金属錯体を用いるアセチレン誘導体の合成

藺 頭 健 吉*・高 橋 成 年*

Synthesis of Acetylene Derivatives Using Organometallic Complexes.

Kenkichi SONOGASHIRA* and Shigetoshi TAKAHASHI*

Acetylenic compounds are valuable intermediates in organic syntheses. Application of organometallic complexes as a reagent or catalyst has developed extensively a variety of new methods of formation and introduction of an acetylenic group into organic structures.

In this article, synthetic methods of acetylene derivatives using organometallic complexes are reviewed according to the following classification based on the type of reactions: 1) substitution reaction 2) addition reaction 3) elimination reaction 4) metathesis and reaction of carbyne metal complexes and 5) use of protecting groups.

1. はじめに

有機金属錯体を試薬あるいは触媒として用いる有機合成反応の分野は、ますます盛んになりつつある。一方、アセチレン誘導体は反応性に富み、有機合成反応の重要な出発物質として広く用いられている。たとえば、ステロイド、カロチノイド、テルペン類、糖類などの天然物の合成でも、まず反応性の高いアセチレン官能基を導入し、次いで、選択的な水素化、水和、エポキシ化、アルキル化などのステップを経て目的物を得ている。ところで、アセチレン誘導体そのものの合成法は、その反応型式から次のように分類される。

現在までのところ、アセチレン合成への金属錯体の利用は、i, ii の分野が主で、iii, iv の分野は実用面ではそれほど多くない。本稿ではアセチレン誘導体合成への金属錯体の利用の現状と可能性を遷移金属錯体に重点をおいて解説することにする。

2. 置換反応

2.1. アセチリド錯体と有機ハロゲン化物との反応

式(1)のようなアルカリ金属アセチリドやMgのアセチリド誘導体(グリニャール試薬)と有機ハロゲン化物とのクロスカップリング反応は古くから広く用いられているアセチレン合成の基本反応であり、総説も多い¹⁾。この反応の適用範囲はR²がアルキル、アセチレンなどのように活性な場合に限られ、アリール、ビニル基のような比較的活性の低いSP²混成炭素の場合には利用できない。このような系には以下に述べるCu, Al, Bなどのアルキニル誘導体利用されている。

芳香族ハロゲン化物やハロゲン化アルケニルなど、ハ

* 大阪大学産業科学研究所 ()

* The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University ()

ロゲンをアセチレンで置換するのに適した一般的な方法として古くから知られている反応に、式(2)のようなCu-アセチリド錯体を利用したCastroの反応²⁾があるが詳しい総説³⁾もあるのでここでは述べない。最近では式(3)のような $\text{Li}^+[\text{R}_3\text{BC}\equiv\text{CR}^1]$ と I_2 の反応による温和な条件でのアセチレンの合成法も開発されている。

反応は定量的で、また第2級、第3級アルキルやアリールアセチレンの合成にも応用できる^{1,4)}。また $\text{Al}(\text{C}\equiv\text{CR}^1)_3$ (式4)と第3級アルキル塩化物とのクロスカップリング(式5)でも第3級アルキル置換基をもったアセチレンが合成される⁵⁾。

2.2. 遷移金属錯体触媒を用いる有機ハライドとアセチレンの反応 今まで述べたアセチレンの合成法はすべて量論的な反応であったが、図1に示すように、低原子価金属への有機ハライドの酸化的付加、アルキニル化、アセチレンの還元的脱離のサイクルが存在すれば、アセチレンが触媒的に合成されることになる。

触媒としては $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}^0$ 種が有効なことがわかり、1975年、Cassar⁶⁾(式6)、Heck⁷⁾(式7)およびわれわれ⁸⁾(式8)の三グループでほとんど同時に開発された。

Fig. 1

$\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{OH}$
 $\text{R}' = \text{aryl}, \text{alkenyl}$
 pyridyl,
 acyl,

