高反応性 Rh(I) ヒドリド錯体

岡野多門*・吉田壽勝**

Highly Reactive Rh(I) hydrido Compounds.

Tamon OKANO* and Toshikatsu YOSHIDA**

Three types of Rh (I) hydridotrialkylphosphine compounds, *trans*-RhH(N₂)L₂ (L=P(*t*-Bu)₃, PPh(*t*-Bu)₂, PCy₃, P(*i*-Pr)₃), Rh₂H₂(μ-N₂)L₄ (L=PCy₃, P(*i*-Pr)₃), and RhHL_n (n=3, L=P(*i*-Pr)₃, PEt₃; n=4, L=PEt₃), were prepared by reducing RhCl₃·3 H₂O with Na/Hg in THF. They were proved to be extremely strong nucleophiles and serve as efficient catalysts for hydrogenation of nitriles, ketones, and alkynes, and H-D exchange reaction of H₂ and H-C(sp², sp³) bond with D₂O through activation of H₂ and water, respectively. They also catalyze the hydrogenation of carbonyl and nitro compounds with H₂O-CO and the hydroformylation of olefins with formaldehyde.

1. はじめに

有機合成反応試薬あるいは均一系触媒として用いられている有機金属化合物で、最も versatile なものは Wilkinson 触媒 RhCl(PPh₃)₃ であろう¹⁾。しかし、水素化反応の一つの例にとっても RhCl(PPh₃)₃ が常温常圧下に活性なのは炭素-炭素多重結合のみで、カルボニル、ニトリルあるいはニトロ基などヘテロ不飽和結合は還元されない。そこでわれわれはこの Rh(I) ホスフィン錯体にさらに高い反応性を賦与する目的で Rh(I) ヒドリドアルキルホスフィン錯体 RhHL_n (n=2~4, L=三級アルキルホスフィン) の合成を行った。ヒドリドあるいはアルキルホスフィンはいずれも強い電子供与性配位子であり、従って RhHL_n の中心金属の電子密度は高く、高い求核性を示すことが期待される。さらに適当に嵩高いアルキルホスフィンを配位子として用いれば二配位錯体 PtL₂ (L=アルキルホスフィン)²⁾ と等電子系 (14 価電子) の高度に配位不飽和な三配位錯体 (n=2) の生成も可能である。本稿では RhHL_n の合成、それによる H₂, H₂O, アルコール, C-H 結合の活性化とその有機合成への応用としての触媒反応についてまとめた。

2. Rh(I) ヒドリド錯体の合成

アルキルホスフィン存在下 THF 中 RhCl₃·3 H₂O を窒素あるいは水素雰囲気下に Na/Hg で還元すると、ホ

Scheme 1

スフィン配位子の嵩高さにより三種類の Rh(I) ヒドリド錯体, *trans*-RhH(N₂)L₂ (1, L=P(*t*-Bu)₃; 2, L=PPh(*t*-Bu)₂; 3, L=PCy₃ (Cy=シクロヘキシル); 4, L=P(*i*-Pr)₃), Rh₂H₂(μ-N₂)L₄ (5, L=PCy₃; 6, L=P(*i*-Pr)₃), および RhHL_n (7, L=P(*i*-Pr)₃, n=3; 8, L=PEt₃, n=3; 9, L=PEt₃, n=4) が得られる (スキーム 1)³⁻⁶⁾。1, および 3~6 の配位 N₂ 分子は容易に解離し, T 型構造を

* 鳥取大学工学部 ()

* Faculty of Engineering, Tottori University
()

** 大阪府立大学総合科学部 ()

** Faculty of Integrated Arts and Sciences,
University of Osaka Prefecture ()

とる三配位錯体 RhHL_2 (**10**, $\text{L}=\text{P}(t\text{-Bu})_3$; **11**, $\text{L}=\text{PCy}_3$) や $\text{Rh}_2\text{H}_2[\text{P}(i\text{-Pr})_3]_4$ (**12**) を与える(式1, 2)。なお $\text{PPh}(t\text{-Bu})_2$ 錯体 **2** の N_2 分子の配位は安定で三配位錯体は得られない。これら $\text{Rh}(\text{I})$ ヒドリド錯体は空气中不安定であり、その合成や反応は不活性ガス下に行う必要がある。

