典型金属の特性を活かした有機合成

野 崎

—*

Organic Synthesis Utilizing the Characteristics of Typical Metals.

Hitosi NOZAKI*

The concept of combined acid-base attack is important for understanding the behaviour of R_3Al or R_2AlX type reagents as well as to explore further synthetic applications. The topics will involve such molecular rearrangements as Claisen type, pinacol-pinacolone type, and alk-5-en-5-olides-cyclohexane-1,3-diones type. All rearrangements are induced by the action of organo-aluminium reagents and the former two proceed under uptake of nucleophiles from aluminium on the carbonyl carbon. Reaction of enol phosphates with organoaluminium reagents is catalyzed by $Pd(PPh_3)_4$ complex to produce $C=C-R$ type products.

はじめに

頂いた題で何が書けるだろうか。ここ10年ほどの間に活躍の目立った金属は、何といってもLi, Al, 近頃ではSnだろう。MgのGrignard反応剤は80年を超える歴史を重ね、今日なお有機典型金属の王座を占めており、あまりにも日常化している。Na, K, Csについては特に書きたいことがなく、Zn, Cd, Hgは遷移金属に入るので除外する。

Liの有機化学での役割はすでに何篇かの総説¹⁾で論じられている。ブチルリチウムが市販されるようになり、また第3周期のP, S, そしてSiの炭素イオン安定化に及ぼす効果が注目されている現代に有機リチウムの果たした役割はまことに大きい。Grignard反応剤をしのぐ勢いともいえる。論じ出したらキリがないので割愛する。

Alについては永田亘らの仕事²⁾が有名で、その他の領域をカバーした総説³⁾や、また著者らが自分たちの関心を解説したもの⁴⁾も出ている。しかしその後の動きが一番活発のように思われるので、本稿では1980年以降の発表に絞って、Alの化学をまとめることにしたい。Al反応剤の特性を「酸・塩基複合効果」の観点でとらえ、その合成化学的应用を論じよう。大きい題を掲げながら、その一部分しか扱わないことをまずお断わりしておく。

1. Al反応剤の特性—酸・塩基複合効果^{4c)}

何度も書いたことだが、ポイントだけ再述する。B. B. Sniderらが Et_2AlCl , $MeAlCl_2$ などをLewis酸に使って面白いエン反応の合成的利用を論じている⁵⁾。 $AlCl_3$ もたしかにLewis酸である。しかし $Al(O-CHMe_2)_3$ はどうか。Meerwein-Ponndorf-Verley還元の間段階ではイソプロピル基のメチン水素が $H^\oplus$ として基質ケトン体 R^1COR^2 のカルボニル炭素へ移る。そしてアセトンがAlから離れていくので、 $R^1CH(O-Al<)-R^2$ という還元体ができる。このプロセスが6員環形式で進むことはよく知られている。Alがケトンのカルボニル酸素にたかるところは早い平衡で、反応速度をも生成物をも支配しない。 $H^\oplus$ の移動こそ律速であるから2-プロパノールの代りに光学活性な2-ブタノールを使えば不斉合成ができる。この場合Al反応剤がLewis酸として振舞うところは重要でない。基質をとりこんだ上で、これに塩基として作用する過程が大切である。このように酸・塩基が複合的に働く作用を重視することこそ、Al反応剤を用いる系でつねに留意すべき点であり、この観点にたつてはじめてその反応を統一的に理解でき、拡張を計れる場合が少なくない。

たとえばネロールやゲラニオールのリン酸エステル $Me_2C=CHCH_2CH_2CMe=CHCH_2OPO(OEt)_2$ の環化である。 $^tBu_2AlOAl^tBu_2$ をテトラヒドロフラン中で作用させる。Alのひとつがエステルの $P=O$ 酸素に配位すると $C=CH-CH_2-O$ 原子団の $C-O$ 結合がイオン化する。 $C=CH-CH_2^\oplus$ を作るかたわらに発生する $^\ominus O$

* 京都大学工学部工業化学教室 ()

* Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University ()