前二者の方法は脱HX試薬として MeONa/DMF や NEt_3 を利用しているため加熱を必要とするが、われわれの系では $\text{CuI}/\text{アミン}$ を共触媒に用いるため反応は室温でも進行する。式(8)の例が示すようにアセチレンガスの反応では常温、常圧でアセチレンを通ずるだけで定量的に反応が進行し実験室的なアセチレン誘導体合成法として実用性の高いことが証明された。溶媒としては HNEt_2 , NEt_3 , モルホリンなどが利用される。用いるアセチレンは、溶媒のアミンと反応しない限り制限はない。またケトン、アルコール等の官能基の保護の必要もない。有機ハロゲン化合物は、沃化アリールには制限はないが、臭化アリールでは、 α -位に NO_2 , アセチル, CN , などの電子吸引性置換基をもつものに限られる。またハロゲン化ビニルでは、塩化物でも進行する。溶媒に NEt_3 を用いれば、酸ハライドにも適用され、種々のアセチレンケトンが合成される。図2に示したような機構が考えられる。

根岸ら⁹⁾は、式(9)のような種々のアルキニル錯体とヨウ化アリールとのクロスカップリングに対するPdの触媒作用を検討し、SnとZnのアセチリドだけが良好な結果を与えると報告している。なかでも式(10)のようなアルキル亜鉛との組合せは^{10,11)}、実用的にも有用な反応とされている。

Fig. 2

Pd Cat: Pd(PPh₃)₄ または (PPh₃)₂PdCl₂ + HAl(*i*-C₄H₉)₂

また Ni 触媒によるクロスカップリングの例としては、式(11)のような AlR₃ と臭化アセチレンとの反応¹²⁾や式(12)のようなアリルアセテートとアセチレンとの反応¹³⁾が知られている。一般的には、クロスカップリングによるアセチレンの合成には Ni よりも Pd が有利とされている⁹⁾。

2.3. 遷移金属アセチリド錯体の合成 一種のアセチレン誘導体と考えられる遷移金属のアセチリド錯体は、さきに述べたようにアセチレン合成の中間体としても重要な役割を果たしており、また配位子をつけて安定化したものについては後述するように錯体高分子としての利用も考えられる。一般に M—X 結合は活性に富み、有機化学におけるアセチレンの合成法と同様に相当するハロゲン化物とアルカリ金属アセチリド錯体やアルキニルグリニヤール試薬との反応で得られる¹⁴⁾。

また式(14)に示すように、安定なスズアセチリドを利用した合成法も知られている。

われわれは CuI/アミン触媒が脱ハロゲン化水素縮合による一般的な遷移金属アセチリド錯体合成反応に利用できることを見出した¹⁵⁾。この反応は定量的に進行するので式(15)のような脱塩化水素重縮合によるポリマー合成反応にも利用され、 $\overline{M}_w$ 12万, n=180 の直線状で有機溶媒に易溶かつきわめて安定な錯体ポリマーが合成できる¹⁶⁾。一方アルカリ金属アセチリドなどを利用した従来の合成法では副反応のためオリゴマーしか得られない。CuI/アミン触媒は遷移金属アセチリド錯体の化学で広範囲に応用され、式(8)のクロスカップリング反応によるアセチレン合成では Pd 触媒に対するすぐれた共

触媒になり、また式(16), (17), (18)に示すように、ポリインポリマー錯体の解重合¹⁷⁾、ビスアセチリド Pt 錯体の *cis* → *trans* 異性化¹⁸⁾、アルキニル配位子の交換反応¹⁹⁾などアルキニル錯体に関連した多種多様の反応に利用されている。これらの反応では Cu-アセチリド錯体の

生成のし易さと 4a, b のような四中心中間体の生成が関与した機構が考えられる。

2.4. アセチレン酸化カップリング 末端アセチレン化合物を原料としてジアセチレン化合物を合成する方法として古くから知られている Glaser coupling も銅を用いるアセチレン水素とアセチレン基との置換反応の一つと見ることができる。この方法はいろいろなジアセチレン化合物の合成やアセチレンポリマー、大環状化合物の合成など改良法も含めてその利用例は数千にもおよぶ。

アセチレン酸化カップリング法は、まず、(A) 末端アセチレンのみを用いて対称ジアセチレンを合成する Glaser coupling と (B) 末端アセチレンと 1-ハロアセチレンを用いて非対称アセチレンを合成する Cadiot-Chodkiewicz coupling に大別できる。

それらの改良法とカップリング試剤の典型例を示す。

A) Glaser coupling.....

original Glaser coupling..... $Cu^I Cl-NH_4 Cl-O_2$

Eglinton-Galbraith coupling.....

catalytic Glaser coupling.....

