遷移金属の特性を利用した有機合成

早川 芳宏*・野依 良治**

Advances in Organic Synthesis Promoted by Transition Metal Complexes.

Yoshihiro HAYAKAWA* and Ryoji NOYORI**

Recent progress in organic synthesis using transition metal complexes is reviewed. Emphasis is made particularly on (1) reactions based on the nucleophilicity and reducing ability of low-valent metals, (2) organo-copper chemistry, (3) reactions caused by the electrophilic activation of π -ligands by electron-deficient metal moieties, and (4) reactions of metal-carbenoids. The mechanistic aspects are also discussed briefly.

1. はじめに

遷移金属錯体を用いる有機合成化学のここ10数年来の進歩は目覚しく、比較的新しい方法論ながらその重要性和有用性の観点からすでに確固たる地位を築くに至っている。現在では工業原料の大量合成から高次構造をもつ化合物の精密合成にいたるまで不可欠の手段を提供している。

有機化学反応には物理的プロセス(電子の授受・移動)と化学的プロセス(結合の切断と生成)が含まれるが、遷移金属錯体を用いる有機反応においては、これらのプロセスが中心金属の配位圏内で起こる場合と配位圏外で進む場合にわけられる。ある場合には金属から有機物質への(あるいはその逆の)電子移動のみが重要であり、金属は反応開始時の電子の授受に関与したのちは反応圏外に去り、以下のプロセスに重要な役割りを果さない¹⁾。この種の反応として、たとえば古く、3価鉄や2価の銅

を用いるフェノールの酸化的カップリングが知られているが²⁾、この他にはこのタイプの反応で有機合成に汎用されるものはこれまで必ずしも多くない。一方、有機基質は遷移金属と相互作用したのちしばしば金属配位子として配位圏内に滞り、ついで金属-配位子間あるいは配位子相互の化学反応を行う。当然この場合には中心金属の性質が反応の支配因子となる。金属の種類、酸化状態、配位子数、電子的、立体的性質などによって多種多様の反応が起こる。遷移金属としての特性が最も顕著に発揮されるわけで、金属の選択とその錯体の設計が所期の反応の成否の重要な鍵を握る。実際、これまで知られている遷移金属錯体が関与する有機反応の大部分はこの範ちゅうに属し、合成化学の見地からも有用なものが多い。本稿では主としてこのタイプの有機合成反応の最近の進歩を紹介する。なお、この分野には多くの総説や成書があるので参考にされたい³⁾。

2. 低原子価錯体の還元性、求核性を基盤とする反応

低原子価遷移金属錯体は顕著な還元性ないしは求核性

* 名古屋大学化学測定機器センター ()

* Chemical Instrument Center, Nagoya University ()

** 名古屋大学理学部化学教室 ()

** Department of Chemistry, Nagoya University ()

*1 nは形式的酸化数を表わしたものでn価のイオンを意味するものではない。

*2 ラジカル種 $\text{R}\cdot$ 生成の反応機構として $\text{RX} + \text{M}^n \longrightarrow \text{R}\cdot + \text{M}^{n+1}\text{X}$ も考えられるが両者を区別することは難しい。いずれの機構を経由しても最終的に同じ結果を与えるので通常、区別せずに議論されることが多い。

をもつ。R-X (X=ハロゲンなど電気陰性基) 型有機化合物に金属錯体“M”を作用させると、多くの場合 M の R-Xσ 結合への挿入が起こり RMX を生ずる。この反応は全体的に2電子還元プロセスであり、一般に基質の金属への「酸化的付加」と総称されるが¹⁾、反応機構的には金属の基質への背面攻撃による S_N2 型遷移状態を経るもの(式3)、前方からの攻撃による3中心遷移状態を経由するもの(式4)、および1電子移動による遊離基生成を経る連鎖反応(式5)²⁾ならびに非連鎖反応(式6)³⁾など複雑である。R-M 結合には M に配位したオ

レフィン、一酸化炭素などの不飽和基質が挿入したり、X がアルキル置換されたりしたのち金属が脱離し、生成物となる。金属の脱離に際し、低原子価金属が再生する場合(いわゆる還元的脱離)と、金属が高酸化段階の状態のままで脱離する場合がある。前者の反応では触媒サイクルが成立し、後者の反応は化学量論的となる(図1)。

ニッケル(II) 錯体触媒下にハロゲン化アリールと Grignard 反応剤を作用させると交差カップリングが起こる⁶⁾。反応はニッケルに関して触媒的に進行する(図2)⁷⁾。この反応をジハロゲン化アリール化合物に適用し、重縮合すると、高分子アリール化合物が合成できる⁸⁾。生成物のうちポリチエニレンはヨウ素のような電子受容体をドーピングすることによって電気伝導性を示すようになる⁹⁾。銅触媒を用いると α, ω-ジブromoアルカンの重合も可能となりポリメチレンが生成する¹⁰⁾。

類似の交差カップリング反応は Pd(0) 触媒を用いて

Fig. 1 Organic reactions involving an oxidative addition process.

Fig. 2

Ar = *m*-, *p*-phenylene, 2,4-, 2,5-thienylene, 1,1'-ferrocenylene, etc.

