脱硫的スタニル化とその合成的応用

上 野 芳 男*・大 河 原 信*

Desulfurizative Stannylation and Its Synthetic Application.

Yoshio UENO* and Makoto OKAWARA*

Allylic sulfides, sulfones, and thioesters are easily converted to allylic stannanes with tributyltin hydride via SH' process. Propargyl sulfides also provides allenylstannane in good yield. The mechanism for these new stannylation processes and their synthetic utilities are described. Related desulfurization processes using organotin species are also described.

1 はじめに

有機スズ化合物を用いる合成化学が最近注目され、斬新なアイデアのもとに、新しい合成反応がふえつつある¹⁾。その背景には、近年の有機ケイ素化学の著しい進歩があり²⁾、同族であるスズにも関心が向けられはじめたものと思われる。スズとケイ素は同族であり、類似した反応性を示す場合も少なくないが、一方、極めて異った特徴もあり、スズ独特の分野を形成している。

たとえば、ケイ素-炭素結合の生成に有用なオレフィン等へのヒドロシリル化は、白金塩などの遷移金属触媒が有効であるが、スズ-炭素結合生成のためのヒドロスタニル化には、これらの触媒は全く効果がなく、一般にヒドロスタニル化はラジカル条件下で容易に進行する。

この有機スズ化合物のラジカル的な反応性は、一つの大きな特徴であり、そこから多くの応用が生れている。

また、スズはケイ素に比べて金属性が大きいので、transmetallation のような変換も容易である³⁾。この変換もケイ素では困難である。合成的観点から見た場合、ケイ素は酸素に対して親和力が大きい、有機スズ化合物は比較的硫黄との親和力が大きいと考えられる。

一方、近年有機硫黄化合物を用いる合成化学が活発に研究され、多くの成果が得られている⁴⁾。硫黄で安定化されたカルバニオンが比較的容易に調製でき、しかも、そのアルキル化なども容易に進行し、さらに最終的に脱

硫によって硫黄部分を除いて目的とする炭化水素化合物などに変換するという、現在ではほぼ確立した方法論である。実験室でおよそ手に入りうる有機硫黄化合物はほとんどと言ってよいくらい、ブチルリチウムなどの強塩基で処理され、そのカルバニオンの生成とアルキル化などが検討されている。

ところが、最終段階の脱硫過程は必ずしも十分満足する結果が得られていない。脱硫には、主に酸化的脱硫によって、カルボニル化合物に導く場合と、還元的脱硫によって炭化水素化合物などに変換する二つの場合があるが、ここでは後者について言及する。

従来還元的な脱硫剤としては、ラネーニッケル、Na-アマルガム、Al-アマルガム、Na-NH₃(liq)、Zn-AcOHなどの無機化合物が主流であるが、これらの脱硫機構はあまり明確ではなく、従って通常は過剰な脱硫剤が使われている。

著者らは有機スズ化合物を用いる新しいタイプの脱硫反応を検討してきた。そこで見いだされた、有機硫黄化合物を有機スズ化合物に一段階で変換する反応を中心に、関連する脱硫反応とともに以下その概要をのべる。なお本稿ではアリル化合物の二重結合の立体化学は、特に明記しない限り、反応式および表において、便宜上、E体の構造で表記している。

2. 脱硫的スタニル化

著者らの研究室では、S-プロパルギル、S-アリル型の有機硫黄化合物が、水素化スズ化合物によって、極めて容易に有機スズ化合物に変換できることを見だし、この一般性のあるスタニル化を脱硫的スタニル化と呼んでいる。たとえば、S-プロパルギルスルフィド1はトリブ

* 東京工業大学資源化学研究所 ()

* Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology ()

チルスズヒドリド(Bu_3SnH)と、ラジカル条件下に容易に反応して、スタニルアレンを高収率で与える⁹⁾。

アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) のようなラジカル開始剤存在下の熱反応,あるいは室温での光照射によって,水素化有機スズ化合物から有機スズラジカルが,容易に発生することはよく知られており,この反応も $\text{Bu}_3\text{Sn}\cdot$ を経由するものと推定される。