3. $\text{Rh}(\text{I})$ ヒドリド錯体による小分子の活性化と有機成触媒反応への応用

$\text{Rh}(\text{I})$ ヒドリド錯体は高い求核性を示し、 $\text{H}_2^{5)}$, $\text{H}_2\text{O}^{7-9)}$, アルコール⁹⁾などの小分子や $\text{H}-\text{C}(\text{sp}^2, \text{sp}^3)$ 結合^{7, 10)}の酸化付加が常温常圧下にかかる(スキーム2)。たとえば H_2 の付加では $\text{trans-RhH}_2\text{L}_2$ (**13**) を、 H_2O との反応では強塩基性のジヒドリドヒドロキシ錯体 $[\text{RhH}_2(\text{S})_2\text{L}_2]$ **OH** (**14**) を与える。 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ は室温では少なくとも H_2O やアルコールとは反応せず、 $\text{Rh}(\text{I})$ ヒドリド錯体の高反応性が明らかである。

Scheme 2

これら小分子活性化の応用として、ニトリル、ケトン、アルキンの接触還元や水性ガス移動反応を利用する有機

合成反応について調べた。ホスフィンの立体的、電子的性質を反映して、一般に触媒活性は $\text{RhH}[\text{P}(i\text{-Pr})_3]_3$ (**7**) $\geq \text{RhH}(\text{PCy}_3)_2$ (**11**) $> \text{RhH}(\text{PET}_3)_3$ (**8**) $\gg \text{RhH}[\text{P}(t\text{-Bu})_3]_2$ (**10**) の順に減少する。従って以下の触媒反応には **7** および **11** の前駆体 **5** を用いた。

3.1. 水素化反応

3.1.1. ニトリルの接触還元¹¹⁾ 従来知られているニトリルの均一系還元触媒、たとえば金属カルボニル¹²⁾やポリマー担持 Rh 触媒¹³⁾ は活性が低く高温高压を必要とし、かつ多量の2級、3級のアミンを副生する。**7** を触媒とするフェニルアセトニトリルの還元は穏和な条件下 (20°C , 1 atm) に進行し、 β -フェネチルアミンが1 h で80%収率で選択的に生成する。**5** も同条件下に還元するが、その活性は**7** よりも劣る。**5** や**7** の触媒活性は脂肪族ニトリル $>$ 芳香族ニトリルの順であり、 α, β -, あるいは β, γ -不飽和ニトリルでは $\text{C}=\text{C}$ 結合の還元が $\text{N}\equiv\text{C}$ 結合よりも容易に起こる(表1)。なお常圧下に活性の低い

Table 1 Hydrogenation of RCN catalyzed with **5** and **7**^{a)}

R	with 7 (yield %)	with 5 (yield %)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$	100	—
<i>i</i> -Pr	100	78
<i>t</i> -Bu	67	—
PhCH_2	96	69
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}(\text{trans})$	72 ^{b)}	5 ^{c)}
Ph	45	0 (98) ^{d)}
<i>o</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	68	19 (99) ^{d)}

a) **5** (0.025 mmol) or **7** (0.05 mmol) in THF (5 ml) at 20°C under H_2 (1 atm) for 20 h. b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CN}$ (28%) was also produced. c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (95%) was also produced. d) H_2 (100 atm).

芳香族ニトリルの還元も加圧下では定量的に進行する。**7** を触媒とするパレロニトリルの還元速度は次式で示され、基質による阻害作用がある。

$$\text{rate} = k [\text{Rh}]^{1.3} [\text{RCN}]^{-0.3} [\text{H}_2]^2$$

詳細な反応機構は不明であるが、安定なニトリル錯体 $\text{trans-RhH}(\eta^1\text{-NCR})[\text{PPh}(t\text{-Bu})_2]_2$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{PhCH}_2, \text{Ph}$) を与える **2** が全く触媒能を示さないこと、活性な **5** や **7** は安定な $\eta^1\text{-NCR}$ 錯体を与えないことと考え併せて、 $\eta^2\text{-NCR}$ 配位した二核錯体が活性種と考えられる。

3.1.2. ケトンの接触還元¹⁴⁾ **5** あるいは **7** を触媒とする脂肪族あるいは芳香族ケトンの接触還元も常温常圧下に進行する(表2)。これら $\text{Rh}(\text{I})$ ヒドリド錯体は Osborn らの $\{\text{RhH}_2(\text{S})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\}^+(\text{S}=\text{溶媒})\text{-H}_2\text{O}$ ¹⁵⁾ よりも

Table 2 Hydrogenation^{a)} and transfer hydrogenation^{b)} of ketones.