-P 酸素を今ひとつの Al がとりこんで、式 (1) のイオン対ができる。

Al の酸性によって式 (1) の錯体 (1+2) を作る過程は、錯体形成のつねとしておそらく可逆的なであろう。しかしこの錯体化によって事実上裸のアリル陽イオン (1,3) を作る点が新しい。また加溶媒分解による陽イオン形成とちがうのは、陽イオン種を低エネルギーレベルで作り出しており、しかも極性溶媒がイオンをとりこんで了って失活させるおそれのない点である。この条件下においては、1 は 3 に異性化し、さらに閉環して 4 になる。4 は脱プロトンにより、リモネン、テルピノレンとなるが、収率はそれぞれ 50 %, 30 % と高い。これとは異なり、リン酸ネリルエステルを R_2AlOAr 型反応剤で扱うとき、Ar が 2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニルであったとしよう。リン酸エステル部は $[\text{O}=\text{P}(\text{OEt})_2-\text{O}-\text{AlR}_2-\text{OAr}]^{\ominus}$ という錯陰イオン (またはそれにもう 1 モル R_2AlOAr の結合した形。ここに Al 反応剤はつねに 2 モル以上の大過剰に使用する) を作っている。その中でプロトン引き抜きをやるのは -OAr 酸素だろうが、そのまわりを *t*-ブチルがかこんでいる。この立体障害のため、4 のメチル基プロトンが選択的に抜かれて、リモネンが 98 % 以上の高選択率で生成する。やはりプロトン引き抜きこそが律速過程なのである。

2. Al 反応剤による $\text{S}_{\text{N}}1$ 型、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 型反応⁶⁾

式 (2) に示す反応の基質は酢酸シクロプロピルメチルである。 Me_3Al の作用により 3 員環は開いてメチル

化される。

この際基質の光学純品を作っても反応させても、光学活性が生成物では失われている。念のためオレフィン結合を切り、カルボン酸に導いても、旋光度は 0 である。

アセトキシル基を Me_3Al (2.5 モル使用) が引っ張り出し、おそらく式 (3) のようにサンドウィッチして求核性を殺し、裸の陽イオンを作る。開環した陽イオンもかなりの寿命をもち平面イオンとして振舞うのであろう。陽イオン種を経て光学活性が失われるという意味で $\text{S}_{\text{N}}1$ 型といえる。

これに反して式 (4) のメチル化はシクロプロパン炭素の配置の反転を伴う $\text{S}_{\text{N}}2$ 型の反応である^{6b)}。

式 (4) の反応はシクロペンタノン側鎖の α 炭素上でメチル化を立体選択的に進ませるという意味がある。これは式 (5) を考えて説明できる。

ゲラニオールやネロールのリン酸エステルの反応に話をもどそう^{6a)}。 R_2AlX ($\text{X}=\text{OPh}$, NHPh , SBu^t など) との反応をヘキサン中で行なうと、ゲラニル X, ネリル X 型生成物が特異的に高収率で生成する。ネリル体の反応を CH_2Cl_2 中でやると式 (1) と同じ環化によって、リモネンとテルピノレンができる。ゲラニル体は同じ条件では複雑な混合物となる。溶媒が反応を大きく支配する。

求核剤の攻撃がヘキサン中で $\text{S}_{\text{N}}2$ 型に進むことに興味をもち、表 1 に示したようにカルベオールのリン酸エステルについて、置換の立体化学を調べた^{6b)}。明らかに配置の反転を伴うことが見られる。また表 2 においてカルベオールの水酸基の根元に D を入れておき、脱離基のあったところに求核剤が入る $\text{S}_{\text{N}}2$ と、アリル転位を伴う置換との割合 (α/γ 比) を調べた。アリル転位を伴う γ 攻撃はかなりの割合におこるが、ここでも脱離基とは反対側からの攻撃が圧倒的に多い。本当の $\text{S}_{\text{N}}2'$ は脱離基

Table 1 S_N2 reaction by means of R_2AlX in hexane.

Substrate	Reagent X	Product 2		
		Yield ^{b)} (%)	cis ^{e)} (%)	trans ^{e)} (%)
<i>cis</i> -1	OPh	80	2	98 (84/16)
<i>cis</i> -1	SPh	92	3	97 (60/40)
<i>cis</i> -1	NHPh	70	12	88 (76/24)
<i>trans</i> -1	OPh	86	89 (90/10)	11
<i>trans</i> -1	SPh	94	90 (76/24)	10
<i>trans</i> -1	NHPh	87	99 (82/18)	1

Table 2 Solvent effect on Me_2AlOPh reactions.