実験的により簡便なのは,次のように Bu_3SnH を *in situ*⁶⁾ に系中で発生させながら反応させる方法であり,反応混合物を単に蒸留するだけで,高収率でスタニルアレンが得られる。なお,ポリシロキサンは $\text{Si}-\text{H}$ 部で架橋し不溶物として容易に分離できる。

ビス(トリブチルスズ)オキシド,および,ポリメチチル水素化シロキサンが,共に工業製品として生産されていることも,この新しいスタニル化反応にとって有利なことである。上記のベンジチアゾール体だけでなく,フェニルプロパルギルスルフィドなども有効である。

さらに,プロパルギル体だけでなく, S -アリル化合物にも応用でき,極めて一般性のあるアリルスタナンの新合成法を確立することができた^{9,7)}。

なお, S -アリルスルホキシドでは,おそらく Evans 転位を起こしてしまうためか,アリルスタナンを与えない⁸⁾。

アリルスタナン類はアリルシラン類と同様に, $\sigma-\pi$ 共鳴⁹⁾によって, β -位のカルボニウムイオンを安定化し,種々の求電子剤と位置選択的な置換反応が可能で,最近特に注目されているものであり,本誌にも小杉,右田による総説がある¹⁰⁾。

従来アリルスタナンはグリニャール反応のようなイオン反応で合成されているが,著者らの方法はラジカル反応であり,中性条件下で,しかも操作も容易である。また出発原料のアリルイオウ化合物を工夫することによって,種々の置換基の導入も可能である(後述)。さらに,いずれの原料も容易に入手可能なので,特に多量合成に優れていると考えられる。

次にこのスタニル化の機構であるが,次のような SH' 型の置換反応であると考えている。すなわち,スズラジカルが末端の三重結合(あるいは二重結合)に付加し,ついで比較的安定な硫黄中心ラジカルが脱離するところが key step と考えられる。

生成するイオウラジカルでトラップされるために,実験的には,通常2倍モルの Bu_3SnH を用いているが, Bu_3SnH の量を減らして,等モルで反応させると,スタニルアレン(65%)の他に,2-メルカプトベンジチアゾールが,36%の収率で単離されてくる。この事実は機構を考える上で重要である。

SH' 型でなく,スズラジカルが硫黄原子を直接攻撃する機構の可能性であるが,上記の事実を含めてつぎのような諸事実から極めて考えにくいと思われる。

(i) 一般に $\text{C}-\text{S}$ 結合はスズヒドリドで切断するのは困難である。 $\text{C}-\text{Se}$ 結合ならトルエン還流ぐらいの条件で開裂する(後述)。

(ii) ハロゲン化プロパルギルやハロゲン化アリルはスズラジカルによって,直接ハロゲンが攻撃されて,プロパルギルあるいはアリルラジカルを生成するが,これらのラジカルはスズラジカルとはカップリングせず,スズヒドリドからの水素引き抜きを優先的に起こすことはよく知られている¹¹⁾。

(iii) 後述する S-アリルジチオカーボナートの場合は、Sn-S 結合した化合物は全く得られない。

(iv) トリプチルスズ基はかさ高いので、内部オレフィンにはヒドロスタニル化しないことが一般的であるが、著者らの系においても内部オレフィンであるクロチルトリルスルホンと Bu_3SnH は反応せず、クロチルトリルスルホンが回収される。

以上のような実験事実から、脱硫的スタニル化は SH' 型置換反応で進行していると考えている。

この SiH^+ 型の置換反応は¹²⁾、従来極めて例が少なく、さらに合成的にも使えるような高収率で進行する例は皆無とも言える状況なので、本反応は反応論的にも興味深いものと考えられる。

おそらく、攻撃するスズラジカルと脱離する硫黄中心ラジカルの組み合わせが妙を得ていて、系内に数種のラジカル種が存在するにもかかわらず、反応がクリーンに進むものと思われる。

