オレフィンの接触ハイドロアルミネーション を経由する合成反応

佐 藤 史 衛*

Organic Syntheses via Hydroalumination of Olefins Catalyzed by Titanium or Zirconium Compounds.

Fumie SATO*

The recently developed hydroalumination reaction of olefins catalyzed by titanium or zirconium compounds makes many organoaluminum compounds readily available and investigation up to now revealed that this new hydroalumination reaction is useful in syntheses starting from olefins.

The present article reviews organic synthesis via hydroalumination which includes introduction of functional groups to the terminal carbon and lengthening the carbon chain of olefins.

1. はじめに

石油化学により多くの種類のオレフィン類が容易に得られ、そのうえ、それらオレフィン類のオリゴメリゼーションやテロメリゼーションによってさらに多種多様のオレフィン類の合成が可能になっている現在、これらオレフィン類をファインケミストリー原料として利用する方法を開拓することはきわめて重要な課題である。

そのひとつの有力なアプローチとして金属水素化物のオレフィンの付加反応（ハイドロメタレーション）によって得られる有機金属化合物を有機合成に利用する方法がある。

1949年 Ziegler によって見いだされた、式(1, 2)で示されるアルミニウム水素化物のオレフィンへの付加反応（ハイドロアルミネーション反応、HA反応と略称）はオレフィンから直接アルキルアルミニウム化合物を合成することを可能にただでなく、Ziegler 触媒の発見にまで続く有機アルミニウムの新しい化学の始まりとなった重要な発見であった¹⁾。しかし1956年 Brown によって見いだされたハイドロボレーション反応²⁾(式(3), HB 反応と省略)がオレフィン類を出発原料とする実験

室的合成手段として大きく発展したのと比較すると³⁾、式(1, 2)の反応はかなり厳しい反応条件を必要とするため、ほとんど有機合成の手段としては用いられてこなかった。

HA 反応

HB 反応

最近著者らはチタンあるいはジルコニウム化合物を触媒とすると、式(1, 2)の反応が室温ですみやかに進行することを見出した⁴⁻⁶⁾、この発見により HA 反応が HB 反応と同様、実験室的合成手段として利用できるようになった。

この接触 HA 反応に関しては、すでに触媒の面から解説したので^{7, 8)}、本稿では HA 反応の有機合成への応用について HB 法と比較しつつまとめてみたい。

なおオレフィン類の HA に比較して温和な条件下、位置および立体選択性高く進行するアセチレン類の *i*-Bu₂AlH を用いる HA 反応はすでに実験室的合成反応として高い評価を得ている。それに関しては総説を参照されたい^{9, 10)}。

2. 接触 HA 反応の特徴

接触 HA 反応が見いだされるまでの経緯および反応機

* 東京工業大学工学部化学工学科 ()

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

Table 1 Scope of the Hydroalumination reaction.

Olefin	Solvent	Catalyst	Aluminum hydride
1-Olefin	Ether	Cp_2TiCl_2	LiAlH_4
	THF Diglyme	TiCl_4 , ZrCl_4 , Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2 $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$	LiAlH_4 , AlH_3 , AlH_2Cl , AlHCl_2
		Cp_2TiCl_2	$\text{LiAlH}_n(\text{OR})_{4-n}$ ($n=1\sim3$)
Internal olefin	Diglyme	TiCl_4	LiAlH_4
Allyl alcohol Allyl ether	THF	ZrCl_4 , Cp_2ZrCl_2	LiAlH_4