Substrate	H-source	Products	Yield (%)
Cyclohexanone	H ₂ (1 atm)	Cyclohexanol	93
Cyclohexanone	<i>i</i> -Pr	Cyclohexanol	99
Cyclohexanone ^{c)}	<i>i</i> -PrOH	Cyclohexanol	99
PhCOCH ₃	<i>i</i> -PrOH	PhCH(OH)CH ₃	77
PhCOPh	H ₂ (1 atm)	PhCH(OH)Ph	88
PhCOPh	<i>i</i> -PrOH	PhCH(OH)Ph	87
(CH ₃) ₂ C=CHCOCH ₃	H ₂ (1 atm)	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH(OH)CH ₃	63
		(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COCH ₃	37
(CH ₃) ₂ C=CHCOCH ₃	<i>i</i> -PrOH	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH(OH)CH ₃	7
		(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COCH ₃	81
CH ₃ COCOCH ₃	H ₂ (100 atm)	CH ₃ CH(OH)COCH ₃	86
CH ₃ COCOCH ₃	<i>i</i> -PrOH	CH ₃ CH(OH)CH(OH)CH ₃	7
		CH ₃ CH(OH)COCH ₃	35

a) Catalyst: 5, [Rh]=10 mM, [S]/[Rh]=100, in THF, 25 °C, 20 h.

b) [*i*-PrOH]/[S]=10. c) Catalyst: 7.

活性が高く、たとえば後者は常温常圧下 PhCOPh の接触還元に対しては不活性である。水素源としてイソプロピルアルコールを用いる、いわゆる transfer hydrogenation によるケトンの還元も室温下に進捗する。実験室的には後者が簡便な方法といえる。しかし水素源の相違により選択性に差があらわれる場合もある。たとえばジケトンの接触還元では選択的にケトアルコールが生成するのに対して、イソプロピルアルコールを水素源とするとジオールが副生する。

環状ケトンの transfer hydrogenation では熱平衡組成比を示すアルコール混合物を与える(式 3, 4)^{14,16)}。一方 IrCl₆²⁻-P(OMe)₃ 系¹⁷⁾ では速度論的支配による異性体比を与える。熱力学的支配による異性体の生成は逆反応、すなわちアルコールの脱水素反応が容易に起るため

と考えられる(式 5)。

5 あるいは 7 によるアルデヒドの接触還元は、アルデヒドの脱カルボニル化により *trans*-RhH(CO)L₂(16) が

生成するため常温常圧下では活性が低い(スキーム 2)。従ってアルデヒドの活性な接触還元触媒を設計するためには脱カルボニル化反応をおさえる必要がある。谷らはアルキルジホスフィン (dipp=(*i*-Pr)₂P(CH₂)₃P(*i*-Pr)₂) を用い、かつカチオン錯体として Rh(I) の求核性をコントロールすることにより [Rh(dipp)(NBD)]⁺ がケトンのみならずアルデヒドの接触還元触媒として非常に活性なことを見出している¹⁴⁾。