対応するプロパルギルエーテルでは、アルコキシラジカルが不安定すぎて、脱離しないと予想されるが、事実正常なヒドロスタニル化体を与えている¹³⁾。

次にこの脱硫的スタニル化の応用について述べる。

3. S-アリル有機イオウ化合物の位置特異的脱硫

周知のように、S-アシル有機硫黄化合物は有用で、多くの天然物の合成に利用されている。この場合、S-アシル化合物のカルバニオンの位置選択的なアルキル化 (α vs. γ) は、主に日本の研究者によって、現在ほぼ確立されている¹⁴⁻¹⁷⁾。

しかしながら、この選択的に α -位にアルキル化され

た生成物からの脱硫ステップの位置選択性は、必ずしも

十分満足する結果ではない。いくつかの脱硫例を示す。因みに、次の4例はいずれも α -位が選択的にアルキル化されることが報告されているものである。

これらの結果をみると、末端二重結合を保持したまま、脱硫することが特に困難であることがわかる。

そこで著者らは、この点を解決すべく、前述のスタンニル化反応を利用して検討した。

すなわち、アリルスタナンを単離することなく、反応混合物を酢酸あるいは塩酸で処理することにより、二重結合の位置を完全に保持した末端オレフィンに脱硫する方法を確立することができた⁷⁾。

常法によって、アリルスルホンの α -位のアルキル化、ついでスタノリシスで種々のアリルスタナンが得られる(表1)。最後のプロトリシスは σ - π 共鳴によって、 γ -位にプロトン化されるので、位置選択的に末端オレフィンが得られるわけである。

ルアルコールからのアリルスタナンの合成経路を考えてみた。

従来法では、アリルアルコールをハロゲン化アリルに変換し、ついで有機スズリチウムなどを反応させて、目的とするアリルスタナンを合成しているが、有機スズリチウムの調製が煩雑であり、また、ジスタナンなどの副生成物が混入しやすい。

ここで脱硫的スタニル化の応用を考えてみると、問題は、つぎの式のカッコ内にどのような中間体を想定すればよいかということになる。

Table 2 *S*-Allylic dithiolcarbonates and their stannylation.

allyl alcohols	dithiolcarbonates	yield (%)	allylstannanes	bp (°C/mmHg) ^{a)}	yield (%)
79		110 (0.3)	78
64		120 (0.1)	84
86		120~125 (0.1)	73
87		175~183 (0.12)	86
62		160~165 (0.15)	77
70		120~123 (0.15)	59
89		170~178 (0.2)	86
74		140 (0.04)	91
56		150~155 (0.07)	80 ^{b)}
86		125~130 (0.4)	82 ^{b)}

a) Kugelrohr distillation, b) Equimolar amount of Bu_3SnH was employed. In all other runs, twice the molar amount of Bu_3SnH was employed.

アリルアルコールから出発して、位置選択的に硫黄官能基を導入できればよいことになる。

チオンエステルなどのシグマトロピー転位が利用できそうである。4種類について検討した。

上から2つは、好ましくない転位生成物が副生し、またチオカルバメートの転位反応は進行するが、その速度が遅すぎて²⁴⁾、結局ザンテートを用いる方法が一番優れていることが明らかとなった。

したがって、次のような合成ルートができあがった。

ここで、常法によって調製したザンテートは単離する必要なく、one-pot でジチオールカーボナートに導け

るし、そのスタノリシスも収率よく進行した。さらに、このザンテート法は、つぎに述べるもう一つの問題をも一挙に解決したのである。

すなわち、いままでの脱硫的スタニル化において硫黄部分がスズヒドリドで速やかにトラップされるため、2倍モルのスズヒドリドを用いる必要があるばかりではなく副生成物にもスズが入り、その分離が必ずしも容易でない。アリルスルホン系では、蒸留あるいはカラムクロマト法で分離でき、それほど問題ではないが、アリルスルフィド系では蒸留などでは分離しにくい場合もある。