B) Cadiot-Chodkiewicz coupling

..... $Cu^I Cl\text{—アミン}$

これらの反応は、脂肪族、芳香族、異節芳香族アセチレン、ene-yne 化合物などほぼ全ての末端アセチレンに適用可能で、水酸基、カルボニル基、アミノ基、ニトリル基などの官能基のあるアセチレンでも用いることができる^{1,20)}。酢酸第二銅—ピリジンの系は均一系高度稀釈下に用いることができるので、特に、 α, ω -ジアセチレンから大環状ポリアセチレン化合物($\sim C_{50}$)の合成^{21, 22)}(式 19)に、Hay coupling はポリインポリマーの合成²³⁾(式 20)に有用である。非対称アセチレンや奇数個の $-C \equiv C-$ 結合を含むポリアセチレンの合成に適する Cadiot-Chodkiewicz coupling は、特に天然のアセチレン化合物の合成に重要である^{20, 24)}。

これらの酸化カップリングの種々の利用例は成書²⁰⁾に要約されているので、ここでは最近の報告から数例を紹介する。

2.4.1. エチニルポリインの合成²⁵⁾ Et_3Si 基を保護基(6.1. 参照)に用い $H-C \equiv C \rightarrow_n H$ ($n=4 \sim 10, 12$) で表わされるポリイン化合物が合成されている。 Et_3Si 基がアルカリで容易に開裂するが、酸化カップリング反応下では安定であることを利用し、他の方法からは合成困難なエチニルポリイン化合物が種々合成された(式

21)。

2.4.2. 光学活性ジアセチレンの合成²⁶⁾ 酸化カップリング反応がアセチレンの置換基に影響を与えないことを利用して、光学活性 1,4-ジアルキル-1,3-ブタジインが高収率で合成されている(式 22)。

(22)

2.4.3. 金属をポリインでつないだ錯体の合成^{27, 28)}

金属が長い共役系を介してどのような相互作用をおよぼし合うかは金属錯体化学では興味ある問題である。酸化カップリング反応を応用して遷移金属がポリインでつながれた錯体が合成された(式 23)²⁷⁾。また、ビス(アセチリド)錯体からポリマーの主鎖中に遷移金属が組み入れられた金属—ポリインポリマーも合成されている(式 24)²⁸⁾。

(23)

($n \sim 150$) (24)

2.4.4. 銅-ポリマー-錯体を用いる酸化カップリング

²⁹⁾ 5のような部分アミノ化ポリスチレンを配位子に用いた銅錯体はフェニルアセチレンの酸化カップリング反

応の触媒として通常の銅-アミン (たとえば *N,N*-ジメチルベンジルアミン-銅錯体) より活性であることが示された。高分子配位子が触媒活性種を反応阻害物から保護する高分子効果が顕著に現われた例で今後の応用が期待される。

ところで、酸化カップリング反応における銅の挙動については、速度論的研究などから銅-アセチリド二核錯体の関与が示唆されていた³⁰⁾。最近、反応速度におよぼす水の効果が検討され、活性種として di- μ -hydroxy 型錯体 (7) の存在が提案された³¹⁾。従って図3のような反応サイクルを考えることができよう²⁹⁾。

3. 付加反応

3.1. アセチリド錯体の不飽和結合への付加反応

Fig. 3 Mechanism of oxidative coupling of acetylenes.

$RC\equiv CM$ ($M=Li, Na, K$ または MgX) のカルボニル基への付加反応は古くから用いられているアセチレンの合成法であるのでここでは述べない。ところで α, β -enone へアセチリド錯体が共役付加して生成する δ, γ -ynone も有機合成上有用な中間体である。通常 α, β -enone へ共役付加は、銅アート錯体が最も起り易いとされているが、アセチリド錯体の場合は起らない³²⁾。また 10 のよう

な 6 員環遷移状態をとりうる *s-cis*-enone に対しては $Al^{33)}$ や $B^{34)}$ のアセチリドが共役付加して γ, δ -ynone が得られることが知られていたが、*s-trans* 体には適用で

きなかった。最近式 (26) に示すように Ni 錯体触媒を用いると *s-trans*-enone に対してもアルキニルアルミニウムが共役付加することが報告された³⁵⁾。