構についてはすでに解説した^{7,8)}、ここでは有機合成手段として利用するのに必要な知っておいてもらいたい HA 反応の特徴について簡単に述べる。

2.1. 反応の方法 反応はオレフィンとアルミニウム水素化物のエーテル系溶液へ触媒量のチタンあるいはジルコニウム化合物を加えることにより室温で容易に進行する。

ただし、反応の成否はオレフィン、触媒、溶媒そしてアルミニウム水素化物の組合わせに依存していて、表 1 に示す組合わせで行うとよい結果が得られる。

試薬の加える順序も注意する必要がある。著者らと同時に Cp_2TiCl_2 がオレフィンと LiAlH_4 の付加反応の触媒となることを見出した大辻らは、初めに Cp_2TiCl_2 と LiAlH_4 を反応させ触媒活性種を作り、その後オレフィンを加え LiAlH_4 と反応させるといった方法をとったため、反応は 1 当量ないしは 2 当量のオレフィンが挿入した段階で停止してしまい、残っているオレフィンは異性化してしまうこと、さらに適用できるオレフィンも 2-位に置換基をもたない 1-オレフィンに限られるという結果を得ている^{11,12)} (式 4)。

このように試薬の加える順序、いいかえれば触媒の熟成の仕方、により異なった結果が得られたことは興味深い。しかし HA 反応を有機合成に応用する場合、大辻らの系は、単に適用できるオレフィンの種類に限られるだけでなく、残存しているハイドライドが次段階の反応を複雑化させること、およびアルミニウム水素化物あたりの有効度が低いという欠点をもつ。

生成するアルキルアルミニウム化合物は使用するアルミニウム水素化物の種類により、3 配位のアルキルアラン 1 あるいは 4 配位のアルキルアルミナート 2 になる。アランとアルミナートの反応性は異なるので合成の目的に応じてアルミニウム水素化物を選択する必要がある。

alkylalane

alkylaluminate

市販品として容易に入手できること、またテトラアルキルアルミナートは塩化アルミニウムを作用させて容易にトリアルキルアルミニウムに変換できること (式 5) などを考えると、実験室的合成の目的にはアルミニウム水素化物として LiAlH_4 を用いると都合がよいと思われる。

2.2. 反応の位置選択性 HA 反応は表 1 に示したように条件さえ選べば、かなり幅広いオレフィンに適用できる。付加の位置選択性についてであるが、末端炭素に Al が付加した生成物が 1-オレフィンではほぼ 100%，内部オレフィンでも約 85% の選択性で得られる。この反応位置選択性高く末端炭素に Al が付加することが HA 反応の大きな特色であり、後述するように HA を経由して得られるハライドやアルコールは反マルコニコフ付加した生成物となる。

HA の速度はオレフィンの構造に大きく依存していて、オレフィンの種類により速度の大きさは次の順序となる。

この性質を利用して非共役ポリエンの立体障害の小さ

い2重結合のみ選択的にHAさせることができる。HBでもポリエンに対して選択的反応を行うことが可能であるが、このような目的のためにはジボランでなく、ジシamilボランや9-BBNのような特別の試薬を用いなくてはならない^{2,3)}。その点LiAlH₄を用いて容易にポリエンの選択的HAができ、テトラアルケニルアルミニウム化合物が得られることの合成的意義は大きいといえよう。

共役ジエンの反応もモノヒドロアルミネーションが優先し、アリル位にAlが付加した生成物が得られる⁷⁾。しかし共役ジエンのHAを経由する合成反応はまだ未開拓で、今後の研究課題として残されている。

代表的オレフィンを例にとって以上の結果を式6に示した。

2.3. 触媒の不溶化¹³⁾ 接触HA反応で生成するアルキルアルミニウムを触媒と分離することは難しい。HAを有機合成の手段として用いる立場からすると、触媒を分離することなく、そのまま次段階の反応を行うほうが手数がかからず好ましいともいえる。しかし次段階の反応において、チタンあるいはジルコニウム化合物が残存していると都合な場合も考えられる。そのようなとき、シリカあるいはポリスチレンに担持させ不溶化した

チタン触媒3, 4, 5を用いてHAを行うと容易に触媒をろ別することができ、さらに触媒の再使用も可能となる。

そのうえ、これら不溶化した触媒を用いるとHA反応の選択性が均一系触媒を用いた場合と異なり、以下述べるような合成上有意義な応用が期待される結果が得られることがある。