そこで、スズ-硫黄の結合した副生成物の生成をおさえられれば、 Bu_3SnH も等モルの使用ですむはずであり、分離操作も必要なくなる。

上記ザンテート法を詳細に検討すると、等モル反応で満足すべき結果が得られることが見いだされた。

これらの反応では、GLC で目的とするアリルスタナン以外のピークが観察されず、ラジカル反応であるにもかかわらず、きわめてきれいな反応であることが確認された。これは、次のように分解してガス状の COS と MeSH が、スズヒドリドでトラップされる前に系外に除かれるためと考えられる。

または、

なお、この場合にスズ-硫黄結合化合物 ($\text{Bu}_3\text{Sn}-\text{SMe}$ など) が全く得られないということは、スズラジカルが直接硫黄原子を攻撃していないという一つの証明になると考えられる。

以上のアリルアルコールからアリルスタナンの合成は次のようにして、アリルアルコールの末端オレフィンへの脱酸素反応や²¹⁾、アリルアルコールの OH 基の 1, 3-位置変換に利用できる²⁵⁾。(表 3)

Table 3 Oxidation of allylstannanes with MCPBA^{a)}

allylstannanes	allylalcohols	yield (%)
		64
		61
		64
		66
		63
		59

a) $m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_3\text{H}$

この位置変換反応は、アリルスタナンをメタクロロ過安息香酸で酸化することによって容易に行える。

5. 官能基をもつアリルスタニルの合成

アリルスタニルは一般に次のようにして合成されている²⁶⁾。

グリニャール試薬や有機スズリチウムは、きわめて活性な試薬なので、エステルやニトリルなどとも容易に反応する。したがって、このような官能基をもつアリルスタニルの合成は、上記の従来法では困難であった。

一方、脱硫的スタニル化は中性条件下で行えるので、このような官能基をもつアリルスタニル類の合成に適していると思われる。この点について検討してみた。

原料のアリルスルホン類はマイケル付加などで容易に合成でき、いずれも高収率で対応するアリルスタニルを与えることが見いだされた(表4)²⁷⁾。

Table 4 Functionalized allylstannanes.

sulfones	product	yield (%)
		85
		85
		100
		82
		94
		82

また、これらのアリルスタニル類は合成中間体として、興味深いものである。

さらに原料の硫黄化合物を工夫することによって、種

々の新しいアリルスタニル類の合成が可能であり、現在なお検討中である。

6. 1,3-ジエン合成

ラバンジュロールの合成の過程で、たまたまつぎに示すようなアリルスタニルを経る1,3-ジエン類の新合成法が見いだされた。

すなわち、アリルスリホンの α -位をヒドロキシメチル化してからスタノリシスし、生成物を蒸留で取りだそうとすると、期待したアリルスタニルは得られず、収率よく1,3-ジエンが得られた(表5)²⁸⁾。

Table 5 Hydroxymethylated sulfones and 1,3-dienes.

sulfones	yield (%)	1,3-dienes	yield (%)
	96		53
	92		56
	95		92
	88		100
	95		85

この方法で、合成的にはRをはば広く選べるので、種々の構造の置換基が導入可能である。たとえば、ミルセンなども合成できる。

それでは、どのような機構で1,3-ジエン生成するのか。蒸留前に注意深く中間体の単離を検討したところ、アリルスタニルが得られた²⁹⁾。

これらの点については、なお現在検討中である。

7. 反応のリサイクル化³¹⁾

ザンテート法では等モルの Bu_3SnH で反応が進行することを述べたが、アリルスルホンやアリルスルフィド類でも次のような工夫をすると、等モルでもよいことが明らかとなった。

すなわち、等モルのアリルフェニルスルフィドと Bu_3SnCl を NaBH_4 存在下に光照射すると、一度生成した $\text{Bu}_3\text{Sn-SPh}$ は NaBH_4 で再び Bu_3SnH に再生されて、反応に使われる。したがって、反応後の混合物には $\text{Bu}_3\text{Sn-SPh}$ は全く存在せず、分離が容易になるわけである。