3. 2. アセチレンの低重合反応による合成—— $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ の $-\text{C}\equiv\text{C}-$ への付加 アセチレン化合物は種々の金属錯体により環化重合あるいは鎖状重合する³⁶⁾が生成物にアセチレン誘導体を与えるのは後者の場合で, ene-yne 化合物が得られる。有機合成の立場からアセチレン化合物の合成に有用であろうと思われるのは、二量体、三量体を与える鎖状低重合反応である。代表例を式(27)~(32)に示す。

また、Glaser カップリング(2.3.参照)系を用いて酸

性条件下でアセチレンを反応させると二量化が起り ene-yne 化合物が生成する(式(33) Straus coupling と呼ばれている)⁴²⁾。Nieuwland 触媒として知られている $\text{Cu}^+\text{Cl}-\text{Cu}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{HCl}$ 系はモノビニルアセチレンの合成に重要な触媒である⁴³⁾。

4. 脱離反応によるアセチレンの合成

式(34), (35)に示す脱離反応はアセチレン結合の生成に最も多く用いられている方法である。脱ハロゲン化水

素がその主流であるが、最近では脱離基が酸、塩基、ハロゲン、アルコール、メルカプタン、CO、CO₂、SO₂、窒素、酸素など多岐にわたっている¹⁾。しかし、この分野における金属錯体の利用はまだそれ程多くない。今後、反応設計された巧みなアセチレン合成法の開発が期待される分野である。既報の反応から二、三の例を拾ってみると、典型金属を用いた例としては式(36)、(37)に示す

反応がある。遷移金属を用いた例としては、零価Ti-ベンゼン錯体の脱酸素能を応用した α -ジケトンからの合成例がある⁴⁶⁾。

一方、金属錯体を捕獲剤として用い、シクロブタジエンやトリメチレンメタンなどの不安定有機化合物が金属上にトラップされている。適当な試薬でこれらの不安定化合物を金属から遊離させることも可能な場合がある。この手法を応用してベンザインやシクロヘプテンなどの不安定環状アセチレンやジメトキシアセチレンが最近金

属錯体としてトラップされた。式(39), (40)は古典的な脱ハロゲン化水素によるアセチレンの合成法で, 脱離反応には金属錯体は直接関与していないが, 金属錯体の性質を巧みに利用した合成法として注目される。

5. メタセシスおよびカルビン錯体からの合成

5.1. アセチレン・メタセシス 式(42)に示すように反応中にアセチレン結合が切断され, メチン基の交換が行われ, 新しいアセチレン類を合成する, いわゆるアセチレン・メタセシスはオレフィンの場合程一般的ではない。不均一系の WO_3 -シリカ^{50,51)}や $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -シ

リカ⁵²⁾などの触媒は比較的早くから知られていた。1-アルキンの場合は一般に副反応としてアセチレンの重合が起るため収率は低い。

最近均一系触媒として $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -フェノール類が開発され式(43)のように芳香族アセチレンにも適用されることが報告された⁵³⁻⁵⁵⁾。この均一系触媒は式(44)のようにレゾルシンをシリカに固定化してから, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ と反応させた固定化触媒としても用いられる⁵⁶⁾。 $\text{Mo}(\text{CO})_3\cdot(\text{NH}_3)_3$ や $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CN}_3\text{CN})_3$ も活性なことからこの系の触媒活性種は " $\text{Mo}(\text{CO})_3$ " とされている⁵⁷⁾。

アセチレンメタセシスの機構に関しては, オレフィンメタセシスの機構と対応して次の2つの機構が提出されている。i) カルビン錯体 11 とアセチレンの反応で生成する metallocyclobutadiene 中間体を経る機構(式 45) ii) シクロブタジエン錯体を経る機構(式 46)である⁵⁸⁾。錯体化学的な機構の研究はそれほど多くなく, アセチレ

ンメタセシスの触媒となるカルビン錯体やシクロブタジエン錯体はまだ知られていない。従来シクロブタジエン錯体は安定で, 熱分解してもアセチレンは生成しないと

されていたが⁵⁹⁾, 最近シクロプタジエン錯体 **16** および **17** の瞬間的な熱分解 (0.005 秒) で収率よくアセチレンが生成することが証明された⁶⁰⁾。また生成したアセチレンの分布から, 分解の中間体はビス (アセチレン) 錯体 **18** であることや **18** からシクロプタジエン錯体 **17** の生成と, アセチレンの解離が同時に起っていることなどがわかつ