も起こり、モクパライド (1)¹¹⁾ やデヒドロビタミン A¹²⁾ の合成に利用された。

ハロゲン化アリール、ビニルと Pd(0) との反応で生成する有機パラジウム化合物は容易にカルボニル、オレフィンなどの挿入反応を受ける (Heck 反応)¹³⁾。ハロゲン化水素捕捉剤としてアミンを用いるとパラジウムは触媒的に作用する。Pd(0) 錯体のほか、Pd(II)-ホスフ

イン混合物も触媒として用いられる。後者では活性種として低原子価パラジウムが生成しているものと考えられている¹³⁾。この反応は応用性が高く、含窒素化合物の分子内反応によるインドール酢酸などの各種複素環合成のほか¹⁴⁾、センダペリン (2)¹⁵⁾ や β -ラクタム抗生物質、3-アミノノカルジシン酸 (3)¹⁶⁾ の合成成功例がある。最近、ハロゲン化ベンジルのカルボニル化も見い出され¹⁷⁾、クルブラリン (4) の合成に用いられた¹⁸⁾。同様の反応は Ni(0) 錯体を用いても進行する。臭化ビニルとニッケルカルボニルの反応を利用してマラスミン酸 (5)¹⁹⁾、フルラノライド (6)²⁰⁾ が合成された。

α, β -エポキシケトンがPd(0)錯体の作用によって収率良く β -ジケトンに変換される²¹⁾。反応は0価パラジウム錯体のエポキシドへの求核攻撃に始まると考えられる。

$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ も強い求核性を示す。R-X型基質との反応では基質への求核攻撃ののちカルボニルの挿入反応が起こり、アシル錯体 $\text{Na}[\text{RCOFe}(\text{CO})_4]$ となる²²⁾。活性アシル基は分子内二重結合と反応し環状ケトンを与える²³⁾。応用例としてアフジコリン(7)の立体特異的合成がある²⁴⁾。

ポリプロモケトン類は鉄カルボニルによる2電子還元を受け、脱臭素アニオンの後オキシアリル-鉄錯体(8)を生成する²⁵⁾。この種はオレフィンや1,3-ジエンと容易に環化付加反応を行い、5員環および7員環を与える²⁶⁾。本環形成法は利用価値が高く、これまでに図3に示したように、トロポノイド²⁷⁾、テルペノイド²⁸⁾、トロパニアルカロイド²⁹⁾、C-ヌクレオシド³⁰⁾をはじめ、種々の有用な化合物合成の鍵反応となった²⁶⁾。

3. 有機銅錯体を用いる合成—最近の進歩

遷移金属化合物を用いる合成反応のなかで、有機銅錯体の占める位置は大きい。R-X型化合物との置換反応、電子欠損性不飽和結合への付加反応は、いずれも天然物

Fig. 3 Organic synthesis via the iron carbonyl-polybromoketone reactions.

合成における炭素-炭素結合生成に不可欠な手法となり、多用されてきた³¹⁾。しかし、改良すべき点、未解決の問題点も少なからず存在した。最近、そのいくつかの懸案が、従来主として使用されてきた Gilman 型ホモクプラート (R_2CuLi) に代え、混合クプラートはじめ、種々の修飾体を用いることにより解決されつつある。

Gilman 型反応剤は 2 級の有機ハロゲン化物との置換反応には必ずしも有効ではなく、多くの場合還元や脱ハロゲン化水素などの副反応を伴う。最近、高次混合クプラート、 $R_2Cu(CN)Li_2$ は目的としたアルキル体を高収率で与えることが報告された³²⁾。このものは立体障害の大きいエポキシドへの開環付加反応にも効力を発する³³⁾。

環状ビニルオキシランへのホモクプラートの付加は通常、1,2 付加と選択的 1,4 付加が競争して起こる^{31a,b)}。これに対して $RCu(CN)Li$ 型錯体は 1,4 付加反応剤として有効で、かつ反応は立体特異的にトランス付加で進

行することが見い出された³⁴⁾。この反応を利用して α -マルチストリアチン (9)³⁵⁾ やコレステロール (10)³⁶⁾ の立体特異的合成がなされた。

従来、有機銅反応では基質に対し、大過剰の反応剤を用いなければならない欠点があった。最近、ようやくこの問題解決への足がかりが得られつつある。 RCu -ホスフィン型有機銅錯体は共役ケトンに対する化学量論的共役付加に有効で、この改良法を用いてプロスタグランジン類の効果的な合成法が実現された³⁷⁾。同様の試みがクアドロン (11) の合成においてもなされている³⁸⁾。

光学活性 1-カルボニル-1-アルケニルスルホキシドへのクプラートの立体特異的共役付加反応が達成された³⁹⁾。付加反応後、生成物を Al/Hg で処理することにより光学活性な β 置換カルボニル化合物が得られる。本法はステロイドの D 環合成に応用された⁴⁰⁾。

4. π 配位子の活性化による有機合成反応

4.1. オレフィンの親電子的活性化 通常アルケン

類が求核剤 (Nu:) の反応を受けることは稀であるが、電子吸引性遷移金属に配位すると容易に求核剤の攻撃を受け σ -アルキル錯体に変化する。この際トランス攻撃 (金属とは反対側からの求核攻撃) (式 25 a) とシス攻撃 (金属と同じ側からの求核攻撃) (式 25 b) が可能であるが、現在では前者形式の反応例がより多く知られている。 σ 金属錯体は先に述べた配位子間反応の末、生成物に至る。