また、スルホニルスタナンも NaBH_4 によって定量的スズヒドリドにもどすことが可能である。またアリルス

ルホンで、還元剤に高分子型 $\text{Resin}^+ \text{BH}_4^-$ を用いると少し様相が異なる。次式に示すように Resin^+ のスルフィン酸塩を生ずるので、アリルスルホンとして回収するのに向いている。

困みに、ヒドロキシ基のないアリルスタナンの E/Z 比の一例を、つぎに示す³⁰⁾。

ラジカル反応で、このように高い立体選択的な三置換オレフィンの生成は例のないことであり、示唆に富んだ内容を持っているように思われる。

一つの仮説としては、遷移状態ですでに OH 基からのスズへの配位が遷移状態における立体配置を固定化するものと考えられる。

8. 関連する脱硫反応

スズ化合物を用いる脱硫反応について述べる。

テトラチオフルバレン (TTF) は、そのテトラシアノキノジメタン (TCNQ) との錯体が、きわめて高い電導性を示すことから、有機金属時代のはしりとなった分野であるが³²⁾、その合成法はチオカルボニル化合物から二段階で行われているのが普通である³³⁾。

著者は、ヘキサブチルジスタナン存在下の光反応で一段で容易に、TTF 類を合成できることを見いだした³⁴⁾。

この反応は熱では進行せず、チオカルボニル体の吸収波長に相当する光照射で効率よく進む。

その後、この反応は Ingold らによって取りあげられ、その反応機構が詳細に検討されている³⁵⁾。

一般に C-S 結合をスズヒドリドで切断することは困難であるが、有機セレン化合物では十分実用的で例も多い³⁶⁾。

一方、Barton らによって、2級アルコールをラジカル的に還元する方法が報告されている³⁷⁾。

最後に、どのような構造の硫黄官能基が、ラジカルとして脱離しやすいかを知っておく必要があると考え、著者は次のような競争的脱離を比較検討した³⁸⁾。

つまり、R¹S[•]とR²S[•]が、その安定性を反映して、競争的に脱離する系を選び、最終的に生成するケトン(PhCOCH₂SR¹とPhCOCH₂SR²)の比から、脱離の方向を調べた。この結果、次の2つの系列が見いだされ、その構造によって、脱離性が著しく異なることが見いだされた。

なお、次の例では、いちど生成したスルフィニルラジカルが不均化しついでスズヒドリドでトラップされたと考えられるチオスタナンとスルホニルスタナンの生成が確認されている³⁹⁾。

9. おわりに

本稿では、著者らの脱硫的スタニル化と、その合成的応用について、研究の展開の様相をおりこんで概説した。

まだ不明の点も少なくなく、今後の検討を待たなければならないが、スズラジカルが攻撃して、硫黄ラジカルが脱離してゆくという、新しいパターンの反応を確立す

ることができた。

一般に合成化学の発展の過程をながめてみると、硫黄、リン、ハロゲンなどのヘテロ原子やケイ素などの果している役割は、きわめて大きいものがあると思われる。

たとえば、近年合成屋が有機ケイ素化学の知見を十分活用し、多くの成果をあげた、その背景には、単にケイ素の持つ多様な driving force のみならず、研究者の側から見た、有機ケイ素化学への取りつきやすさといったものがあつたのではなからうか。

このような親しみ易さ、気楽さが有機スズ化学にもようやく生れようとしてきた。

合成反応において、starting material の availability は大切なことであるが、研究者にとって、一つの research field の availability もまた重要なことである。

一般的に興味ある新しい反応でも、いざ自分の化合物の原料合成などに、即座に取り入れられるかという問題になると、いろいろな意味で(不勉強も入るが) barrier がある場合も少なくないと思われる。これが、research field の availability ということなら、とりわけ、その分野に余り習熟していない研究者にも、その availability を広げる工夫が、個々の分野の研究者にも望まれるのではなからうか。

たとえば、一例をあげれば、最近高分子試薬や高分子担持の試薬を用いる研究が、高分子の専門家でない合成化学の人たちによって、著しく増加しているが、これなどは、polymer chemistry の availability と言えよう。