α, ω -ジエンとLiAlH₄をモル比4:1で均一系触媒を用いて反応させるとモノ-およびジ-ヒドロアルミネー

ション生成物が約 2.7 : 1 のモル比で得られる。同じ反応を 4 あるいは 5 を用いて行くと、その比は約 6 : 1 になりモノハイドロアルミネーションが優先する(式7)。この原因としては原料のジエンにくらべて立体障害の大きいモノハイドロアルミネーション生成物が担体中の活性点までより拡散しにくいと考えられる。

3. HA を経由する合成反応

以上述べてきたようにオレフィンよりアルキルアルミニウムを容易に合成できるようになったが、有機アルミニウムが有機合成に役立たなければ HA 反応の価値は少ない。その点、すでに有機アルミニウムは有機リチウム、

マグネシウムあるいはホウ素化合物と同様に各種試薬といろいろな反応を行うことが知られている^{1, 14, 15)}。それゆえ、HA 反応をこれら既知の反応性と組み合わせることによって有効な合成手段とすることができる。また有機アルミニウム化合物の新しい反応性を開拓し、より一層 HA 反応を有効な合成手段とする努力もなされている。ここではこれの結果をまとめる。

なお特別言及しない限り、反応はアルミニウム水素化物として LiAlH₄、溶媒として THF そして TiCl₄ を触媒として行っている。

3.1. オレフィンの水添 有機アルミニウム化合物は容易に加水分解される。それゆえ、オレフィンの HA 後加水分解してアルカンに定量的に変換できる⁴⁾。この方法は触媒を用いずにオレフィンを水添させる簡便な実験室的方法になる。

特に興味深いのはジエン類の立体障害の小さい 2 重結合のみを選択的に還元できることである⁵⁾(表 2)。辻らはこの方法を用いてブタジエンと酢酸のテロメリゼーションによって得られる 1,7-オクタジエン-3-オール 6 の C₇-オレフィンのみを式 8 に示したようにして選択的に還元し、マツタケオール 7 に導びいている¹⁶⁾。

Table 2

Olefin	Work-up	Product (yield, %) ^{a)}
H ₂ O	(94) (1) (4)
	CuCl ₂	(70)
	NBS	(70)
H ₂ O	(90) (7) (3)
	NBS	(71)
	CuBr ₂	(71)
H ₂ O	(97)
	NCS	(76)
	NBS	(79)
	I ₂	(63)

a) GLC yield, based on olefin

HB を経由してオレフィンを実アルカンにするには、有機ボランは水や鉱酸に安定であるがカルボン酸と反応してプロトンリシスされることを利用して行われる¹⁷⁾。

3.2. アルキルハライドの合成 HA 後既知の反応性を利用することによりオレフィンの末端炭素にハロゲンを導入することが容易にできる。オレフィンの HA 後 Br_2 あるいは I_2 を作用させると 1 級アルキルハライドが収率よく得られる⁴⁾。 Cl_2 との反応でアルキルクロライドを得るには、副反応をさけるため、反応後 THF を除去し、ヘキサン-ピリジン混合溶媒にかえて反応を行う必要がある。非共役ジエンのモノヒドロアルミネーション後アルケニルハライドを得るには、 I_2 , NBS, NCS を作用させて行われる⁵⁾ (表 2)。

表 2 以外にたとえば式 (9, 10) のような反応も容易に行える。

辻らはブタジエンとニトロエタンのテロマー 8 より天然物 recifeiolid 9 を合成する際の工程にこの反応をとり入れている (式 11)¹⁹⁾。

LiAlR_4 とハロゲン化第二銅の反応によってもアルキルハライドが得られる²⁰⁾。この反応は NBS や NCS より安価で入手容易なハロゲン化第二銅を用いて、非共役ジエンよりアルケニルハライドを合成できる利点がある (表 2)。

反応は LiAlR_4 と CuX_2 との反応で、直接の電子移動あるいはアルキル銅中間体を経てアルキルラジカルが生成し、ついでアルキルラジカルと CuX_2 との間で配位子移動が起こっていると考えられる (式 12)。