2 価のパラジウムは π 配位基質を親電子的に活性化する特徴をもつ。これを利用した反応に、古くは有名なエチレンの酸化によるアセトアルデヒド合成 (Hoechst-Wacker 法) がある。近年その応用として末端オレフィンへの分子内アミン⁴³⁾、アルコール⁴⁴⁾、あるいはフェノール⁴⁵⁾ 付加を利用した複素環形成もなされている。天

然物フレノリシン (12) の合成応用例もある⁴⁶⁾。求核剤として安定カルバニオン ($pK_a=10-17$) の例も知られている⁴⁷⁾。

Pd (II) 触媒存在下の 1,5-ジエン⁴⁸⁾ および酢酸アリル⁴⁹⁾ の [3.3] シグマトロピー反応も Pd (II) によるオレフィンの活性化にもとづくものである。

以上の例はいずれもオレフィン-Pd 錯体への求核剤のトランス付加と考えられているが、シス付加を利用した合成反応例もある⁵⁰⁾。

$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2^+$ (Fp^+ と略す)-オレフィン錯体も有機合成に役立つ⁵¹⁾。アミン⁵²⁾ あるいはアンモニア⁵³⁾ は鉄原子とは逆側から求核攻撃を行う。この反応は β -ラクタム合成に適用された。

4.2. π -アリル錯体の反応 ハロゲン化アリルにニッケルカルボニルを働かせると酸化的付加機構を経て π -アリル-Ni(II)錯体が生成する⁵⁴⁾。ここでアリル基は求核的性質を示し、反応後ニッケルは不活性になるので、 π -アリルニッケルの反応は化学量論的となる。これに対し、酢酸アリルあるいはその類縁体と0価パラジウム錯体との反応で得られる π -アリル-Pd(II)錯体は親電子的性質をもち、求核剤との反応でPd(0)種を再生するのでパラジウムは触媒的に回る^{*3}。したがって合成化学的価値は高い。炭素求核剤、窒素求核剤、酸素求核剤のいずれも用いられる⁵⁶⁾。反応は式(36)に示した

ようにまずPd(0)種の、脱離基Xの後方からの求核攻撃(立体化学反転)に始まる⁵⁷⁾。つづく π -アリル-Pd(II) L_n 中間体への求核剤の攻撃パターンとしては先に式(25)に示したように二通りが可能であり、一般に攻撃の方向は配位子Lの性質によって左右される。Lの求核性が乏しい場合(たとえば $L=\text{Cl}$)にはトランス攻撃(立体化学反転)が起こる(式37a)⁵⁷⁾。この場合、全体の反応はdouble inversionで進行し、結局求核剤は立体化学保持で導入される。一方、Lの求核性が高い場合(たとえば $L=\text{OAc}$ ^{58a)}、かたいアルキル基^{58b)}、ハイドライド^{58a,c)})には求核攻撃はNu:とLとの競争となり、しばしば分子内シス攻撃によるLの導入が優先することがある(式37b)。この反応では生成物の立体化学は反

転する。なお、いずれの場合にも求核攻撃に高い位置選択性が見られる^{57a)}。これらの特徴はフムレン(13)⁵⁹⁾、イボガミン(14)⁶⁰⁾、および抗生物質A 26771 B(15)^{56b)}

*3 オレフィンとPd(II)錯体との反応でも同様の π -アリル-Pd(II)錯体を生成することができるが⁵⁵⁾、この場合には求核剤との反応をPd(II)錯体について触媒的にするには適当な酸化剤の共存が必要である。

をはじめとする各種マクロライド⁶¹⁾の合成に巧みに生かされている。トランス付加を利用したD-グルコースのビタミンE側鎖への立体特異的変換もなされた⁶²⁾。シス付加の例にはコレスタン-3-オン(16)の側鎖合成がある⁶³⁾、*4。

アリルビニルエーテルにPd(0)錯体を働かせるとみかけ上[3,3]シグマトロピー転位が起こる⁶⁵⁾。たとえばアルキリデンビニルテトラヒドロフランの反応ではシクロペンタノン誘導体が生成する。π-アリルパラジウム中間体へのエノレートの分子内付加(再環化)によるものである⁶⁶⁾。

酢酸2-シリルアルキルアリルと0価パラジウム錯体との反応では二官能性をもつトリメチレンメタンのパラジウム錯体が生成する⁶⁷⁾。このものは筆者らが古くに報告したニッケル錯体⁶⁸⁾と同様、電子欠損性オレフィンと1,3-付加反応を行いメチレンシクロペンタン体を与える⁶⁷⁾。

*4 安定カルバニオンを用いる反応ではトランス付加が起こる⁶⁴⁾。

ビニルオキシランに0価パラジウムを作用させると特徴ある異性化反応が起こる。反応の様式は基質の構造によって種々異なる⁶⁹⁾。環状基質の場合にはβ,γ-不飽和ケトンが効率良く得られる。中間にアリルパラジウム錯体を経由するものと考えられる。この中間体を求核剤で捕捉することもできる⁷⁰⁾。

