成的にも有用である。カルボン酸およびエステルの収率は、ハロゲン化物を通った方がよい^{*5)}。

二酸化炭素との反応(50°C、6 atm)は起こらなかった²⁾。おそらく、CO₂の求電子性が強すぎ求核性がおちているためと思われる。

エチレンオキシドとの反応では、炭素鎖を二つ伸ばしたアルコールを得ることができる。なお、この反応は、銀(I)塩の存在で速度がはやくなる²⁾。

炭素-ジルコニウム結合を種々の求電子試剤で開裂した際、ジルコニウム部分は水と処理することによってクロロビス(η -シクロペンタジエニル)ジルコニウム(IV)オキシド、(Cp₂ZrCl)₂O、となり、有機層には抽出されてこない。このオキシドは、塩化水素により Cp₂ZrCl₂ になるので、大きなスケールで反応を行なったときには、ジルコニウムの回収ができる。

5.1. ヘプタナールの合成 2 mmol のクロロビス(η -シクロペンタジエニル)ヘキシルジルコニウム(IV)を 5 ml のベンゼンに溶解し、1.5 気圧の CO 存在下、

室温で数時間かきまぜると反応は完結する。室温で希塩酸を用いて加水分解するとヘプタナールがほぼ定量的に得られる。

6. 炭素-ジルコニウム結合開裂の立体化学

(1) によるオレフィンまたはアセチレンへのヒドロジ

*5) 一酸化炭素の挿入反応を通ると思われる反応は、ボランの化学でも知られている。ただし、アルデヒドを得るには、Li(*t*-BuO)₃AlH を用いる必要がある¹⁷⁾。臭化アシルを得る方法については報告がない。他の遷移金属錯体、Ti¹⁸⁾、Co¹⁹⁾、Fe²⁰⁾、Mn²¹⁾ 錯体の CO 挿入反応も知られている。

ルコニウム化反応は、シス付加である。これは、式〔7〕に示すような実験事実から証明された²²⁾。

臭素による C-Zr 結合の開裂は立体保持で反応が進行した⁶⁾。次のような遷移状態を通るものと考えられる。

NBS を用いても、またはヨウ素を用いるヨウ素化反応も立体保持であった。

H₂O₂ や *t*-BuOOH との反応ではアルコールが得られるが、それは立体保持のままであったので、同様な遷移状態を考えることができる。酸素を用いる酸化反応では 50% 保持、50% ラセミ化であったので〔9〕式のようなラジカル反応を含んでいるものと考えられる^{15),*7)}。

7. 金属交換反応とアート錯体を利用した反応

アルキルまたはアルケニルジルコニウム化合物は、これまで述べたように、C-X 結合をつくるのにきわめて有用な中間体であることがわかってきた。

ところが、直接アルキル化する目的で、化合物をヨウ化メチル、ジメチル硫酸、メチルフルオロスルホナート、あるいはトリエチルオキソニウムテトラフルオロボラートなどのアルキル化剤で反応を試みても、求電子的な開裂反応は起らなかった。多分、これらの試剤が Zr に配位しても C-Zr 結合を切るまでには十分な求電子性をもたないのか、あるいはメタルに十分配位できないほど強い求電子性をもつのであろう。

そこで、ボラン⁵⁾や有機アルミニウム^{5,28)29)}、銅³⁰⁾の化

*6) アルキルボラン類の NaOMe-Br₂ による開裂反応は、立体反転で進行する^{4,28)}。他に Li, Co, Si, Ge, Pb, Sn, Fe²⁴⁾ のアルキル基は、臭素により反転することが知られている。一方立体保持の臭素による開裂反応としては、RHgBr²⁵⁾, RMn(CO)₅²⁶⁾, RPdCl(L)₂²⁷⁾ などがある。

