トリメチルシリルジアゾメタン

塩 入 孝 之*・青 山 豊 彦*

Trimethylsilyldiazomethane.

Takayuki SHIOIRI* and Toyohiko AOYAMA*

Various aspects of trimethylsilyldiazomethane ($\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$, TMSCHN_2) in organic synthesis as a stable and safe substitute for hazardous diazomethane are reviewed in the following items: 1) properties, 2) preparations, 3) use as a reagent for introducing a C_1 -unit, and 4) use as a $[\text{C}-\text{N}-\text{N}]$ azole synthon.

1. はじめに

ジアゾメタン (CH_2N_2) は 1894 年 von Pechman¹⁾ が構造を確立し、以来 90 年以上にわたって、有機合成上重要な多目的反応剤として使用されてきた²⁾。しかしながら周知のようにジアゾメタンは猛毒の上に発癌性があり、人によっては喘息様発作の原因となる危険な化合物である。更に室温では気体であり、しかも爆発性が高いため、通常はエーテル溶液として用時調製し、少量をドラフト内で注意深く取り扱う必要があり、貯蔵しておいたり大量に使用することは大変危険である。

一方ジアゾメタンの水素原子を 1 つトリメチルシリル基で置換したトリメチルシリルジアゾメタン ($\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$ 、以下 TMSCHN_2 と略) は、1968 年 Seyferth ら³⁾ が合成法、性状、化学反応性について基礎的先駆的研究を発表して以来約 10 年の間、多くはシリルカルベンの発生源として興味を持たれ⁴⁾、有機合成の反応剤としての顕著な展開は殆んど見られなかったといつてよからう。

我々は TMSCHN_2 が熱に安定で爆発性ならびに変異原性⁵⁾ が全くない取り扱い容易な液体であることに着目し、その構造からジアゾメタンと同様の反応性が期待できるだろうと考え、1977 年暮以来危険なジアゾメタンにかわる安全な反応剤としての可能性を追究してきた⁶⁾。本稿においては我々が今日までに得ている成果を中心に TMSCHN_2 の有機合成反応への応用につき紹介したい。

2. 性 状

TMSCHN_2 は沸点 95°C の緑黄色の液体で、ベンゼン中で一週間加熱還流しても分解しない³⁾。その熱的安定性は、(式 1) に示すように炭素上のアニオンがケイ素の空の d 軌道と $p\pi-d\pi$ 共鳴により安定化しているためと考えられる。

しかし常圧下で 140°C 以上に加熱すると分解し始め、加圧下 (250 psi) 酸素が存在すると 100°C 付近で自然発火して燃える。ジアゾ化合物の性質上、光や重金属に触れると分解しやすいが、しゃ光ビン中に貯蔵すれば長期間保存することができる。殆んどすべての有機溶媒に可溶であり、中性の水あるいは 20% 水酸化カリウム水溶液にも安定である。 TMSCHN_2 を *n*-ブチルリチウムあるいはリチウムジイソプロピルアミドで処理すると容易にリチウム化され、リチウムトリメチルシリルジアゾメタン (以下 $\text{TMSC}(\text{Li})\text{N}_2$ と略) を生成する。

3. 合 成 法

TMSCHN_2 は 1967 年に Lappert ら^{7a)} が初めて合成して以来、いくつかの合成法が報告されている。それらは大別すると、a) ジアゾメタンのトリメチルシリル化、b) *N*-ニトロソ化合物のアルカリ分解、c) ジアゾトラ

* 名古屋市立大学薬学部 ()

* Faculty of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University ()

Ketone	Product (4)	Yield (%)
Cyclohexanone	{Cycloheptanone Cyclooctanone	57 5
4- <i>t</i> -Butylcyclohexanone	4- <i>t</i> -Butylcycloheptanone	70
Cyclododecanone	Cyclotridecanone	72
2-Undecanone	{2-Dodecanone 3-Dodecanone	25 24
Benzophenone	Deoxybenzoin	27
Deoxybenzoin	Dihydrochalcone	74
Methyl dihydrojasmonate	{3-Methoxycarbonylmethyl- 2-pentylcyclohexanone	19

(式2)に示すように一般にシリル基は炭素から酸素へ容易に転位する性質があり、またそのかさ高さの故に立体障害の影響を受けやすい。TMSCHN₂はこれらの性質を有しており、ジアゾメタンには見られない特徴ある反応性を示す。例えばジアゾメタンと9-フルオレノンの反応では環拡大後更にメチル化が進み9-メトキシフェ

ナントレンを与えるが¹⁸⁾、TMSCHN₂を用いると図1のように反応は進行して9-フェナントロールを生成する¹⁷⁾。また2-メチルシクロヘキサノンとTMSCHN₂の反応では、メチレンは立体障害の少ない側に挿入され2-メチルシクロヘプタノンのみを生成するが、ジアゾメタンを使用した場合は反応に全く選択性が見られない(式3)。

Chart 1

4.1.3. 芳香族アルデヒドの増炭反応 芳香族アルデヒドはTMSCHN₂とメタノールおよびトリエチルアミンの存在下に反応するが¹⁹⁾、反応には一般性がなく、アルデヒドの種類あるいは添加するメタノールの量により主生成物が異なり、種々の増炭した化合物を与える。

4.1.4. カルボン酸のメチルエステル化 カルボン酸はジアゾメタンと室温で容易に反応してメチルエステルを与える。この反応は中性条件で進行し、簡便なメチルエステル化法として有機合成上よく利用される。また脂肪酸や胆汁酸をガスクロマトグラフ分析する際、揮発性のメチルエステルへ誘導するのに用いられるなど生化学の分野でもしばしば利用される。しかし一般にカルボン酸に対して過剰のジアゾメタンを用いるので、適当な方法で未反応のジアゾメタンを分解してから後処理

Table 3 Esterification of carboxylic acids with TMSCHN₂.