4.3. 1,3-シクロヘキサジエン、ベンゼン環の活性化

2価パラジウム錯体存在下、1,3-ジエンに求核剤を反応させると1,4二官能基化をすることができる。たとえば、酢酸リチウムと1,3-シクロヘキサジエンとの反応ではトランス-1,4-ジアセトキシ-2-シクロヘキセンが生ずる(式45)^{58a)}。反応系内に塩化リチウムが共存すると生成物はシス-ジアセトキシ体となる(式46)^{58a)}。反応は中間にアセトキシ-π-アリル-Pd(II)錯体を経て進行するが立体選択性は式(37)の特徴を利用したものである。

1,3-シクロヘキサジエン-鉄カルボニル錯体をトリチル陽イオンで処理するとシクロヘキサジエンル陽イオン-鉄錯体に変換される。このものは求核剤のトランス攻撃をきわめて受け易い。カルバニオンとの反応は有効な炭素-炭素結合法である⁷¹⁾。本反応の応用例としてトリコテセン誘導体(17)⁷²⁾やリマスペルミン誘導

体 (18)⁷³⁾ の合成がある。

中性化合物であるが芳香環-クロムトリカルボニル錯体も同様の反応性を示し、カルバニオンのトランス攻撃を受けて、通常アルキルベンゼン誘導体を与える^{46,74)}。電子供与性置換ベンゼンへのアルキル置換はメタ配向性を示す⁷⁵⁾。この性質を利用したメタ置換誘導体の分子内スピロ形成反応を鍵段階として、アコレノン B (19) の合成が行われた⁷⁶⁾。

4.4. ジエン類の低重合

ブタジエンはプロトン供与性溶媒中、パラジウム触媒で鎖状二量化し、たとえば酢酸中ではアセトキシ体を与えることが知られている⁷⁷⁾。アセトキシ体の生成はπ-アリール-Pd 中間体を経て進行

すると考えられる。近年、これらテロマーを原料とした各種ステロイド合成法が案出された⁷⁸⁾。(+) -19-ノルテストステロン (20) の合成例を示す⁷⁹⁾。途中、Wacker 型酸化反応も巧みに組み込まれている。アセトキシテロマーは種々のマクロライド⁸⁰⁻⁸²⁾、ピレトロン⁸³⁾、ザルコマイシン⁸⁴⁾、コロナファシ酸⁷⁸⁾などの天然物合成にも用いられた^{85,86)}。

4.5. アセチレンの低重合 アセチレンは低原子価コバルト錯体の配位によって活性化され、環状三量化してベンゼン誘導体を与える(式 53 a)⁸⁷⁾。この反応はアセチレンの二量化によって生成する5員環コバルト錯体 (21) を経由して進行する⁸⁸⁾。21 への C≡X (X=ヘテロ原子) 型化合物の挿入も可能で、複素環合成法として有用である(式 53 b)⁸⁹⁾。これらの反応をベンゾシクロブテン⁹⁰⁾ 合成へと応用したステロイド骨格の一段合成法が編み出された。エストロン (22)⁹¹⁾ の他、各種修飾体⁹²⁾ の合成に適用できる。

5. カルベン反応

遷移金属錯体はジアゾ化合物の分解に有効で、活性カルベン錯体を生成する⁹³⁾。

殺虫剤として有効なトランス(1R, 3R) 菊酸およびその類縁体の合成に関連して光学活性配位子をもつ銅触媒による不斉カルベン反応(オレフィンのシクロプロパン化)が近年精力的になされ、好結果が得られている⁹⁴⁾。

ロジウム(II) カルベノイドをハロゲン化アリルなどの活性結合をもつ化合物に作用させるとカルベノイドの挿入が起こる⁹⁵⁾。N-H 結合への分子内カルベン挿入反

応を鍵段階にしたチエナマイシン(23)の全合成が達成された⁹⁶⁾。

6. おわりに

遷移金属錯体を用いる合成手法は、これまで、古典的方法では困難な化合物変換を種々可能にしてきた。中心金属の電子の授受の容易さおよびユニークな反応場の提供にもとづくものである。金属の種類の多様性はもちろんのこと、一つの金属を取りあげても、原理的にはその配位場は工夫によっていかようにも電子的、立体的に修飾が可能である。有機反応においてはその潜在能力は無限と言っても過言ではない。現在、汎用されている金属と配位子はごく限られたものにすぎず、その発展はまだ緒についたばかりである。光学活性配位子で構造修飾した遷移金属錯体による触媒反応は昨今合成化学のフロンティアの一つであるが⁹⁷⁾、これについては村橋らに稿を譲る。(昭和57年7月17日受理)

文 献

- 1) J.K.Kochi, "Organometallic Mechanisms and Catalysis", Academic Press, Chapter 7 (1978)
- 2) [総説]: a) 亀谷哲治, 福本圭一郎, "フェノールオキシデーション", 技報堂, p.121; ファルマシア, 4, 144 (1968); T.Kametani, K.Fukumoto, *Synthesis*, 1972, 657
b) H.Musso, *Angew. Chem.*, 75, 965 (1963)
c) A.I.Scott, *Quart. Rev.*, 19, 1 (1965)
d) P.D.McDonald, "Oxidation in Organic Chemistry" (W.S.Trahanovsky ed.), Part B, Academic Press, p.97 (1973)
e) B.Franck, G.Blaschke, G.Schligloff, *Angew. Chem.*, 75, 957 (1963)
- 3a) 山本明夫, "有機金属化学", 裳華房 (1982)
b) 小宮三四郎, 山本明夫, 山本隆一, 有機化学, 38,