*7) ボランの H₂O₂ による酸化反応ではアルコールが立体保持で生成する⁴⁾。R₃BO⁻ を中間体に通ると考えられている。

学でよく知られているアート錯体 (“ate” complex) を利用する方法を試みた³¹⁾。すなわち、クロロアルケニル

ジルコニウムに 2 モルのアルキルリチウムを低温で加えた後、0°C に温度を上げると、形式的にはアルケニルリチウムが反応したと思われる生成物が得られた。アセチレン基をもつアルケニルジルコニウム化合物を調製して類似の反応を試みても、同様な反応が起きた。しかし、不飽和ケトンや MeI との反応は、必ずしも収率がよくなかった (約 10%)。

そこでさらにこれらの問題点を解決するために、アルキルまたはアルケニル基をジルコニウムから、炭素-炭素結合を形成する上でより活性な金属-金属交換 (transmetalation)³²⁾ することを考えた。それができれば、それから後は、従来の方法で有機合成反応を進めることができることになる³³⁾。

事実、水銀(II)、アルミニウム(III)³⁵⁾、亜鉛(II)、パラジウム(II)、銅(I)³⁶⁾ などで上に述べたアルキルまたはアルケニル基の金属交換が効率よく起こることがわかった。反応操作は、きわめて簡単で、一つの反応フラスコで行なうことができる。後に、いくつかの実験例をあげる。金属交換後の RAlCl₂ は、塩化アシルと容易に反応して、ケトンをはほぼ定量的に与えた。なおこの反応は、AlCl₃ なしでもアルキルジルコニウムでは反応が進行するが、きわめて速度がおそく、約 2 日以上で収率も定量的という訳にはいかないし、またアルケニルの

*8) 同様な金属交換反応としては、B→Hg, Hg→Pd³³⁾, Al→Cu³⁴⁾ などが知られている。

場合には、 AlCl_3 なしでは反応が全く起こらない。また $\text{RCu}^{37)}$ (R =アルケニル) は室温でほぼ定量的に二量化してジエンを与える³⁹⁾。 LiI 存在下での反応では、銅アート錯体³⁰⁾が生成し、 α, β -不飽和ケトンとは、マイケル型付加物を、ヨウ化メチルとはメチル化物を与える。いずれの反応も立体保持のまま進行する³¹⁰⁾。応用例のいくつかを図示する。

ニッケル塩 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ を用いるマイケル型付加反応は触媒的に進行することがわかったので、さらにこの方法は有効である³²⁾。

操作も簡単で収率がよいので、プロスタグランディンなどの合成反応にも応用できることを示唆している。また $\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ を用いる触媒反応によって、ハロベンゼンとのカップリングが進行することが、ごく最近 Negishi らによって報告されている⁴⁰⁾。

7.1. オレフィンのカップリング反応 (1E)-3,3-ジメチル-1-ブテニルジルコニウム (11g) (174 mg, 0.513 mmol) を THF 5 ml に溶かし、当量の塩化銅(I)

(57.3 mg, 0.578 mmol) を加えて室温でかきまぜると、直ちに溶液は暗緑色になり、器壁に銅鏡が析出し始める。2時間で反応は完結し、溶液は無色になる。常法によって反応混合物を処理すると、90%の収率で (3E, 5E)-2,2,7,7-テトラメチルオクタ-3,5-ジエンが得られる。

7.2. マイケル反応 (11g) とシクロペンテンオンを THF 中室温で触媒量の $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 存在下、2~3時間かきまぜ、加水分解した後エーテル抽出すると、ほぼ定量的に、3-[(1E)-3,3-ジメチルブテニル]シクロペンタ

*9) ボラン、アルミニウムを用いて 1,3-ジエンを合成する方法はいくつか報告がある。(E,E)³⁸⁾、(E,Z)^{38,39)}。

*10) 式(7)と同様な方法でアルキル基についても Zr から Al への金属交換は、立体保持で進行することがわかっている³⁵⁾。

ンを与える。

7.3. ケトンの合成 塩化メチレン 5 ml 中に 1.23 g の AlCl_3 (9.25 mmol) を懸濁して 0°C に冷やし、

クロロオクチルジルコニウム (2.91 g, 7.85 mmol) の CH_2Cl_2 溶液を加えると橙色になる。約 10 分間 0°C でかきまぜた後、-30°C で塩化アセチル (0.73 g, 9.25 mmol) を加えて1時間かきまぜ室温にもどして常法の処理を行なうと、98%の収率で2-デカノンが得られる。