た。これらの事実はアセチレンメタセシスの中間体として, シクロプタジエン錯体が関与できることを示唆している。カルベン錯体とアセチレンとの反応によるメチン基交換の例はまだ知られていない。今後の研究が待たれる分野である。

アセチレンメタセシスの合成化学的な応用例は, ほとんどない。末端アセチレンや官能基をもったアセチレンにも通用する活性な触媒が開発されれば, 天然物合成への応用も可能となるであろう。

5.2. カルビン錯体からアセチレンの合成 メタンの閃光光分解でアセチレンが生成するが, その反応中間体は1価カルビンと考えられている (式 48)。カルビン

の一般的合成法は確立しておらず, 有機合成への応用例もない。化学的発生法としてはビス (エトキシカルボニルジアゾメチル) 水銀 **19** の光分解が知られている⁶¹⁾。

不安定なカルビンを金属に配位させて安定化したと考えられるカルビン錯体は E. O. Fischer らによって, カルベン錯体の反応性の研究中に偶然発見された⁶²⁾ (式 50)。

最近では式 (51)⁶³⁾, (52)⁶⁴⁾ に示すようにいろいろな合成法が知られている。カルビン錯体は前節で述べたようにアセチレンメタセシスの中間体と考えられるので, 反応性も相当研究されているがメタセシスのモデルとなるよう

な反応例は知られていない。カルビン錯体は式 (53) に示すように温和な条件で熱分解され, カルビン配位子がカ

ップリングしてアセチレンを生成する⁶⁵⁾。カルビン錯体に二座配位子ジアルシンを加えると式 (54) のように橋かけ配位子として2-ブチンが生成する⁶⁶⁾。また二種のカルビン錯体の混合物の分解生成物は式 (55) のようになる。カルビン配位子間のカップリングは, 二核錯体の生成時に, 金属の配位圏内で起るものと考えられる。

カルビン配位子からアセチレンの生成は式 (56)⁶⁷⁾, (57)⁶⁸⁾ に示すように CO との反応でも生成する。CO とカルビンからアセチレン結合生成の機構は式 (58) のように, カルビン炭素と CO が反応して σ -ケテン錯体 **20** を生成し, η^2 -ケテン錯体 **21** を経て, CO による脱酸素あ

護する方法⁷⁶⁾(式61~63)とMe₃SiやEt₃Si基などのトリアルキルけい素化合物で保護する方法がその代表例であるが後者はいろいろな反応条件下でも安定で、しかも稀アルカリで処理するのみで容易に除去することができ

R=Ph, naphthyl, thienyl など, THP=tetrahydropyranyl 基なので広く利用されている。また、アセチレンの酸化カップリング^{25,79)}(式21, 67)やWittig反応⁸⁰⁾(式68)の条件下でも安定であるから色々なポリインや天然の ene-yne 化合物の合成にも応用できる。式(65), (66)は式(8)

の反応の応用で、ジェチニル化合物でも簡単に高収率で合成できる便利な方法である。

6.2. 錯体によるC≡Cの保護 有機金属錯体はアセチレンと反応して安定なπ錯体を生成するものが多いので、アセチレンの保護剤に適している。なかでもCo₂(CO)₈基は式(69)に示すように、導入⁸¹⁾、除去^{82,83)}が容易で、多くの試薬に対して安定であり、かつ安価であるという利点を備えている。このように保護されたアセチ

レン-Co結合は親電子試薬に対して不活性で芳香族アセチレンをFriedel-Craftアシル化(式70)したのちCe⁴⁺で処理すれば、芳香環がアシル化されたアセチレンが得

られる⁸²⁾。また式(71)のエンイン化合物の二重結合だけ選択的に反応させることも可能であり、この手法は式(72)

に示すようにステロイドの合成にも応用されている⁸³⁾。

さらに反応の中間に生成する α -カルボニウムイオン²⁵がCoとの相互作用によって安定化されているので、ア

25

セチレンの保護と同時にプロパルギル位の反応が活性化されている例も知られている(式73, 74)。

(73)⁸³⁾ (74)⁸⁴⁾

Nicholasらはカチオン性プロパルギル錯体 ($\text{R}'\text{C}\equiv\text{CCR}^2\text{R}^3$) $\text{Co}_2(\text{CO})_6^+$ を安定に単離し、これが親電子的な Propargylic Synthone として芳香環⁸⁵⁾やエノール化合物⁸⁶⁾にプロパルギル基が簡単に導入できることを示した(式75~77)。