- 633 (1980)
- c) J. Tsuji, "Organic Synthesis by Means of Transition Metal Complexes", Springer-Verlag (1975)
- d) J. Tsuji, "Organic Synthesis with Palladium Compounds", Springer-Verlag (1980)
- e) J. P. Collman, L. S. Hegeudus, "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry", University Science Books (1980)
- f) H. Alper, ed., "Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis", Academic Press (1976)
- g) R. F. Heck, "Organotransition Metal Chemistry, A Mechanistic Approach", Academic Press (1974)
- 4) A. V. Kramer, J. A. Labinger, J. S. Bradley, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7145 (1974)
- 5a) A. V. Kramer, J. A. Osborn, *ibid.*, **96**, 7832 (1974)
- b) M. F. Lappert, P. W. Lednor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 948
- 6a) M. Kumada, "Organotransition-Metal Chemistry", (Y. Ishii, M. Tsutsui, ed.), Plenum Publishing Corporation, p. 211 (1975)
- b) K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1958 (1976); *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 9268 (1972)
- c) R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 144
- 7a) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4374 (1972)
- b) G. W. Parshall, *ibid.*, **96**, 2360 (1974)
- c) D. G. Morrell, J. K. Kochi, *ibid.*, **97**, 7262 (1975)
- 8) K. Sanechika, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Polymer J.*, **13**, 255 (1981); T. Yamamoto, Y. Hayashi, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2091 (1978); T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1977**, 353
- 9) T. Yamamoto, "Abstracts of Papers", 161st Meeting of the Electrochemical Society, Montreal, May 1982, p. 987; T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1981**, 1079; *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 9 (1980)
- 10) T. Yamamoto, K. Sanechika, Y. Hayashi, A. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **17**, 181 (1979)
- 11) M. Kobayashi, E. Negishi, *J. Org. Chem.*, **45**, 5223 (1980)
- 12) E. Negishi, *Pure Appl. Chem.*, **53**, 2333 (1981)
- 13) R. F. Heck, *ibid.*, **53**, 2323 (1981); *Acc. Chem. Res.*, **12**, 146 (1979); R. F. Heck, "Catalysis in Organic Synthesis", Academic Press, p. 195 (1980); H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **40**, 1083 (1975); B. A. Patel, J. E. Dickerson, R. F. Heck, *ibid.*, **43**, 5018 (1978)
- 14a) [総説]: 森 美和子, 薬誌, **101**, 383 (1981)
- b) M. O. Terpkko, R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5281 (1979)
- 15) M. Mori, K. Chiba, Y. Ban, *Heterocycles*, **6**, 1841 (1977)
- 16) K. Chiba, M. Mori, Y. Ban, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 770; M. Mori, K. Chiba, M. Okita, Y. Ban, *ibid.*, **1979**, 698
- 17) A. Cowell, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4193 (1980)
- 18) T. Takahashi, H. Ikeda, J. Tsuji, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 3885 (1980)
- 19) R. K. Boeckman, Jr., S. S. Ko, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7146 (1980)
- 20) M. F. Semmelhack, S. J. Brickner, *ibid.*, **103**, 3945 (1981)
- 21) M. Suzuki, A. Watanabe, R. Noyori, *ibid.*, **102**, 2095 (1980)
- 22) J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 342 (1975)
- 23) J. Y. Merour, J. L. Roustan, C. Charrier, J. Collin, J. Benaïm, *J. Organomet. Chem.*, **51**, C 24 (1973); J. Y. Merour, J. L. Roustan, C. Charrier, J. Benaïm, J. Collin, P. Cadot, *ibid.*, **168**, 337 (1979)
- 24) J. E. McMurry, A. Andrus, G. M. Ksander, J. H. Musser, M. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1330 (1979)
- 25) R. Noyori, Y. Hayakawa, H. Takaya, S. Murai, R. Kobayashi, N. Sonoda, *ibid.*, **100**, 1759 (1978)
- 26a) [総説]: 野依良治, 化学総説, **19**, 139 (1978); "金属の特性を生かした新しい有機合成反応", 南江堂, p. 221 (1977); 野依良治, 早川芳宏, 現代化学, **108**, 14 (1980); R. Noyori, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **295**, 225 (1977); *Acc. Chem. Res.*, **12**, 61 (1979); R. Noyori, Y. Hayakawa, *Org. React.*, **29**, 印刷中
- b) H. Takaya, S. Makino, Y. Hayakawa, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1765 (1978)
- c) Y. Hayakawa, K. Yokoyama, R. Noyori, *ibid.*, **100**, 1791 (1978)
- d) Y. Hayakawa, K. Yokoyama, R. Noyori, *ibid.*, **100**, 1799 (1978); R. Noyori, K. Yokoyama, Y. Hayakawa, *Org. Synth.*, **58**, 56 (1978)
- e) R. Noyori, F. Shimizu, Y. Hayakawa, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 1829
- f) R. Noyori, F. Shimizu, K. Fukuta, H. Takaya, Y. Hayakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5196