3.1.3. トランの接触還元¹⁸⁾ Wilkinson 触媒を含めて一般にアルキンの水素化反応はシス付加で進行し、かつアルケンはアルキンよりも水素化速度が大きい。これに反して 7 や 7 と H₂O-CO₂ との反応で得られる RhH₂(O₂COH) [P(*i*-Pr)₃]₂ (15) (スキーム 2) によるトランの接触還元では選択的にトランス-スチルベンが生成する。15 のトランの水素化速度 (6.6 mol/mol of Rh/min) はトランス-スチルベンの値 (4 × 10⁻² mol/mol of Rh/min) より大きい。選択的にトランス体を生成する原因としてシス体の異性化が考えられるが、15 によるシス-スチルベンの異性化速度 (0.8 mol/mol of Rh/min) はトランの水素化にくらべて遅い。IrH(CO)(PPh₃)₃ と NCC≡CCN¹⁹⁾、あるいは (η⁵-C₅H₅)₂MoH₂ と CF₃C≡CCF₃²⁰⁾ との反応でトランス-ビニル錯体が生成する。これらトランス体の生成は M-H のアルキンへの付加により生成するシス-ビニ

Table 3 Dehydrogenation of alcohols and amines^{a)}

Substrate	Solvent	Conditions	Product	Yield (%)
PhCH(OH)CH ₃	Benzene	80°, 5 h	PhCOCH ₃	70
PhCH(OH)CH ₃	Acetone	r. t., 10 h	PhCOCH ₃	93
CH ₃ CH(OH)CH(OH)CH ₃	Benzene	80°, 5 h	CH ₃ COCH(OH)CH ₃	10
CH ₃ CH(OH)CH(OH)CH ₃	Acetone	r. t., 5 h	CH ₃ COCH(OH)CH ₃	70
PhCH ₂ NH ₂	Toluene	110°, 24 h	PhCN	13
PhCH ₂ NH ₂ ^{b)}	Toluene	110°, 24 h	PhCN	27
PhCH ₂ NHPh ^{b)}	Toluene	110°, 24 h	PhCH=NPh	6

a) Catalyst; **5** (0.025 mmol), substrate (5 mmol), solvent (10 ml). b) Catalyst; **7** (0.05 mmol).

ル錯体が dipolar 中間体 $M^+ = CR-\bar{C}HR$ を経て異性化する^{21, 22)}。**7** や **15** によるトランス-スチルベン²³⁾の生成も同様の dipolar 中間体を経由して起ると考えられる(式6)。**7** や **15** の補助配位子 $P(i-Pr)_3$ は電子供与性であり、またアルキン置換基(Ph)は電子吸引性で dipolar 中間体を安定化する。事実 $MeO_2CC\equiv CCO_2Me$ と **15** との反応で選択的にフマル酸ジメチルが得られる¹⁸⁾。

3.2 脱水素反応 前章の環状ケトンの水素化反応でアルコールの脱水素反応が熱平衡組成比の混合物を与える原因であると指適した。事実 **5** あるいは **7** 存在下2級アルコールを加熱するとケトンが得られる(表3)²³⁾。 H_2 アクセプターとしてアセトン存在下では室温でも脱水素反応が進行する。分子内に H_2 アクセプターをもつアリルアルコールは飽和カルボニル化合物を与える。**5** は $RhCl(PPh_3)_3$ や $RuH(Cl)(PPh_3)_3$ にくらべてはるかに高い活性を示す(表4)。この反応は形成的には分子内 transfer hydrogenation であるが、オレフィンの

異性化によるビニルアルコールを経由して起るとも考えられる。事実4-ペンテン-2-オールや5-ヘキセン-2-オールは3-ブテン-2-オールに比べ反応性が低い(式7)。

Substrate	Conditions	Yield (%)
n=0	r. t., 2 h	89
n=1	80°, 5 h	88
n=2	80°, 20 h	98

Substrate (5 mmol), **5** (0.025 mmol), toluene (5 ml).

この反応性の差を利用するとグラニオールからシトロネラル²⁴⁾が選択的に生成する(式8)。

アミン類の脱水素によるニトリルやイミンの合成も **5** を用いて触媒的に行うことができる¹¹⁾。この場合オレフィン等 H_2 アクセプターを添加しても収率の向上は見られない(表3)。

Table 4 Intramolecular hydrogen transfer reaction^{a)}

Catalyst	Conditions	Yield (%)
5 ^{b)}	20° 1 h	100
$RhCl(PPh_3)_3$	20° 1 h	42
$RuHCl(PPh_3)_3$	20° 1 h	14
5 ^{b)}	0° 5 h	64 (91 : 9)
$RhCl(PPh_3)_3$	100° 5 h	trace
$RuHCl(PPh_3)_3$	100° 5 h	20 (90 : 10)

a) Catalyst (0.05 mmol), substrate (5 mmol) in toluene (5 ml).

b) **5** (0.025 mmol) was used.