アルキルアルミニウムのハロゲノリシスが中性条件下で進行するのに対し、 BR_3 のハロゲノリシスは強アルカリ条件下で行う必要がある²¹⁾、しかも I_2 との反応では、 BR_3 の 2 つのアルキル基しか反応に関与しない (式 13)。

BR_3 と CuX_2 の反応によるアルキルハライドの合成も報告されている^{22, 23)}。

3.3. アルコールの合成 AlR_3 を空気酸化した後加水分解して 1 級アルコールを得る方法は工業的アルコール合成法 (Alfol 法) として知られている。この反応と接触 HA 反応を組み合わせると実験室的アルコール合成法となる⁶⁾。

酸化はアルミナート (LiAlR_4) よりアラン (AlR_3) を経由して行ったほうが完全に進む。それゆえ反応は AlH_3 を用いる HA により、あるいはアート錯体を得た後、塩化アルミニウムを作用させて、トリアルキルアルミニウムを合成してから行う (式 14)。

HB 後アルカリ性 H_2O_2 で酸化してオレフィンをアルコールに導く方法が広く用いられているが³⁾、本反応も実験室的アルコール合成法として充分利用できるであろう。

3.4. アセテートの合成 オレフィンのHA後 Pb(OAc)₄ を作用させると一級アルキルアセテートが得られることが見い出された²⁴⁾。反応は LiAlR₄ を合成して行うより、LiAlH₄ と2当量のオレフィンの反応で LiAlR₂H₂ を合成して行ったほうが、オレフィン基準でのアセテートの収率は高い(式15)。これは LiAlR₄ の2つのアルキル基しか反応に関与しないからだと考えられる。結果を表3に示す。

BR₃ と Pb(OAc)₄ の反応でアルキルアセテートが得られる²⁵⁾。しかし2級のアセテートがかなり副生し、オレフィン基準での収率もあまり高くない。HBを経由する一級アセテート合成法としては、Larockによる、HB後 Hg(OAc)₂ 続けて I₂ を反応させる方法²⁶⁾が最も良い方法だと思われる(式16)。

3.5. カップリング BR₃ と AgNO₃ の反応でカップリング物が得られる²⁷⁾、反応はアルキル銀を経て進行していると考えられている。

大辻らはオレフィンのHA後 Cu(OAc)₂ を作用させるとカップリング反応が進行することを見出した²⁸⁾。

Table 3 Anti-Markownikoff Esterification of Olefins.

Olefin	Product	Isolated yield (GLC) (%)
1-Hexene	Hexyl acetate	58
1-Octene	Octyl acetate	51
4-Vinyl-1-cyclohexene	2-(3-Cyclohexenyl) ethyl acetate	64
2-Methyl-1,5-hexadiene	5-Methyl-5-hexenyl acetate	(65)
1,4-Hexadiene	4-Hexenyl acetate	(71)
1,5-Hexadiene	1,6-Diacetoxyhexane	59
1,7-Octadiene	1,8-Diacetoxyoctane	60

しかし LiAlRH₃ を経由して反応させているため、カップリング物(R-R)の収率はオレフィン基準で43~52%にとどまり、さらに反応に用いる Cu(OAc)₂ の量もオレフィンの2倍量を必要とした。

著者らは LiAlR₄ を経由して反応を行うと、オレフィンと当量の Cu(OAc)₂ を用いて表4に示すように高収率でカップリング物が得られることを明らかにした²⁹⁾。2種類のオレフィンのカップリングでは入手し易いオレフィンを過剰に用いることによりクロスカップリング生成物の収率をあげることができる。

HBを経由するカップリング反応と比較すると、本反応では、(イ) AgNO₃ に比し安価な Cu(OAc)₂ を用いることができる。(ロ) HB法では副生する1-オレフ

Table 4 Yields and products of the coupling reaction.