(75)

(76)

(77)

(昭和55年1月14日受理)

文 献

- 1) B. A. Ben-Efraim in "The Chemistry of the Carbon-carbon Triple Bond" (Ed. S. Patai), John Wiley and Sons, New York, 1978, p.755
- 2) R. D. Stephans and C. E. Castro, *J. Org. Chem.*, **28**, 3313 (1963)
- 3) G. H. Posner, *Org. Reaction*, **22**, 305 (1975)
- 4) A. Suzuki, N. Miyaura, S. Abiko, M. Itoh, M. C. Brown, J. A. Sinclair, M. M. Midland, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3080 (1973)
- 5) E. Negishi, S. Baba, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 7385 (1975)
- 6) L. Cassar, *J. Organometal. Chem.*, **93**, 253 (1975)
- 7) H. A. Dieck, F. R. Heck, *J. Organometal. Chem.*, **93**, 259 (1975)
- 8) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 4467; Y. Tohda, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis*, **1977**, 777
- 9) E. Negishi in "Aspects on Mechanism and Organometallic Chemistry" (Ed. J. H. Brewster), Plenum Press, New York, 1978, p.285
- 10) A. O. King, E. -I. Negishi, F. J. Villani, Jr., A. Silveria, Jr., *J. Org. Chem.*, **43**, 358 (1978)
- 11) A. O. King, N. Okukado, E. -I. Negishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 683
- 12) G. Giacomelli, L. Lardicci, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 2831
- 13) M. Catellani, G. P. Chusoli, G. Salerno, F. Dallatomasina, *J. Organometal. Chem.*, **146**, C19 (1978)
- 14) J. Chatt, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1718
- 15) K. Sonogashira, T. Yatake, Y. Toyoshima, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 291; K. Sonogashira, Y. Fujikura, T. Yatake, N. Toyoshima, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Organometal. Chem.*, **145**, 101 (1978)
- 16) K. Sonogashira, S. Takahashi, N. Hagihara, *Macromolecules*, **10**, 879 (1977); S. Takahashi, M. Kariya, T. Yatake, K. Sonogashira, *ibid.*, **11**, 1063 (1978)
- 17) K. Sonogashira, S. Kataoka, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Organometal. Chem.*, **160**, 319 (1978)
- 18) 大賀, 高橋, 藺頭, 萩原, 日化第37春季年会予稿集II, p.969
- 19) K. Sonogashira, K. Ohga, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Organometal. Chem.*, **188**, 237 (1980)
- 20) P. Cadiot and W. Chodkiewicz in "Chemistry of Acetylenes" (Ed. H. G. Viehe), Marcel Dekker, New York, 1969, p.597
- 21) G. Eglinton, A. R. Galbraith, *J. Chem. Soc.*,