3.3. 水の活性化を利用する触媒反応

3.3.1. H-D 交換反応 Rh(I) ヒドリド錯体への H_2 および H_2O の酸化的付加は室温下に可逆的に起る (スキーム2)。これら2つの可逆的付加を組み合わせると、 D_2O と H_2 間の H-D 交換反応が触媒的に行いえる (スキーム3)^{7, 24)}。たとえば THF 中 7 (0.2 mmol) と D_2O (0.11

Scheme 3

mol) を H_2 (0.45 mol, 100 atm) と $80^\circ C$ に加熱すると、 H_2O 75 %, HDO 22 %, D_2O 3 % の混合物が得られる。また 5 や 7 は H-C (sp^3 , sp^3) 結合の D_2O との H-D 交換反応触媒としても活性であり (表5)、標識化合物の合成が比較的穏和な条件で可能である。

Table 5 H-D Exchange of PhX with D_2O ^{a)} deuteration (%)

X	m-H	o, p-H	CH ₃
N (CH ₃) ₂	65	32	0
OCH ₃	54	54	48
CH ₃	50 ^{b)}		12
COCH ₃	33 ^{c)}	54 ^{d)}	61
F	53	54	

a) PhX (5 mmol)- D_2O (25 mmol)-7 (0.1 mmol) in THF (3 ml) at $80^\circ C$ for 20 h. b) o, m, p-H. c) m, p-H. d) o-H.

3.3.2. 水性ガス移動反応を利用する触媒反応 Rh (I) ヒドリド錯体は水性ガス移動反応触媒として従来の固体触媒にくらべてはるかに穏和な条件 ($<100^\circ C$) で活性である (式9)^{9, 25)}。反応機構は省略するが *trans*-RhH (CO) L_2 (16) は重要な中間体の一つである。16 はまた接触還元およびヒドロカルボニル化反応触媒としても活

性で、したがって H_2O -CO を水素源とする上記の反応が可能である。この系で還元できる化合物はケトン、アルデヒド、ニトロ化合物、および電子吸引性置換基をもつオレフィンであり、一方電子供与性置換基をもつオレフィンではヒドロホルミル化が起る (表6)²⁶⁾。これらの反応で

Table 6 Reduction and hydroformylation with CO and H_2O .

Substrate	Products	Yield (%)
$CH_2=CHCN$	CH_3CH_2CN	100
$CH_3CH=CHCOOCH_3$	$CH_3CH_2CH_2COOCH_3$	91
$PhCH=CHCOOCH_3$	$PhCH_2CH_2COOCH_3$	93
Cyclohexanone ^{a)}	Cyclohexanol	95
$PhCHO$ ^{a)}	$PhCH_2OH$	92
$PhNO_2$ ^{b)}	$PhNH_2$	95
$PhC(CH_3)=CH_2$	$PhC(CH_3)_2CHO$	5
	$PhCH(CH_3)CH_2CHO$	80
$CH_3(CH_2)_3CH=CH_2$	$CH_3(CH_2)_3CH_2CH_2CHO$	42
	$CH_3(CH_2)_3CH(CHO)CH_3$	35
cyclo- C_8H_{14}	cyclo- $C_8H_{15}CHO$	54

Catalyst 15b (0.1 mmol), substrate (20 mmol), H_2O (50 mmol), CO (10 atm) in THF (6.5 ml) at $115^\circ C$ for 20 h.

a) $150^\circ C$ b) $165^\circ C$

は空気中でも安定な $RhH_2(O_2COH)[P(i-Pr)_3]_2$ (15) (スキーム2) を触媒として用いたが、15 は水性ガス移動反応の条件下では容易に 16 に交換される (式10)。なお 15 はホルムアルデヒドを用いるオレフィンのヒドロホルミル化反応触媒としても活性で (表7)、この際アルデ

Table 7 Hydrocarbonylation of olefins with $(CH_2O)_n$ ^{a)}.