- (1977)
- g) Y. Hayakawa, H. Takaya, S. Makino, N. Hayakawa, R. Noyori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1990 (1977)
- 27) H. Takaya, Y. Hayakawa, S. Makino, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1778 (1978)
- 28a) Y. Hayakawa, F. Shimizu, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 993
- b) R. Noyori, M. Nishizawa, F. Shimizu, Y. Hayakawa, K. Maruoka, S. Hashimoto, H. Yamamoto, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 220 (1979)
- c) R. Noyori, T. Souchi, Y. Hayakawa, *J. Org. Chem.*, **40**, 2681 (1975)
- 29) Y. Hayakawa, Y. Baba, S. Makino, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1786 (1978)
- 30) R. Noyori, T. Sato, Y. Hayakawa, *ibid.*, **100**, 2561 (1978); T. Sato, R. Ito, Y. Hayakawa, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 1829; T. Sato, M. Watanabe, R. Noyori, *ibid.*, **1978**, 4403; *Chem. Lett.*, **1978**, 1297; *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 2897; T. Sato, K. Marunouchi, R. Noyori, *ibid.*, **1979**, 3669; T. Sato, R. Noyori, *Heterocycles*, **13**, 141 (1979); *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1195 (1980); T. Sato, M. Watanabe, R. Noyori, *Heterocycles*, **14**, 761 (1980); *Chem. Lett.*, **1980**, 679; T. Sato, H. Kobayashi, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1971 (1980); T. Sato, R. Noyori, *ibid.*, **21**, 2535 (1980); T. Sato, H. Kobayashi, R. Noyori, *Heterocycles*, **15**, 321 (1981)
- 31) [総説]: a) G. H. Posner, *Org. React.*, **22**, 253 (1975)
- b) 早川芳宏, 野依良治, 桑嶋 功, 伊藤嘉彦, 三枝武夫, “金属の特性を生かした新しい有機合成反応”, 南江堂, 各論5 (1977)
- c) G. H. Posner, *Org. React.*, **19**, 1 (1972)
- d) J. F. Normant, *Synthesis*, **1972**, 63
- 32) B. H. Lipshutz, R. S. Wilhelm, D. M. Floyd, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7672 (1981)
- 33) B. H. Lipshutz, J. Kozlowski, R. S. Wilhelm, *ibid.*, **104**, 2305 (1982)
- 34) J. P. Marino, M. G. Kelly, *J. Org. Chem.*, **46**, 4389 (1981)
- 35) J. P. Marino, H. Abe, *ibid.*, **46**, 5379 (1981)
- 36) J. P. Marino, H. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2907 (1981)
- 37) M. Suzuki, T. Suzuki, T. Kawagishi, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1357; M. Suzuki, T. Kawagishi, R. Noyori, *ibid.*, **22**, 1809 (1981); R. Noyori, “Organic Synthesis—Today and Tomorrow”, (B. M. Trost, C. R. Huchinson ed.), Pergamon Press, p. 273 (1981)
- 38) S. Danishefsky, K. Vaughan, R. C. Gadwood, K. Tsuzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4136 (1981)
- 39) G. H. Posner, J. P. Mallamo, K. Miura, M. Hulce, *Pure Appl. Chem.*, **53**, 2307 (1981)
- 40) G. H. Posner, J. P. Mallamo, K. Miura, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2887 (1981)
- 41) O. Eisenstein, R. Hoffmann, *ibid.*, **102**, 6148 (1980)
- 42) H. Mimoun, R. Charpentier, A. Mitschler, J. Fischer, R. Weiss, *ibid.*, **102**, 1047 (1980); H. Mimoun, *Pure Appl. Chem.*, **53**, 2389 (1981)
- 43a) L. S. Hegedus, G. F. Allen, D. J. Olsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3583 (1981)
- b) L. S. Hegedus, P. M. Winton, S. Varaprath, *J. Org. Chem.*, **46**, 2215 (1981)
- c) J. J. Bozell, L. S. Hegedus, *ibid.*, **46**, 2561 (1981)
- 44) N. T. Byrom, R. Grigg, B. Kongkathip, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 216
- 45a) T. Hosokawa, T. Uno, S. Inui, S. Murahashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2318 (1981)
- b) B. A. Pearlman, J. M. McNamara, I. Hasan, S. Hatakeyama, H. Sekizaki, Y. Kishi, *ibid.*, **103**, 4248 (1981)
- 46) M. F. Semmelhack, *Pure Appl. Chem.*, **53**, 2379 (1981)
- 47a) L. S. Hegedus, R. E. Williams, M. A. McGuire, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4973 (1980); L. S. Hegedus, W. H. Darlington, *ibid.*, **102**, 4980 (1980)
- b) B. M. Trost, Y. Tanigawa, *ibid.*, **101**, 4743 (1979)
- 48) L. E. Overman, F. M. Knoll, *ibid.*, **102**, 865 (1980)
- 49) P. A. Grieco, T. Takigawa, S. L. Bongers, H. Tanaka, *ibid.*, **102**, 7587 (1980)
- 50a) T. F. Murray, E. G. Samsel, V. Varma, J. R. Norton, *ibid.*, **103**, 7520 (1981); T. F. Murray, J. R. Norton, *ibid.*, **101**, 4107 (1979)
- b) P. M. Henry, *Adv. Organomet. Chem.*, **13**, 363 (1975); *Acc. Chem. Res.*, **6**, 16 (1973)
- c) P. M. Maitlis, “The Organic Chemistry of Palladium”, Vol. II, Academic Press (1971)
- d) J.-E. Bäckvall, B. Åkermark, S. O. Ljunggren, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2411 (1979)
- 51) M. Roseblum, T. C. T. Chang, B. M. Foxman, S. B. Samuels, C. Stockman, “Organic Synthesis—Today and Tomorrow” (B. M. Trost, C. R. Huchinson ed.), Pergamon Press, p. 47 (1981); T. C. T. Chang, M. Roseblum, S. B. Samuels, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5931 (1980); T. C. T. Chang, M. Roseblum, *J. Org. Chem.*, **46**, 4626 (1981); *ibid.*, **46**, 4103 (1981)
- 52) P. W. Wong, M. Madhavarao, D. F. Marten, M.