農薬や安定剤などの分野で、有機スズ化合物の材料としての availability は大きく広がっているが、今後さらに research field における availability の大きく進展することを切に望むものである。

(昭和55年10月27日受理)

文 献

- M. Pereyre, J. Pomier, "The Application of Organotin Reagents in Organic Synthesis" in "New Application of Organometallic Reagents in Organic Synthesis", D. Seyferth, ed., Elsevier, Amsterdam, p. 161 (1976); P. J. Smith, "Organic Synthesis via Organotin Intermediates Some Recent Developments", Chem. & Ind., (London) 1025 (1976); 酒井鎮美, 化学, 32, 27 (1977); P. G. Harrison, "Tin Annual Survey Covering the Year 1975~1978", D. Seyferth, R. B. King ed., "J. Organometal. Chem., Library", Vol 4, 6, 8, 10, Elsevier, Amsterdam; I. J. Zuckerman ed., "Organotin Compounds: New Chemistry and Applications", Advances in Chemistry Series No. 157, A.C.S., Washington D. C., (1976)
- 永井洋一郎, 有合化, 34, 641 (1976); 桑嶋 功, *ibid.*, 37, 107 (1979); 尾島 巖, 淵上高正, *ibid.*, 37, 739 (1979); P. F. Hudrlik, "New Applications of Organometallic Reagents in Organic Synthesis", D. Seyferth ed., Elsevier, Amsterdam, p. 127 (1976); J. K. Rasmussen, *Synthesis*, 1977, 91; T. H. Chan, I. Fleming, *Synthesis*, 1979, 761
- W. C. Still, A. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1927 (1978)
- E. Block, "Reactions of Organosulfur Compounds", Academic Press, New York (1978)
- Y. Ueno, M. Okawara, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1893 (1979)
- G. L. Grady, H. G. Kuivila, *J. Org. Chem.*, 34, 2014 (1969)
- Y. Ueno, S. Aoki, M. Okawara, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 5415 (1979)
- D. A. Evans, G. C. Andrews, *Acc. Chem. Res.*, 7, 147 (1974)
- 細見 彰, 有合化 34, 215 (1976)
- 小杉正紀, 右田俊彦, *ibid.*, 38, 1142 (1980)
- R. M. Fantazier, M. L. Poutsma, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 5490 (1968)
- SH⁺ 反応とは、求核置換における SN2 と SN2' との関係を、ラジカル置換反応において考えるもので、次のように、アリル基などの末端からラジカル的に置換反応が進行する形式をいう。

$$A\cdot + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{B} \longrightarrow A-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{B} + \cdot\text{B}$$
- T. Migita, M. Kosugi, K. Takayanagi, Y. Nakagawa, *Tetrahedron*, 29, (1973); M. Kosugi, K. Kurino, K. Takayama, T. Migita, *J. Organomet. Chem.*, C11 (1973)
- E. J. Corey, R. H. Wollenberg, *J. Org. Chem.*, 40, 2265 (1975)
- K. Narasaka, M. Hayashi, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.*, 1972, 259
- K. Hirai, Y. Kishida, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 2743
- T. Nakai, H. Shiono, M. Okawara, *Chem. Lett.*, 1975, 249; T. Hayashi, H. Midorikawa, *Synthesis*, 1975, 100
- D. Savoia, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1977, 123
- Y. Ueno, S. Aoki, M. Okawara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 683
- Y. Naruta, S. Ushida, K. Maruyama, *Chem. Lett.*, 1979, 919; Y. Naruta, K. Maruyama, *ibid.*, 1979, 881, 885
- A. Hosomi, H. Iguchi, M. Endo, H. Sakurai, *ibid.*, 1979, 977