Entry	Olefin	Product	Yield (isolated) (%)
1			84 (70)
2			93 73
3			69
4			72
5			92 (70)
6			(64) ^{a)}

a) After hydrolysis of ketal with dil. H₂SO₄.

インの β 位でカップリングした生成物は副生しない。(ハ) HB を經由して行うことは困難であると考えられる。表4 entry 3, 4, 5 で示されるようなカップリング反応が容易にできる, 等の利点がある。

しかし官能基を有するオレフィン類のカップリングにはHB法のほうが適している場合が多いと考えられ, オレフィンの種類によりHAとHBを使いわけることが望まれる。

上記カップリング反応を一酸化炭素雰囲気下で行うとケトン(RCOR)が30~47%の収率で得られる²⁹⁾。有機銅(I)化合物へCOが挿入してケトンが得られることが知られており³⁰⁾, カップリング反応の中間体とし有機銅が生成していることが強く示唆される。しかし有機銅の生成機構や価数などの説明はなされていない。

3.6. 共役付加 有機銅化合物の α, β -不飽和カルボニル化合物への共役付加反応はよく知られている。3.5. で述べたようにLiAlR₄とCu(OAc)₂の反応で中間体として有機銅化合物の存在が考えられたので, LiAlR₄と α, β -不飽和カルボニル化合物との反応をCu(OAc)₂存在下を行った。その結果期待されたように共役付加生成物を得ることができた³¹⁾(表5)。反応はLiAlR₄よりLiAlR₂H₂を合成して行ったほうがオレフィン基準での収率は良かった。この理由は有機銅の生成機構と関連しているものと思われ今後の説明が待たれる(式17)。

BR₃と α, β -不飽和ケトンおよびアルデヒドの共役付加反応はラジカル機構で起ることが知られている^{32, 33)}。実験操作はHAを経由する方法に比べ簡単容易である。しかしBR₃の1個のアルキル基のみしか反応に関与しないのでオレフィン基準での収率は低い。

3.7. カルボニル化合物への1,2-付加 有機リチウムやマグネシウム化合物のケトンやアルデヒドへの1,2-付加反応は応用範囲の広い合成手段となっている。アルキルアルミニウム化合物も同様の反応をすることが知られているが, これまで種々のアルキルアルミニウム化合物を簡単に合成することが困難であったこともあり, 主に反応機構の興味から研究はなされてきた³⁴⁾。この反応をHA反応と組み合わせると合成的にも有用になる³⁵⁾。

反応はエーテル中Cp₂TiCl₂を触媒としてLiAlH₄とオレフィンを反応させた後, 低温でケトンあるいはアルデヒドを滴下して行われる(式18)。

Table 5 Products of the Reaction of LiAlR₂H₂ with Acrolein or Methyl Vinyl Ketone.

Olefin	Product	Yield (isold) (%)
1-Pentene	Octanal 2-Nonanone	57 64
1-Hexene	Nonanal 2-Decanone	57 (45) 67 (54)
1,4-Hexadiene	7-Nonenal 8-Decen-2-one	63 (54) 65 (58)
2-Methyl-1,5-hexadiene	8-Methyl-8-nonal 9-Methyl-9-decen-2-one	51 61
4-Vinyl-1-cyclohexene	5-(3-Cyclohexenyl)pentanal 6-(3-Cyclohexenyl)hexan-2-one	62 71
1,7-Octadiene	2,15-Hexadecanedione	(56)

LiAlR₄のアルキル基のうち1個のみしか利用されない反応ではあるが, オレフィンから直接対応するアルコールが得られる便利な方法である。なお, アルキルボランはカルボニル基へ1,2付加しない。

3.8. アリルハライド, プロパルギルハライド, およびアレニルハライドとのカップリング LiAlR₄と種々のアリルハライドとのカップリング反応が銅塩を触媒とすると容易に起ることが見いだされた³⁶⁾。反応は位置選択性高くアリルハライドの γ -位で反応する。また, 特に合成的に興味深いのはアリル位のハロゲン以外のハロゲンは反応に関与しないで残ることである(表6)。