Solvent	Yield (%) ^{a)}	trans (α/γ)	cis (α/γ)
Hexane	80	98 (84/16)	2
CH_2Cl_2	70	76 (74/26)	24 (71/29)
Et_2O	79	87 (75/25)	13 (77/23)
DME	82	57 (63/37)	43 (63/37)
THF	91	25 (60/40)	75 (63/37)

と同じ側からの攻撃が許容となっている。 R_2AlX による求核置換はここにも特徴がある。いずれも基質と反応剤

66 : 34

が錯体を作り、それが分子間で、おそらく会合体を作って、反応すると考えれば説明はつく。

なお分子鎖の一端に酢酸アリの原子団、他端にシリルエノールエーテル原子団を有する基質はアルミニウム反応剤と反応して閉環し、環状ケトンを生じる⁷⁾。式(6)にその一例を示すが、1がスムーズに反応して高収率、高選択率で2を与えるのに反し、3の異性体が反応に長時間を要して収率も低くかつ混合物を与えるのが印象的である。

これも $[O=CMe-O-AlR_2-OAr]^\ominus$ 型陰イオンが緊密イオン対の段階ですでに Si 原子を叩いてエノラート陰イオンを作り出し、その近くにあるアリル陽イオンと再結合させる。両者が接近して反応に好都合な位置をとるときに限って円滑に反応すると考えて、説明ができる。

このような反応例を通覧して感じることは、 S_N 反応や脱離反応の今までの蓄積はまことに大きいものではあるが、有機アルミニウム反応剤の挙動はその常識を大きく逸脱している。その特徴は何より、中性に近い条件で、酸・塩基の協同作業が反応の円滑な進行を可能にしている点にある。そしてまた炭素陽イオンの化学にも新しいアプローチを与えてくれるし、酵素反応における炭素イオンの挙動を理解するためのモデルを提供してくれる。

最近大嵐⁸⁾ はアリルアルコールの酸化によって得られる 2,3-エポキシアルコールと R_3Al 体との反応を試み

Table 3 Reaction of epoxy alcohol with R_3Al . a: Me_3Al , b: $PhC \equiv CAlEt_2$, c: $Me_3SiC \equiv CAlEt_2$ d: tBu_2AlH , e: tBu_3Al

表3のような結果を得た。これによってアリルアルコールの3位にRを導入し、1,2-ジオールに変換することが可能になった。ここでも3位へのRの導入は配置の転換を伴う。エポキシ酸素を入れるときに、配置の制御ができるので、こうした形の隣接不斉炭素の配置を好ましいものに制限して作り出す技術のひとつとして役立つことであろう。

3. Al 反応剤の酸・塩基攻撃による転位反応

アリルビニルエーテルを加熱すると、200℃付近で転位をおこし、4-ペンテナールに異性化する。アリルフェニルエーテルが Claisen 転位して *o*-アリルフェノールを生じるのと機構的には同じ 3,3-シグマトロピーである。しかし芳香族を含む系が Lewis 酸で加速される系は知られているのに、純脂肪族基質の転位は Lewis 酸によって全く影響されない。

ところが Me_3Al や $^t\text{Bu}_3\text{Al}$ もしくは $^t\text{Bu}_2\text{AlH}$ が意外にも反応を顕著に加速し、室温、短時間の処理で、スムーズに骨格を組変えることがわかった⁹⁾。ただし単純な転位によって生じるはずのアルデヒド基に Me^- や H^- の求核付加したものが収率よく得られる (式7)。Al はエー

R ¹	R ²	Y (%)	E/Z
ⁿ Bu	H	82	38/62
ⁿ Bu	Me	89	45/55
Ph	H	93	100/0
H	Ph	91	—
		90	—

R ¹	R ²	method	Y (%)	E/Z
ⁿ Bu	H	A	84	39/61
		B	81	43/57
ⁿ Bu	Me	A	77	52/48
Ph	H	A	67	100/0
H	Ph	A	86	—
		B	87	—
vinyl- <i>O</i> -2-cyclohexenyl		A	78	—

A: Et_2AlSPh (2.5 eq)

B: Et_2AlCl (2.0)- PPh_3 (2.2 eq)

テル酸素に配位して $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}$ のアリル-酸素結合をイオン化しやすくする。他方 $\text{C}(\beta)=\text{C}(\alpha)-\text{O}$ 結合の α 炭素に R^- または H^- の攻撃がおこり、同時に β 炭素とアリル末端炭素との結合ができる。こうしたプロセスがおそらく協力的に進行するものと信じられる。