- 1959, 889; O. M. Behr, G. Eglinton, A. R. Galbraith, R. A. Raphael, *ibid.*, **1960**, 3614
- 22) F. Sondheimer, Y. Amiel, R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4600 (1959); F. Sondheimer, Y. Gaoni, *ibid.*, **83**, 1259 (1961)
- 23) A. S. Hay, *J. Org. Chem.*, **27**, 3320 (1962), *J. Polym. Sci. A-1*, **7**, 1625 (1969)
- 24) F. Bohlmann in "Chemistry of Acetylenes" (Ed. H. G. Viehe), Marcel Dekker, New York, 1967, p. 977
- 25) R. Eastmond, T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *Tetrahedron*, **28**, 4601 (1972); T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *ibid.*, **28**, 5221 (1972)
- 26) G. Giacomelli, C. Bertucci, F. Marcacci, P. Salvadori, *Chim. e. Ind. (Milano)*, **61**, 471 (1979)
- 27) P. J. Kim, H. Masai, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **6**, 181 (1970)
- 28) S. Takahashi, E. Murata, K. Sonogashira, N. Hagihara, *J. Polymer. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18** (1980) in press
- 29) G. Challa, H. C. Meinders, *J. Mol. Catal.*, **3**, 185 (1977/1978)
- 30) たとえば F. Bohlmann, H. Schoenowsky, E. Inhoffen, G. Grau, *Chem. Ber.*, **97**, 794 (1974)
- 31) H. J. Kavelam, K. P. de Jong, H. C. Meinders, G. Challa, *Makromol. Chem.*, **176**, 1369 (1975)
- 32) E. J. Corey, D. J. Beames, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7210 (1972)
- 33) J. Hooz, R. B. Laylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 7320 (1971); P. W. Collins, E. Z. Daiani, M. S. Bruhn, C. H. Brown, J. R. Palmer, R. Pappo, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 4217
- 34) J. A. Sinclair, G. A. Molander, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 956 (1977)
- 35) R. T. Hansen, D. B. Carr, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2244 (1978)
- 36) たとえば, 山崎, 若槻 "有機金属の反応", 大河原, 熊田, 萩原 編, 化学同人, 1973年, 213頁; 内田, 干鯛, "金属錯体による新しい合成反応", 大塚 編, 化学の領域, 増刊 89号, 南江堂, 1970年, 139頁
- 37) N. Hagihara, M. Tamura, H. Yamazaki, M. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **34**, 893 (1961)
- 38) L. S. Meriwether, E. C. Colthup, G. W. Kennerly, R. N. Rausch, *J. Org. Chem.*, **26**, 5155, 5163 (1961)
- 39) H. Singer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 849; H. S. Schmitt, H. Singer, *J. Organometal. Chem.*, **153**, 165 (1978)
- 40) L. Carlton, G. Read, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1978**, 1631
- 41) Y. Tohda, K. Sonogashira, Abstracts of 23rd Symposium of Organometallic Chemistry, 1974, 304A
- 42) M. Akhtar, B. L. C. Weedon, *Proc. Chem. Soc.*, **1958**, 303; M. Akhtar, T. A. Richards, B. L. C. Weedon, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 933
- 43) J. A. Nieuwland, W. S. Calcott, R. B. Downing, A. S. Carter, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 4197 (1931); 萩原信衛, 高分子実験学 2 (単量体 I), 共立出版, 1974年, 5頁
- 44) T. Mukaiyama, H. Nambu, T. Kumamoto, *J. Org. Chem.*, **29**, 2243 (1964); J. A. Harvey, M. A. Ogliaruso, *Org. Prep. Proceed.*, **8**, 37 (1976)
- 45) E. J. Corey, R. H. Wollenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5581 (1974); *J. Org. Chem.*, **40**, 3788 (1975)
- 46) H. Ledon, I. Tkatchenko, D. Young, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 173
- 47) M. A. Bennett, G. B. Robertson, P. O. Whimp, T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3797 (1971); G. B. Robertson, P. O. Whimp, *J. Organometal. Chem.*, **32**, C69 (1971); M. A. Bennett, T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1750 (1978)
- 48) M. J. McLain, R. R. Schrock, P. R. Sharp, M. R. Churchill, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 263 (1979)
- 49) A. Messegner, F. Serratos, J. Rivera, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 2895
- 50) F. Penella, B. L. Banks, G. C. Bailey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1968**, 1548
- 51) J. A. Moulijn, H. J. Reitsma, C. Bohlhouwer, *J. Catal.*, **25**, 434 (1972)
- 52) A. Mortreux, M. Blanchard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1972**, 1641
- 53) A. Mortreux, M. Blanchard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1974**, 706
- 54) A. Mortreux, M. Blanchard, *J. Mol. Catal.*, **1**, 101 (1975/1976)
- 55) A. Mortreux, F. Pettit, M. Blanchard, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 4967
- 56) A. Mortreux, J. C. Delgrange, M. Blanchard, B. Lubochinsky, *J. Mol. Catal.*, **2**, 73 (1977)
- 57) S. Devarajan, D. R. M. Walton, G. L. Leigh, *J. Organometal. Chem.*, **181**, 99 (1979)
- 58) 総説, T. J. Katz, *Adv. Organometal. Chem.*, **16**, 283 (1977); R. J. Haines, G. J. Leigh, *Chem. Soc. Rev.*, **1975**, 155; R. H. Grubbs, *Progress in Inorg. Chem.*, **24**, 1 (1978)
- 59) P. M. Maitlis, *Adv. Organometal. Chem.*, **4**, 95 (1966); A. Efraty, *Chem. Rev.*, **77**, 691 (1977); R. C. Dickson, P. J. Fraser, *ibid.*, **12**, 323 (1974)
- 60) J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.*, **91**, 439 (1979)
- 61) T. DoMinh, H. E. Gunning, O. P. Strausz, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6785 (1967); O. P. Strausz, T. DoMinh, J. Font, *ibid.*, **90**, 1930 (1968)