- Roseblum, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2823 (1977)
- 53) S. R. Berryhill, M. Roseblum, *J. Org. Chem.*, **45**, 1984 (1980)
- 54) [総説]: a) M. F. Semmelhack, *Org. React.*, **19**, 115 (1972)
- b) R. Baker, *Chem. Rev.*, **73**, 487 (1973)
- 55) B. M. Trost, P. E. Strege, L. Weber, T. J. Fullerton, T. J. Dietsche, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3407 (1978)
- 56a) G. P. Chiousoli, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 635 (1980)
- b) B. M. Trost, *ibid.*, **53**, 2357 (1981)
- c) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 385 (1980)
- 57a) B. M. Trost, N. R. Schmuff, M. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5979 (1980); B. M. Trost, T. R. Verhoeven, *ibid.*, **102**, 4730 (1980); B. M. Trost, L. Weber, P. E. Strege, T. J. Fullerton, T. J. Dietsche, *ibid.*, **100**, 3426 (1978); *ibid.*, **100**, 3426 (1978); B. M. Trost, E. Keinan, *ibid.*, **100**, 7779 (1978)
- b) D. J. Collins, W. R. Jackson, R. N. Timms, *Aust. J. Chem.*, **30**, 2167 (1977)
- c) B. Åkermærk, J. -E. Bäckvall, A. Löwenborg, K. Zetterberg, *J. Organomet. Chem.*, **166**, C 33 (1979)
- 58a) J. -E. Bäckvall, R. E. Nordberg, E. E. Björkman, C. Moberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 943; J. -E. Bäckvall, R. E. Norberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4959 (1981)
- b) B. M. Trost, L. Weber, *ibid.*, **97**, 1611 (1975)
- c) D. N. Jones, S. D. Knox, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 165
- 59) Y. Kitagawa, A. Itoh, S. Hashimoto, H. Yamamoto, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3867 (1977)
- 60) B. M. Trost, S. A. Godleski, J. P. Genet, *ibid.*, **100**, 3930 (1978)
- 61) B. M. Trost, T. R. Verhoeven, *ibid.*, **102**, 4743 (1980)
- 62) B. M. Trost, T. P. Klun, *ibid.*, **103**, 1864 (1981); *ibid.*, **101**, 6756 (1979)
- 63) J. S. Temple, M. Riediker, J. Schwartz, *ibid.*, **104**, 1310 (1982)
- 64) B. M. Trost, T. R. Verhoeven, *ibid.*, **100**, 3435 (1978)
- 65) B. M. Trost, T. A. Runge, *ibid.*, **103**, 2485 (1981); B. M. Trost, T. A. Runge, L. N. Jungheim, *ibid.*, **102**, 2840 (1980)
- 66) B. M. Trost, T. A. Runge, *ibid.*, **103**, 7550 (1981)
- 67) B. M. Trost, D. M. T. Chan, *ibid.*, **103**, 5972 (1981); *ibid.*, **102**, 6359 (1980); *ibid.*, **101**, 6429 (1979); *ibid.*, **101**, 6432 (1979)
- 68) R. Noyori, Y. Kumagai, I. Umeda, H. Takaya, *ibid.*, **94**, 4018 (1972); R. Noyori, T. Odagi, H. Takaya, *ibid.*, **92**, 5780 (1970); R. Noyori, M. Yamakawa, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 4823
- 69) M. Suzuki, Y. Oda, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1623 (1979)
- 70) B. M. Trost, G. A. Molander, *ibid.*, **103**, 5969 (1981)
- 71) A. J. Pearson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1979**, 1255; *ibid.*, **1977**, 2069; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 339; J. A. Birch, A. J. Pearson, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 2379
- 72) A. J. Pearson, C. W. Ong, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6686 (1981)
- 73) A. J. Pearson, D. C. Rees, *ibid.*, **104**, 1118 (1982)
- 74) M. F. Semmelhack, "Organic Synthesis—Today and Tomorrow" (B. M. Trost, C. R. Hutchinson ed.), Pergamon Press, p. 63 (1981)
- 75) M. F. Semmelhack, H. T. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7091 (1974); *ibid.*, **96**, 7092 (1974)
- 76) M. F. Semmelhack, A. Yamashita, *ibid.*, **102**, 5924 (1980)
- 77) 高橋成年, 芝野敏樹, 萩原信衛, 工化, **72**, 184 (1969)
- 78) J. Tsuji, *Pure Appl. Chem.*, **53**, 2371 (1981)
- 79) J. Tsuji, I. Shimizu, H. Suzuki, Y. Naito, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5070 (1979)
- 80) T. Takahashi, K. Kasuga, M. Takahashi, J. Tsuji, *ibid.*, **101**, 5072 (1979)
- 81) T. Takahashi, S. Hashiguchi, K. Kasuga, J. Tsuji, *ibid.*, **100**, 7424 (1978)
- 82) T. Takahashi, K. Kasuga, J. Tsuji, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 4917
- 83) J. Tsuji, T. Yamakawa, T. Mandai, *ibid.*, **1979**, 3741
- 84) Y. Kobayashi, J. Tsuji, *ibid.*, **22**, 4295 (1981)
- 85) J. Tsuji, H. Yasuda, T. Mandai, *J. Org. Chem.*, **43**, 3606 (1978)
- 86) T. Mandai, H. Yasuda, M. Kaito, J. Tsuji, R. Yamaoka, H. Fukami, *Tetrahedron*, **35**, 309 (1979)
- 87) K. P. C. Vollhardt, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4996 (1974)
- 88) Y. Wakatsuki, K. Aoki, H. Yamazaki, *ibid.*, **96**, 5284 (1974); H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *J. Organomet. Chem.*, **139**, 157 (1977); *ibid.*, **139**, 169 (1977)
- 89a) Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *Synthesis*, **1976**, 26; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, 1278
- b) H. Bönnemann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 505 (1978)
- 90) C. -A. Chang, C. G. Francisco, T. R. Gadek,