この反応を活用すると、式(8)のような合成がやれる。また式(9)、式(10)の付表で生成物中に $\text{PhCH}=\text{CH}$ -原子団が存在するときに限って生じる $\text{C}=\text{C}$ 結合は *E* 配置をとる。他の例がすべて二重結合の配置について選択性が低く、*E/Z* 比が 2:3 から 1:1 というのが、この新方法の泣きどころである。熱による転位が高い *E* 選択性をもつことは良く知られている。ここに式(10)の A 法は Et_2AlSPh を、B 法では Et_2AlCl と PPh_3 との混合物を用い、 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 中室温で反応させる。

また $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CHCH}_2^+ \leftrightarrow \text{Ph}-\text{CH}^+-\text{CH}=\text{CH}_2$ で示されるアリル陽イオンが遊離であれば、 α 位、 γ 位で

の反応比がその生成の履歴とは無関係になるであろう。しかし式(9)、(10)付表に示すとおり、原料におけるPh基の置換位置に応じ、異なる生成物が得られることは協力機構の3,3-シグマトロピーという考え方を支持するものといえる。

最近山本尚ら¹⁰⁾は式(11)に示すように、オキシムスルホナートを R_3Al で処理し、Beckmann 転位と同時にRを導入するという変換反応に成功した。式(12)により、本反応を南米産毒ガエルのプミリオトキシシンC全合成に応用している。転位とアルキル化によってイミンが生じるが、同じ容器内で還元を行ない、二級アミン体を生成させる点に工夫がある。さらに本法をソレノプシンA, B (式13) の合成にも拡張している¹¹⁾。

関連して山本尚らは最近¹²⁾ $\text{ArO-AlMe-OSO}_2\text{CF}_3$ (ただし $\text{Ar}=2,6\text{-ジ-}t\text{-ブチル-4-メチルフェニル}$) で示される新反応剤を考案して、式(13)のような分子内Friedel-Crafts 型反応により、イソペンテニルアルコールのプレニル化に成功している。人工的なイソプレニロゲ化反応といえる。形式的にはClaisen 転位のビスホモローグのように見えて、本質は全然別個の反応である。

話を酸・塩基複合系にもどすが、大堀らは最近式(14)のような転位反応を観察している¹³⁾。

硫酸によるジオールの脱水が左へ進むことは公知である。三級水酸基がまず脱離し、二級水酸基の根元から水素が動いてきて、メチルケトンを生じる。一方その二級水酸基を選択的にアセチル化するのは容易であるが、こうして脱離を容易にしておいてから $\text{Et}_2\text{AlC}\equiv\text{CPh}$ を作用させてみる。アセトキシ基が抜けてそのあとをフェニルが埋め、そのあとへは $\text{PhC}\equiv\text{C}-$ 基が入る。おそらく協力的な機構で転位と $\text{C}-\text{C}$ 結合の生成とがおこって、もとの水酸基のうち二級のものが失われた形の生成物が得られる。1,2-ジオール体のピナコール・ピナコロン転位は強酸性で行われるが、反応条件を中性にかえ、かつ従来はなかった方向に反応を規制したという意味がある。

1,2-ジオール体のモノアセタートについて一般性のある反応と言える。

さらに式(15)は6員環ケトンのプレゴン1を7員環1,3-ジケトン3に変換するものである。中間体2を Et_2AlSPh で処理するのだが、ラク톤のカルボニルにAlが配位し、ラクトン環を切って $-\text{CO}-\text{SPh}$ 原子団(チオールエステル官能基)とAlエノラートとを生成する。エノラートがチオールエステルを攻撃して1,3-ジケトンに変換する。この転位の収率は90%を超える。3はエノール化し得ないβ-ジケトンである。式(16)で $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{H}$; $\text{R}^2 = \text{Me}, -(\text{CH}_2)_4-, -(\text{CH}_2)_6-$ のものについて式に示したような相互変換がきれいに達成される。しかし太陽エネルギーの化学的変換にこれを利用する計画はない¹⁴⁾。

やや意味は異なるが、エノンに対するシアノトリメチルシランの付加において、内本らは興味深い転位反応を認めている¹⁵⁾。式(17)に示したとおり、 Me_3SiCN とエ

ノン1との反応では Et_3Al 0.2等量の共存で定量的に1,2付加体4を生じる。これに Et_3Al 2等量を加え、テトラヒドロフラン中3h還流すると、2a/2bの比67/33の混合物が95%の収率で得られた。一方 Et_3Al 2等量を加えトルエン中室温に一夜放置すると、2a/2bが46/54の混合物が96%の収率で得られた。いずれも容易に3a, 3bに導くことができる。この反応は永田亘ら²⁾

Table 4 Alkylation and alkynylation on sp^2 carbon.