Substrate $R^1 \quad R^2$	Conversion (%)	Yield of Products (%) ^{b)}		
$C_4H_9 \quad H$	100	67 (41)	4 (61)	13 (80)
$C_6H_5 \quad CH_3$	73	54 (97)	12 (95)	28 (95)
$-(CH_2)_6-$	64	59	12	11
$C_6H_5 \quad H$	100	26 (63)	14 (75)	12 (83)

a) Catalyst 15b (0.05 mmol), olefin (20 mmol), paraformaldehyde (CH_2O ; 50 mmol) in THF (10 ml) at $120^\circ C$ for 20 h.

b) The ratios of $R^1R^2CHCH_2X$ are shown in parentheses.

ヒドの不均化反応でアルコールやエステルを副生する(式11)。

(昭和58年1月12日受理)

文 献

- 1) たとえば L. F. Fisher, M. Fisher, "Reagents for Organic Synthesis", **1**, 1252 (1967); **2**, 248 (1969); **3**, 325 (1972); **4**, 559 (1974); **6**, 652 (1977); **7**, 68 (1979); **8**, 109 (1980); **9**, 113 (1981)
- 2) 吉田寿勝, 化学の領域, **32**, 434 (1978)
- 3) P. R. Hoffman, T. Yoshida, T. Okano, S. Otsuka, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **15**, 2462 (1976)
- 4) T. Yoshida, T. Okano, S. Otsuka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 855
- 5) T. Yoshida, D. L. Thorn, T. Okano, T. H. Tulip, S. Otsuka, J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.*, **181**, 183 (1979)
- 6) T. Yoshida, T. Okano, D. L. Thorn, J. A. Ibers, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6451 (1980)
- 7) T. Yoshida, T. Okano, S. Otsuka, *Inorg. Chim. Acta*, **44**, L 135 (1980)
- 8) T. Yoshida, T. Okano, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5966 (1980)
- 9) T. Yoshida, T. Okano, Y. Ueda, S. Otsuka, *ibid.*, **103**, 3411 (1981)
- 10) T. Yoshida, T. Okano, S. Otsuka, I. Miura, T. Kubota, K. Kafuku, K. Nakatsu, *Abstracts of 29th Symposium on Organometallic Chemistry Japan*, **1982**, 22
- 11) T. Yoshida, T. Okano, S. Otsuka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 870
- 12) D. R. Levering, *USP*, 3,152, 184 [*Chem. Abst.*, **62**, 427 f (1965)]
- 13) N. L. Holy, *J. Org. Chem.*, **44**, 239 (1979)
- 14) K. Tani, K. Suwa, E. Tanigawa, T. Yoshida, T. Okano, S. Otsuka, *Chem. Lett.*, **1982**, 261
- 15) R. R. Schrock, J. A. Osborn, *Chem. Commun.*, **1970**, 567
- 16) 上田裕彦, 岡野多門, 吉田寿勝, 園田昭男, 大塚齊之助, 日化第36春季年会要旨 3 E 35 (1977)
- 17) H. B. Henbest, T. R. B. Mitchell, *J. Chem. Soc. C*, **1970**, 785
- 18) T. Yoshida, W. J. Young, T. Sakaeda, T. Ueda, S. Otsuka, J. A. Ibers, to be published.
- 19) R. M. Kirchner, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1095 (1973)
- 20) A. Nakamura, S. Otsuka, *ibid.*, **94**, 1886 (1972)
- 21) D. W. Hart, J. Schwartz, *J. Organomet. Chem.*, **87**, C 11 (1975)
- 22) S. Otsuka, K. Ataka, *J. Chem. Soc., Dalton*, **1976**, 327
- 23) 岡野多門, 大阪大学博士論文 (1980)
- 24) T. Yoshida, S. Otsuka, *Advanced Chemistry Series*, **196**, 135 (1982)
- 25) T. Yoshida, T. Okano, S. Otsuka, *ACS Symposium Series*, **152**, 79 (1981)
- 26) T. Okano, T. Kobayashi, H. Konishi, J. Kiji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 3799 (1981)
- 27) T. Okano, T. Kobayashi, H. Konishi, J. Kiji, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 4967