8. 末端オレフィンの合成

内部オレフィンのヒドロジルコニウム化反応でジルコニウムは末端に転位することは先に述べた。このアルキ

ルジルコニウムを塩化トリフェニルメチルまたはトリフェニルメチルテトラフルオロボラートと CH_2Cl_2 またはベンゼン中で反応させるとオレフィンが収率よく得られる³⁾。従って、内部オレフィンを末端オレフィンに変換できたことになる。脱離の方向は、次の実験から、 β -ヒドリドのトランス脱離と思われる。

9. 置換基の還元反応

ジルコニウムヒドリド (1) は、いくつかの置換基を還元する能力をもつので、オレフィンやアセチレンのヒドロジルコニウム化反応と競争しうる。これが問題となる場合には、有機合成でごく一般に用いられている保護基

Table 2 Compatibility of functional groups with the hydrozirconation reagent (1)

Reactant	Product with (1)	Protecting group
$\text{ROH} \longrightarrow$	$\text{RO}(\text{Zr})$	$-\text{OSiMe}_3$
$\text{RC(O)H} \longrightarrow$	RCH_2OH^*
$\text{RC(O)R}' \longrightarrow$	$\text{RR}'\text{CHOH}^*$
$\text{RC(O)OH} \longrightarrow$	RCH_2OH^*
$\text{RC(O)OR}' \longrightarrow$	RCH_2OH^*	—
$\text{RCN} \longrightarrow$	R-CHO^*	—

* Upon hydrolysis.

を用いることによって解決できることが予備的にわかっている²⁾。すなわち、種々の官能基をもつオレフィン、アセチレンにもヒドロジルコニウム化反応が応用できるということである。なお、ヒドリド (1) はケトンと反応してアルコキシドを与え、ニトリルと反応してメチレンアミドを与える。いくつかの官能基とその保護基を表 2 にまとめた。

10. おわりに

クロロビス(η⁵-シクロペンタジエニル)ヒドリドジルコニウム(IV) (1) は、種々のオレフィン、アセチレンと、反応してヒドロジルコニウム化反応し、収率よくアルキルまたはアルケニルジルコニウム化合物を与える。その位置選択性も明らかにした。また、これらのアルキルまたはアルケニルジルコニウム化合物は、さまざまな試剤による C-Zr 結合の開裂反応により、官能基を導入することができる。アルキル基またはアルケニル基を Zr から他の適当な金属へ金属交換反応させると、炭素-炭素結合生成反応にヒドロジルコニウム化反応が利用できることを示した。さらにジルコニウム化合物の立体化学についても論じた。いままでの主な結果をまとめると図 2 のようになる。

Jeffrey Schwartz 教授の指導に感謝の意を表します。

(昭和52年5月16日受理)

文 献

- 1) P.C. Wailes, R.S.P. Coutts, H. Weigold, "Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium", Academic Press, New York (1974)
- 2) J. Schwartz, J.A. Labinger, *Angew. Chem Int. Ed. Engl.*, **15**, 333 (1976)
- 3) J. Schwartz, "New Applications of Organometallic Reagents in Organic Synthesis", ed. D. Seyferth, Elsevier, Amsterdam (1976), p. 461
- 4) H.C. Brown, "Organic Synthesis via Boranes", Wiley-Interscience, New York (1975); G.M.L. Cragg, "Organoboranes in Organic Synthesis", Marcel Dekker, New York (1973)
- 5) E. Negishi, "New Applications of Organometallic Reagents in Organic Synthesis", ed. D. Seyferth, Elsevier, Amsterdam (1976), p. 93
- 6) G. Bruno, "The Use of Aluminum Alkyls in Organic Synthesis", Ethyl Corporation, Barton Rouge (1970 and 1973); T. Mole and E.A. Jeffery, "Organoaluminum Compounds", Elsevier, Amsterdam (1972)
- 7) P.C. Wailes, H. Weigold, A.P. Bell, *J. Or-*