- J. A. King, Jr., E. D. Sternberg, K. P. C. Vollhardt, "Organic Synthesis—Today and Tomorrow" (B. M. Trost, C. R. Hutchinson ed.), Pergamon Press, p. 71 (1981); K. P. C. Vollhardt, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **333**, 241 (1980); W. G. L. Aalbersberg, A. J. Barkovich, R. L. Funk, R. L. Hillard, III, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5600 (1975).
- 91) R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, *ibid.*, **101**, 215 (1979)
- 92) K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 1 (1977); R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5245 (1980); *ibid.*, **102**, 5253 (1980)
- 93) H. Nozaki, H. Takaya, S. Moriuti, R. Noyori, *Tetrahedron*, **24**, 3655 (1968)
- 94a) T. Aratani, Y. Yoneyoshi, T. Nagase, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 2599
- b) A. Nakamura, A. Konishi, Y. Tatsuno, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3443 (1978); *ibid.*, **100**, 6544 (1978); A. Nakamura, A. Konishi, R. Tsujitani, M. Kudo, S. Otsuka, *ibid.*, **100**, 3449 (1978)
- 95) M. P. Doyle, W. H. Tambllyn, V. Bagheri, *J. Org. Chem.*, **46**, 5094 (1981)
- 96) S. Karady, J. S. Amato, R. A. Reamer, L. M. Weinstock, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6765 (1981)
- 97a) 野依良治, 高谷秀正, 有合化, **39**, 522 (1981)
- b) 大塚斉之助, 化学と工業, **35**, 383 (1982)

書 評

有機硫黄化学

—反応機構編—および—合成反応編—

大饗 茂 著および編

化学同人 発行

459 ページ ; 6,300 円

および 434 ページ ; 6,000 円

硫黄化学に関する大饗教授の名著「有機イオウ化合物の化学(上・下)」の初版からすでに15年がたち、この書物より多くの若い化学者が、多くのことを学びとり、それがまた、硫黄化学の発展に寄与して来た。15年の歳月の間には、カルバニオンやイリドをはじめとする有機含硫黄化合物の化学が洋の東西を問わず爆発的に展開され、これを利用した複雑な天然物の合成等がつぎつぎになされて来た。こんなわけで有機合成化学に占める硫黄の役割は甚だ大なるものがある。こうした基礎から応用に至るぼう大な研究の常にその第一線で活躍されている大饗教授とその協力者の方々がまとめられたものが首記有機硫黄化学—反応機構および合成反応編—である。

先づ反応機構編では第一章 硫黄の結合から 2. 硫黄グループの立体電子効果 3. 立体化学 4. 置換反応 5. 酸化反応 6. 還元反応 7. 転位反応 の七章からなっており、大饗教授の有機硫黄化合物の反応機構の体系化が見事になされている。特に立体化学、置換および酸化反応に関する章はくわしく論じられており、文献も非常に

良く引用されている。合成反応編に目を向けると 1. 単体硫黄の反応にはじまり 2. チオールおよびチオケトン 3. スルフィド 4. ジスルフィドとポリスルフィド 5. チオールスルフィナートとチオスルホナート 6. スルホキシド 7. スルフィリイミン 8. スルホニウム塩とスルホニウムイリド 9. スルホンとスルホキシイミン 10. スルフィン酸、スルホン酸およびそれらの誘導体 11. 含硫黄ヘテロ環化合物 12. 高分子 の12章よりなっており、各章をそれぞれの専門家が執筆している。当然の事ながら本編は応用編であるから、読む側からすれば、豊富な事例と文献が引用されている事が望ましいが、どの章もこれらの点は良く配慮されている。各論のみでまとめられている関係上各章の専門家の好みはかなり出ている。好みの章を読みながら、関連する反応機構編を合わせて読み進めば読者の理解は一層深まるものと思う。いずれにしろこの二編は硫黄化学の研究者はもとより、広く有機化学研究に携わる研究者の必読の書といえよう。

(平井功一)