アリルハライドとの反応で位置選択性高く γ -位で反応したことから, プロパルギルハライドとの反応でアレンが得られることが期待された。実際99%以上の選択性でアレンを合成することができた³⁷⁾。しかし, この反応ではLiAlR₄の2個のアルキル基しか利用されないようである。

さらに, アレニルブロマイドとも銅塩存在下容易に反応して, 1-アルキンをはほぼ100%の選択性で与えた³⁸⁾。

これらの反応はオレフィンの炭素鎖を3個伸長した。オレフィン, アレン, アセチレンを選択的に合成する簡

Table 6 Coupling Products of Reactions of the Corresponding LiAlR_4 with Allylic Chlorides.

Olefin	Allylic chloride	Product	Yield (isol'd) (%)
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$			70
$\text{CH}_3\text{CH}_2=\text{CH}_2$			65
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CH}_2$			80 (76)
	47
	66 (54)
	57
	68
	66 (61)

便な方法となろう (式 19)。

なお、これらの反応はいずれも有機銅化合物が中間体として予想されているが、その解明は行っていない。

HB を経由する同様の反応に関しては鈴木らの研究がある³⁹⁾、反応は銅ボラートにしてから行っている。この場合 BR_3 の 1 個のアルキル基しか利用されない (式 20)。

3.9. 酸無水物および酸クロライドとのカップリング
 LiAlR_4 と酸無水物あるいは酸クロライドのカップリングが銅塩を触媒とすると容易に進行することが見出された⁴⁰⁾。

たとえば、1-ヘキサンの HA 後、無水プロピオン酸について触媒量の CuCl を加えると、室温ですみやかに反応して、3-ノナノンが 65% 収率 (1-ヘキセン基準) で

得られた (式 21)。

反応系に銅塩と当量の遊離基捕獲剤を加えると反応が停止することから、反応はラジカル機構で進んでいると考えられる。

AlRCl_2 と酸クロライドの反応によるケトン合成法が、Adkins らによって報告されている⁴¹⁾。HA によって AlRCl_2 を合成して上記反応を行ってもケトンが得られる⁴²⁾。しかし、エーテルの配位していない AlRCl_2 を用いないと反応は進行しないので、反応は HA により LiAlR_4 を合成した後、減圧下加熱してエーテルあるいは THF を除き、つづいてベンゼンや塩化エチレン中 AlCl_3 を作用させ、エーテルの配位していない AlRCl_2 を合成して行わなくてはならない。

アルキルボラートと酸クロライドとの反応でもケトンが得られるが、ボラートのアルキル基の 1 個しか利用されない反応である^{43, 44)}。

3.10. 有機金属化合物の合成 アルキルアルミニウム基を種々の金属へトランスメタル化させることができる。それゆえ、HA を利用すると容易に種々の有機金属化合物が合成できると思われる。

ホウ素へのトランスメタル化によるトリアルケニルボランの合成は次のようにして行われる⁴⁵⁾。非共役ジェンのモノヒドロアルミネーション後、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を作用させて、たとえば式(22)で示されるようなトリアルケニルボランが高収率で合成された。

HB では合成できないトリアルケニルボランが容易に得られることの合成的意義は大きい。

ホウ素以外の金属へのトランスメタル化、および、そのようにして得られる有機金属化合物の特性を生かした合成反応の展開が期待される。

4. 他のヒドロメタレーション反応

以上、オレフィン類の接触HAに関してHBと比較しつつ述べてきた。ここでは、適用範囲が広く有用な合成手段となっている他のオレフィン類のヒドロメタレーション反応について簡単にではあるが紹介したい。そのような反応としてはSchwarzらによるヒドロジルコネーション、および、熊田—玉尾らによるヒドロシリレーションを経由する合成反応が挙げられよう。

ヒドロジルコネーションは $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ を試薬とする反応で、非常に位置選択性の高い反応である。また、他のヒドロメタレーション反応と異なり、1,3-ジエンとの反応では式(23)に示すように1,2-付加して γ, δ -不飽和アルキルジルコニウム化合物を与えるなどの特色をもち合成的応用が充分期待される⁴⁶⁾。