Substrate	Reagent	Time (h)	Y (%)
	Me_3Al	2	91
	Et_3Al	3	71
	$Me(CH_2)_4C\equiv CAIEt_2$	3	57
	Me_3Al	2	94
	Et_3Al	2	80
	$PhC\equiv CAIEt_2$	3	67
	Me_3Al	5	72
	$PhC\equiv CAIEt_2$	6	70

Pd(PPh₃)₄ (0.1), CH₂ClCH₂Cl at 25 °C

の有名なヒドロシアン化と同等の効果をもつわけである。 Me_3SiCN は製取、取り扱いともに容易な安定体で、HCN をいじらなくてすむ点にメリットがある。1,2-付加体の $\ominus:C\equiv N$: が Et_3Al で運ばれるわけだが、 $\ominus:C\equiv N-\ominus Al$ 、 $Et_3 \rightleftharpoons Et_3Al-C\equiv N$: もしくは $Et_3Al \cdots C\equiv N-\ominus AlEt_3$ といった種が関与しているのだろう。対イオンはもちろん $Me_3SiO-\oplus C=C=C \rightleftharpoons Me_3SiO-C=C-C^\oplus$ で示されるアリル陽イオンである。こうして Et_3Al は $\ominus:C\equiv N$: を引き出し、再提供するわけで、酸・塩基複合系の典型である。

4. Al 反応剤と遷移金属との組み合わせ

最近 Al 反応剤を他の金属とくに遷移金属と組み合わせて使うことが多くなった¹⁶⁾。特に有名なのが Tebbe 錯体 $Cp_2Ti(Cl)(CH_2)AlMe_2$ である。 $CpTiCl_2$ と Me_3Al とから作られる。その (Cl) , (CH_2) は Ti と Al とに橋かけしている。そして CH_2 原子団は炭素 2 価陰イオンの性格をもち、 $RCOR'$ を $RC(=CH_2)R'$ に、 $R-COOR'$ を $RC(=CH_2)OR'$ に変換する¹⁷⁾。われわれも Et_2AlCl 共存下に $BrCH_2CO-R$ (R =アルキル, アリール, アルコキシ) を Zn で還元して, Al エノラートを作り出しているが¹⁸⁾, この還元法を CH_2I_2 に適用して CH_2^{2-} 相当体を作り出し, Wittig 型オレフィン合成に応用し成功している¹⁹⁾。

ここで述べようと思うのはリン酸エノールエステル $C=C-OPO(OPh)_2$ を R_3Al または $RAIR'_2$ と反応させて, $C=C-R$ を得るという反応である。最近 $C=C-X$, ただし X =ハロゲン²⁰⁾, SPh ²¹⁾ などの基質を $RMgX'$ と反応させて, $C=C-R$ 体を得る目的で, Ni, Pd の錯体を触媒として使う系がいろいろと開発されている。しかし, $>CH-CO-$ 型先駆体を $>C=CX-$ 型中間体にかえるのは必ずしも容易でない。ところが上記リン酸エステルは対応するリチウムエノラート $>C=C(OLi)-$ に $Cl-$

$PO(OPh)_2$ を作用させて作れるし, エノラートをのぞむ形の $C=C$ をもつように作り出すことは可能となっている。ケトン $>CH-CO-$ から, のぞましい方向に $C=C$ を出させて $>C=CR-$ 型オレフィンに変換することができて, これも Wittig 反応の欠を補う意味がある²²⁾。表 4 にこの反応の一般性を示す。また式 (18), (19) のような系にも適用できる。本反応の特徴は $C=C-SPh$ の官能基に対して不活性なことである。式 (20) はカルボン酸誘導体のケトンへの変換である。

R ¹	R	Time (h)	Y (%)
Ph	Me	1	64
	Et	2	(55)
ⁿ Pr	Me	1	83
	Et	2	(82)
	$PhC\equiv C-$	2	83