- 62) E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.*, **85**, 618 (1973)
- 63) R. R. Schrock, *Account Chem. Res.*, **12**, 98 (1979)
- 64) D. N. Clark, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6774 (1978)
- 65) E. O. Fischer, *Angew. Chem.*, **86**, 651 (1974)
- 66) E. O. Fischer, A. Ruhs, P. Friedrich, G. Futtner, *Angew. Chem.*, **89**, 481 (1977)
- 67) F. R. Kreissl, W. Uedelhoven, K. Eberl, *Angew. Chem.*, **90**, 908 (1978); W. Uedelhoven, K. Eberl, F. R. Kreissl, *Chem. Ber.*, **112**, 3376 (1979)
- 68) F. O. Fischer, P. Frielrich, *Angew. Chem.*, **91**, 345 (1979)
- 69) T. V. Ashworth, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 42
- 70) 総説 D. Seyferth, *Adv. Organometal. Chem.*, **14**, 97 (1976)
- 71) T. I. Voyevodskaya, I. M. Pribytkova, Yu. A. Ustynyuk, *J. Organometal. Chem.*, **37**, 187 (1972)
- 72) I. U. Khand, G. R. Knox, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Organometal. Chem.*, **73**, 383 (1974)
- 73) D. Seyferth, D. L. White, *J. Organometal. Chem.*, **32**, 317 (1971)
- 74) S. Murahashi, Y. Kitani, T. Hosokawa, K. Miki, K. Kasai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1979**, 450
- 75) 村橋俊一氏, 私信
- 76) R. E. Atkinson, R. F. Curtis, D. M. Jones, J. A. Taylor, *J. Chem. Soc. (C)*, **1969**, 2173; J. S. Kiely, P. Bouk, L. L. Nelson, *J. Org. Chem.*, **42**, 2626 (1977)
- 77) R. Oliver, D. R. M. Walton, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 5209
- 78) S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis*, **1980**, in press
- 79) B. N. Ghose, D. R. M. Walton, *Synthesis*, **1974**, 890
- 80a) A. G. Fallis, E. R. H. Jones, V. Thaller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1969**, 924;
b) J. S. Cochrane, J. R. Hanson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1972**, 361; E. J. Corey, R. A. Ruden, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 1495
- 81) H. W. Sternberg, H. Greenfield, R. A. Friedel, J. Wotig, R. Markby, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1457 (1954)
- 82) D. Seyferth, A. T. Wehman, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5520 (1970); D. Seyferth, M. O. Nestle, A. T. Wehman, *ibid.*, **97**, 7414 (1975)
- 83) K. M. Nicholas, R. Pettit, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 3475; D. Seyferth, M. D. Nestle, A. T. Wehman, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 7417 (1975)
- 84) K. M. Nicholas, R. Pettit, *J. Organometal. Chem.*, **44**, C21 (1972)
- 85) R. F. Rockwood, K. M. Nicholas, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 4163
- 86) H. D. Hodes, K. M. Nicholas, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 4349

勤務先・住所などの変更についてお願い

最近会誌の返送がとみに多くなっております。住所、勤務先などの移動のあった場合は下記ひな型に従い「はがき」でご連絡下さるようお願い致します。変更通知のない場合は当協会からの諸通知や、会誌などがとどきません。会員諸氏のご協力を願ひ上げます。

会 員 №	氏 名	
勤務先(所在地) 新 " 電話番号ならびに郵便番号	旧	
住 所(自宅) 新 " 電話番号ならびに郵便番号	旧	
◎ 連絡先は○を付けご指定下さい。		

あて先 有機合成化学協会 会員係 106 東京都港区麻布台 2-2-12 三貴ビル
特にお願ひ!!

会社の寮、公営住宅等の入居者は名称、棟号、室番号まで所在を細記して下さい。