しかし、 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ は BH_3 や LiAlH_4 に比し入手が困難であり、また分子量もかなり大きい(M.W. 257.7)。さらにこの試薬のヒドライド源としてアルミニウム水素化合物を用いている(式24)ことなどを考えると、接触HA反応で達成されるような反応については、ヒドロジルコネーションを経由して行うメリットはないと考えられる。

ヒドロシリレーションはよく知られた反応であるが、アルキルケイ素化合物の反応性が低いため、これまで有機合成手段としては、ほとんど用いられなかった。

熊田、玉尾らは最近 HSiCl_3 を用いてのヒドロシリレーション後、KFを作用させてペンタフルオロシリケートに変えると反応性が高くなることを見出し、オレフィン類のヒドロシリレーションも有機合成手段として用いることができることを明らかにした⁴⁷⁾(式25)。ケイ素化合物はホウ素、アルミニウム、ジルコニウム化合物に比べ酸素や水に安定であり、次段階の反応を空気中で行えるという特色をもっている。

以上の4つのヒドロメタレーション反応はそれぞれ特色があり、オレフィンの種類や合成目的に応じて使いわけていくことが望まれよう。

5. おわりに

標題テーマに関して、私達の研究室でおこなった仕事を中心にして紹介させていただいた。これらの研究は、1976年偶然にオレフィン類の接触HAを見い出したことに端を発している。このHAの系はオレフィン—チタン化合物—アルミニウム化合物という典型的なZiegler触媒の系であり、そのような系であるにもかかわらずオレフィンの重合が起らずHAが優先して起ったことは幸運であったといえよう。と同時にすでに相当多くの研究がなされてきたような系でも見方を変えれば、まだまだ興味深い現象が見い出せるという感をもつ。

この小文により、HA反応が有機合成面で活用されることの一助となれば幸甚である。また著者の浅学のゆえに誤り、誤解等もあると思われるがご批判、ご教示いただければ幸いである。

(昭和54年9月5日受理)

文 献

- 1) K. Ziegler, "Organometallic Chemistry" (H. Zeiss ed.) Reinhold, New York, p 194, 1960
- 2) H.C. Brown, B.C. Subba Rao, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5694 (1956) また Brown 自身の総説、著書としては、たとえば H.C. Brown, "Organic Syntheses via Boranes" John Wiley & Sons, New York, 1975
- 3) H.Bを経由する合成に関する総説、著書は多いが、