 $R_3Al(2)$, Pd(PPh₃)₄ (0.1), PhH, 25 °C

そして式 (21) はケトン基を 1,2 移動させ, もとのケトン基のカルボニル炭素にはアルキル基を入れるという合成を可能にする。この種の反応ではまず $C=C-X$ のシグマ結合に Pd, Ni などが「酸化的挿入」し, $Mtl-R$

のRがXと交換したのち, Pd, Niの「還元的脱離」でC=C-R結合が生じ, 触媒が復生するとされている。そうするとAlは全くの脇役だが, 今後の有機合成はまさにこの例にみるように主役, 脇役入りみだれての複雑な様相を呈し, ますます精細を極めて行くのだろう。

AlエノラートのことやSnの面白い利用(向山光昭, 大河原六郎ら)についても言及したかったが, 余白がなくなった。今回は割愛させて頂くことにする。

(昭和57年5月31日受理)

文 献

- 1a) 大塚斉之助ら編, 金属の特性を活かした新しい有機合成反応(化学の領域増刊117), 南江堂(1977), pp. 19-43
- b) 檜山為次郎, 化学, **33**, 440 (1978)
- c) 檜山為次郎, 有合化, **37**, 982 (1979)
- d) 丸岡啓二, 山本 尚, 化学, **34**, 366 (1979)
- 2) 文献1a, pp. 105-114; W. Nagata, M. Yoshioka, *Org. Reactions*, **25**, 255 (1977)
- 3) 文献1c, pp. 1017-1021
- 4a) H. Yamamoto, H. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 179 (1978)
- b) 大嶋幸一郎, 野崎 一, 有合化 **38**, 460 (1980)
- c) H. Nozaki et al., B. M. Trost, C. R. Hutchinson (ed.), "Organic Synthesis Today and Tomorrow (IUPAC)", Pergamon, 1981, pp. 241-250
- 5) B. B. Snider, E. A. Deutsch, *J. Org. Chem.*, **47**, 745 (1982) および引用文献, とくに B. B. Snider, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 426 (1980)
- 6a) T. Hiyama, Y. Morizawa, Hajime Yamamoto, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2151 (1981)
- b) A. Itoh, S. Ozawa, K. Oshima, S. Sasaki,

- Hajime Yamamoto, T. Hiyama, H. Nozaki, *ibid.*, **53**, 2357 (1980)
- 7) A. Itoh, K. Oshima, H. Yamamoto, H. Nozaki, *ibid.*, **53**, 2050 (1980)
 - 8) T. Suzuki, H. Saimoto, H. Tomioka, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.*, 印刷中, 日化45春季年会, 2H 09, 東京(1982)
 - 9) K. Takai, I. Mori, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 3985 (1981)
 - 10) K. Hattori, Y. Matsumura, T. Miyazaki, K. Maruoka, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7368 (1981)
 - 11) Y. Matsumura, K. Maruoka, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1929 (1982)
 - 12) Y. Yamamura, K. Umeyama, K. Maruoka, H. Yamamoto, *ibid.*, **23**, 1933 (1982)
 - 13) S. Kanemoto, Y. Morizawa, K. Oshima, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press.
 - 14) H. Tomioka, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 99 (1982)
 - 15a) K. Utimoto, M. Obayashi, Y. Shishiyama, M. Inoue, H. Nozaki, *ibid.*, **21**, 3389 (1980);
 - b) 内本喜一郎, 若林幸雄, 井上正治, 溝畑浩司, 野崎 一, 日化45春季年会, 3C 15, 東京(1982)
 - 16) 根岸英一, 化学増刊96, 有機合成における新しい反応剤, 化学同人(1982), pp. 49
 - 17) S. H. Pine, R. Zahler, D. A. Evans, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3270 (1980)
 - 18) K. Maruoka, S. Hashimoto, Y. Kitagawa, H. Yamamoto, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 3301 (1980)
 - 19) K. Takai, Y. Hotta, K. Oshima, H. Nozaki, *ibid.*, **53**, 1698 (1980)
 - 20a) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4374 (1972)
 - b) R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 596
 - c) S.-I. Murahashi, M. Yamamura, K. Yanagisawa, N. Mita, K. Kondo, *J. Org. Chem.*, **44**, 2408 (1979)
 - 21) H. Okamura, M. Miura, H. Takei, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 43
 - 22a) K. Takai, K. Oshima, H. Nozaki, *ibid.*, **21**, 2531 (1980)
 - b) M. Sato, K. Takai, K. Oshima, H. Nozaki, *ibid.*, **22**, 1609 (1981)