- M. Pereyre, J. Pomier, "The Application of Organotin Reagents in Organic Synthesis" in "New Application of Organometallic Reagents in Organic Synthesis", D. Seyferth, ed., Elsevier, Amsterdam, p. 161 (1976); P. J. Smith, "Organic Synthesis via Organotin Intermediates Some Recent Developments", Chem. & Ind., (London) 1025 (1976); 酒井鎮美, 化学, 32, 27 (1977); P. G. Harrison, "Tin Annual Survey Covering the Year 1975~1978", D. Seyferth, R. B. King ed., "J. Organometal. Chem., Library", Vol 4, 6, 8, 10, Elsevier, Amsterdam; I. J. Zuckerman ed., "Organotin Compounds: New Chemistry and Applications", Advances in

- 21) Y. Ueno, H. Sano, M. Okawara, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1767 (1980)
- 22) R. E. Hackler, T. W. Balko, *J. Org. Chem.*, **38**, 2106 (1973)
- 23) K. Hirano, T. Taguchi, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **20**, 2348, 2357 (1972)
- 24) T. Nakai, A. Ari-izumi, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 2335
- 25) Y. Ueno, H. Sano, M. Okawara, *Synthesis*, (1980) in press
- 26) 文献 19 参照。なお、最近の興味ある合成例として、ホウ素置換のアリルカルバニオンが用いられている。
H. Yatagai, Y. Yamamoto, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4548 (1980)
- 27) Y. Ueno, M. Ohta, M. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, **197**, C1 (1980)
- 28) 上野芳男, 青木盛一, 大河原 信, 第 37 回有機合成化学総合研究発表講演会, 予稿集 p. 28 (1980); Third International Conference on Organic Synthesis, Madison, Abstract p. 57 (1980)
- 29) 上野芳男, 佐野 寛, 大河原 信, 未発表データ
- 30) 脱硫的スタニル化におけるアリルスタナンの E/Z 比については, 文献 7, 27 参照
- 31) 上野芳男, 大河原 信, 日化第 41 春季年会, 予稿集 II, p. 986 (1980)
- 32) A. F. Garito, A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.*, **7**, 232 (1974); M. Narita, C. U. Pittman, Jr., *Synthesis*, **6**, 274 (1976); 上野芳男, 有合化, **34**, 958 (1976)
- 33) 置換基 (R) がシアノ基などの強い電子吸引性基の場合は, 三価リン化合物で二量化する。
W. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1412 (1970); *Idem, ibid.*, **95**, 4379 (1973); Z-I Yoshida, G. Kawase, S. Yoneda, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 331
- 34) Y. Ueno, A. Nakayama, M. Okawara, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7440 (1976)
- 35) D. Forrest, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3868 (1978)
- 36) K. Kondo, N. Sonoda, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 803; P. Koch, *ibid.*, **1975**, 2087; K. B. Sharpless, T. Hori, L. K. Truesdale, C. O. Dietrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 269 (1976); D. L. J. Clive, G. J. Chittattu, V. Farina, W. A. Kier, S. M. Menchen, C. G. Russell, A. Singh, C. K. Wong, N. J. Curtis, *ibid.*, **102**, 4438 (1980)
- 37) D. H. R. Barton, S. W. McCombie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1975**, 1574
- 38) 上野芳男, 宮野忠昭, 大河原 信, 第 20 回有機ラジカル反応討論会, 予稿集, p. 24 (1979)
- 39) 上野芳男, 臨 護, 大河原 信, 未発表データ

会 費 ご 送 金 方 お 願 い

本年度も会務が円滑に行えます様に、会費を前納下されたくご協力のほど切にお願い申し上げます。

会則で「会員は会費を前納すること」となっております。

昭和 56 年度 (1 月～12 月) 会費

正 会 員	7,000 円/年
学生会員	3,000 円/年

◎ご送金は・現金書留・小為替

・振替口座 (東京 0-157690 番 用紙は昨年 12 月号綴込をご利用頂くか、郵便局のものをご利用なされても結構です。)

・銀行振込 (第一勧業銀行 飯倉支店 普通預金口座 No. 058-1000014)

◎お願い 銀行振込みをご利用の方は事前に会員番号、氏名、所属等をお知らせ下さい。