- たとえば, 鈴木 章 “有機金属化合物を用いる合成反応” (上) p 1, 1974, (丸善)
- 4) F. Sato, S. Sato, M. Sato, M. Sato, *J. Organomet. Chem.*, **122**, C 25 (1976)
 - 5) F. Sato, S. Sato, M. Sato, *J. Organomet. Chem.*, **131**, C 26 (1977)
 - 6) F. Sato, S. Sato, H. Kodama, *J. Organomet. Chem.*, **142**, 71 (1977)
 - 7) F. Sato, *Fundamental Reserch in Homogeneous Catalysis* (Y. Ishii and M. Tsutsui eds.) vol 2, Plenum Press, New York, p 81, 1978)
 - 8) 佐藤史衛, 触媒, **21**, 363 (1979)
 - 9) E. Negishi, “*New Application of Organometallic Reagents in Organic Synthesis*” (D. Seyferth ed), Elsevier, Amsterdam, p 93, 1976
 - 10) 内本喜一郎, 化学, **32**, 728 (1977)
 - 11) K. Isagawa, K. Tatsumi, Y. Otsuji, *Chem. Lett.*, **1976**, 1145
 - 12) K. Isagawa, K. Tatsumi, Y. Otsuji, *Chem. Lett.*, **1977**, 1117
 - 13) F. Sato, H. Ishikawa, Y. Takahashi, M. Miura, M. Sato, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 3745
 - 14) A.N. Nesmeyanov, R.A. Sokolic, “*The Organic Compounds of Borane, Aluminum, Gallium, Indium and Thallium*” North-Holland, Amsterdam, p 437, 1967
 - 15) H. Reinheckel, K. Haage, D. Jahnke, *Organometal. Chem. Rev. A*, **4**, 47 (1969)
 - 16) J. Tsuji, T. Mandai, *Chem. Lett.*, **1977**, 975
 - 17) H.C. Brown, K. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4108 (1959)
 - 18) 佐藤史衛, 戸室康二, 石川弘明, 佐藤正雄, 日化第40回秋季年会, 1H 16, *Chem. Lett.*, **1980**, 99
 - 19) I. Tsuji, T. Yamakawa, T. Mandai, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 565, T. Takahashi, S. Hashiguchi, K. Kasuga, J. Tsuji, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7424 (1978)
 - 20) F. Sato, Y. Mori, M. Sato, *Chem. Lett.*, **1978**, 833
 - 21) H.C. Brown, C.F. Lane, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6660 (1970)
 - 22) C.F. Lane, *J. Organomet. Chem.*, **31**, 421 (1971)
 - 23) A. Arase, Y. Masuda, A. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 2511 (1974)
 - 24) F. Sato, Y. Mori, M. Sato, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 1405
 - 25) Y. Masuda, A. Arase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 901 (1978)
 - 26) R.C. Larock, *J. Org. Chem.*, **39**, 834 (1974)
 - 27) H.C. Brown, C.H. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1002 (1961)
 - 28) K. Isagawa, M. Ohige, K. Tatsumi, Y. Otsuji, *Chem. Lett.*, **1978**, 1155
 - 29) F. Sato, Y. Mori, M. Sato, *Chem. Lett.*, **1978**, 1337
 - 30) J. Schwartz, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 2803
 - 31) F. Sato, T. Oikawa, M. Sato, *Chem. Lett.*, **1979**, 167
 - 32) A. Suzuki, A. Arase, H. Matsumoto, M. Itoh, H.C. Brown, M.M. Rogic, M.W. Rathke, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5709 (1967)
 - 33) H.C. Brown, M.M. Rogic, M.W. Rathke, and G.W. Kabalaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5709 (1967)
 - 34) E.C. Ashby, J.T. Laemmle, *Chem. Rev.*, **75**, 521 (1975)
 - 35) 佐藤史衛, 内田 博, 森 悦邦, 佐藤正雄, 日化第40回秋季年会, 1H 17
 - 36) F. Sato, H. Kodama, M. Sato, *J. Organomet. Chem.*, **157**, C 30 (1978)
 - 37) F. Sato, K. Oguro, M. Sato, *Chem. Lett.*, **1978**, 805
 - 38) F. Sato, H. Kodama, M. Sato, *Chem. Lett.*, **1978**, 789
 - 39) N. Miyaura, M. Itoh, A. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 2199 (1977)
 - 40) F. Sato, H. Kodama, Y. Tomuro, M. Sato, *Chem. Lett.*, **1979**, 623
 - 41) H. Adkins, C. Scenley, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2854 (1951)
 - 42) 佐藤史衛, 神保宗正, 佐藤正雄, 日化第40回秋季年会, 1H 14
 - 43) E. Negishi, K.W. Chiu, T. Yoshida, *J. Org. Chem.*, **40**, 1676 (1975)
 - 44) N. Miyaura, N. Sasaki, M. Itoh, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 173
 - 45) F. Sato, S. Haga, M. Sato, *Chem. Lett.*, **1978**, 999
 - 46) J. Schwartz, “*New Applications of Organometallic Reagents in Organic Synthesis*”, (D. Seyferth, ed.), Elsevier, Amsterdam, p 461, 1976
 - 47) K. Tamao, T. Kakui, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2268 (1978), J. Yoshida, K. Tamao, M. Takahashi, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 2161, およびその引用文献