Fig. 2 Applications of hydrozirconation reagent (1) for organic synthesis

図2に見るように、従来よく用いられてきたボラン、有機アルミニウムよりもすぐれた点も多く、今後有機合成反応に多くとりいれられることが期待される^{*1)}。最後に、著者は、Princeton大学(1975~1976年)における

*11) シルコニウム化合物の毒性についてはあまり報告がないが、強くはないとするのが通説である⁴¹⁾。ただし、最近、医薬品（主に発汗・体臭防止用スプレー）として用いられる sodium zirconium lactate の禁止をめぐる議論がある。(C&EN, April 19, 1976, p. 12; May 31, 1976, p. 3)。

ganometal. Chem., **43**, C 32 (1972); **27**, 373 (1971)

- 8) D.W. Hart, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 8115 (1974)
- 9) H.C. Brown, G. Zwielfel, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 561 (1967)
- 10) D.W. Hart, T.F. Blackburn, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 679 (1975)
- 11) C.A. Brown, A. Yamashita, *J. Am. Chem.*

- Soc.*, **97**, 891 (1975)
- 12) C.K. Brown, W. Mowat, G. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 850
 - 13) C.A. Bertelo, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 262 (1976)
 - 14) H.C. Brown, T. Hamaoka, N. Ravindran, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6456 (1973); **95**, 5786 (1973)
 - 15) T.F. Blackburn, J.A. Labinger, J. Schwartz, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 304
 - 16) C.A. Bertelo, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 228 (1975)
 - 17) H.C. Brown, E.F. Knights, R.A. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2144 (1969)
 - 18) G. Fachinetti, Floriani, *J. Organometal. Chem.*, **71**, C 5 (1974)
 - 19) D.S. Breslow, R.F. Heck, *Chem. Ind. (London)*, **1960**, 467
 - 20) M. Green, D.J. Westlake, *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 367
 - 21) K. Noack, F. Calderazzo, *J. Organometal. Chem.*, **10**, 101 (1967)
 - 22) J.A. Labinger, D.W. Hart, W.E. Seibert III, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3851 (1975)
 - 23) H.C. Brown, C.F. Lane, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 521
 - 24) P.C. Bock, D.J. Boschetto, J.R. Rasmussen, J.P. Demers, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2814 (1974)
 - 25) F.R. Jensen, L.H. Gale, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 148 (1960)
 - 26) R.W. Johnson, R.G. Pearson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 986
 - 27) D.R. Coulson, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 200 (1969)
 - 28) G. Zweifel, R.B. Steele, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2754 (1967)
 - 29) E.J. Corey, R.H. Wollenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5581 (1974)
 - 30) G.H. Posner, *Org. Reactions*, **19**, 1 (1972); **22**, 253 (1975); H.O. House, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 59 (1976)
 - 31) M. Yoshifuji, J. Schwartz, unpublished results.
 - 32) M. Yoshifuji, J. Schwartz, 36th CSJ Meeting, 4E 25, Osaka (1977)
 - 33) R.C. Larock, *J. Org. Chem.*, **41**, 2241 (1976)
 - 34) G. Zweifel, R.L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6678 (1970)
 - 35) D.B. Carr, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 638 (1977)
 - 36) M. Yoshifuji, M.L. Loots, J. Schwartz, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 1303
 - 37) G.M. Whitesides, P.C. Casey, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4541 (1966)
 - 38) G. Zweifel, N.L. Polston, C.C. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6243 (1968)
 - 39) E. Negishi, T. Yoshida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 606
 - 40) E. Negishi, D.E. Van Horn, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3168 (1977)
 - 41) N.I. Sax, "Dangerous Properties of Industrial Materials", 3rd Ed., Van Nostrand Reinhold, New York (1968)

会員名簿頒布します

会員名簿が昭和 51 年末に完成しており若干残部がありますので、ご希望の方は下記によりお申し込み下さい。

頒 価	本会会員	1,500 円/冊 (送料共)
	会 員 外	3,500 円/冊 (")

◎ご希望冊数に代金を添え (現金書留) でお申込み下さい。

申込先 106 東京都港区麻布台 2-2-12 三貴ビル内

有機合成化学協会 会員名簿係