RCO ₂ H	Isolated yield of RCO ₂ Me (%)
2-Nitrobenzoic acid	95
Piperonylic acid	Quant.
Salicylic acid	Quant.
Mesitoic acid	97
Picolinic acid	82.5
Thiophene-2-carboxylic acid	Quant.
Cyclohexanecarboxylic acid	Quant.
Palmitic acid	Quant.
Oleic acid	Quant.
α-Ketoglutaric acid	85
Cholic acid	Quant.
L-Phenylalanine	42

しないと危険である。一方 TMSCHN₂ もベンゼン中メタノールの存在下にカルボン酸と室温、短時間で反応してほぼ定量的に対応するメチルエステルを与える²⁰⁾(式4, 表3)。この反応においてメタノールは必須であるが、

反応溶媒はベンゼン以外でも使用出来る。またこの反応条件下では二重結合、フェノール性水酸基、アルコール性水酸基、あるいはケトンカルボニル基などは全く反応せず、カルボン酸のみを選択的にメチルエステル化することができる利点を持つ。アミノ酸もメチルエステルを与えるが、収率は必ずしもよくない。しかしアミノ基をベンジルオキシカルボニル基や、*t*-ブチルオキシカルボニル基などで保護してやるとほぼ定量的にメチルエステルを与える²¹⁻²³。この方法で各種の脂肪酸の混合物をエステル化後測定したガスクロマトグラムは、ジアゾメタンを用いた場合と完全に一致し、脂肪酸などのガスクロマトグラフ分析にも利用できることが明らかになった²⁰。このエステル化反応において、メタノールが直接カルボン酸と反応している可能性は、¹³Cメタノールを用いた実験により否定された²⁴。また TMSCHN₂ がまずメタノールと反応して一旦ジアゾメタンを生成し、そのジアゾメタンによってエステル化が進行する可能性もある。しかし二、三の化学反応および ¹H-NMR スペクトルを用いた反応追跡よりジアゾメタンの生成は否定され、(式5)に示す反応機構で進行するものと考えられる^{3,20}。

4.1.5. フェノール、エノールのメチルエーテル化
ジアゾメタンはフェノールのメチルエーテル化にもしばしば用いられる。一方 TMSCHN₂ とフェノールの反応は 4.1.4. で述べたエステル化の条件ではきわめておそい。しかし塩基、特にジイソプロピルエチルアミンを添加すると反応は円滑に進み、対応するメチルエーテルを生成する²⁵。エノール性水酸基も容易に反応しメチルエノールエーテルを与えるが、この反応条件でアルコール性水酸基、ケトンカルボニル基は全く反応しない。表4に示すように一般に好収率でメチルエーテル化が進行する。なお8-ヒドロキシキノリンの場合、本方法では *O*-メチル体が得られるが、ジアゾメタンを用いると *N*-メチル体が主生成する。

この TMSCHN₂ を用いるメチルエーテル化において、ジイソプロピルエチルアミンとメタノールは必須であるが、メタノールがメチル化剤として働いているのではないことは、¹³Cメタノールを用いた実験により証明された。

Table 4 O-Methylation of phenols and enols with TMSCHN₂

Starting material	Yield of product (%)
2-Naphthol	100
2,4-Dimethylphenol	58
2- <i>t</i> -Butyl-5-methylphenol	31
4-Phenylphenol	91
2-Methoxyphenol	85
4-Methoxyphenol	93
4-Bromophenol	71
4-Nitrophenol	93
4-Hydroxybenzyl alcohol	83
Methyl 4-hydroxybenzoate	93
Methyl salicylate	78
2'-Hydroxyacetophenone	13
Estrone	38
4-Hydroxyquinoline	55
8-Hydroxyquinoline	61
1-Phenyl-5-hydroxy-1,2,3-triazole	55
Ethyl benzoylacetate	89
α -Methylsulfonylacetophenone	88
Benzoylacetone	77

4.1.6. ビニルシランの合成 アルカンスルホニルクロリドとジアゾメタンをトリエチルアミンの存在下に反

Table 5 Conversion of alkanesulfonyl chlorides to vinylsilanes (6) with TMSCHN₂.

R	Yield of 6 (%)	E/Z
Phenyl	73	13
4-Chlorophenyl	77	10
2-Chlorophenyl	80	6
3,4-Dichlorophenyl	70	E
2,4-Dichlorophenyl	76	9
4-Nitrophenyl	80	3
3-Nitrophenyl	55	7
4-Methylphenyl	57	E
D-7,7-Dimethyl-2-oxo-bicyclo[2.2.1]hept-1-yl	46	E
Benzyl	16	E

E: E-Isomer only.

応させると、スルフェン (5) を経由してオレフィンが生成する²⁶⁾。この反応においてジアゾメタンのかわりに TMSCHN_2 を用いると、合成中間体として有用なビニルシラン (6) が *E*-体を主成分として得られる²⁷⁾(表5)。

4.1.7. アシルシランの合成 TMSCHN_2 は容易にリチウム塩 $\text{TMSC}(\text{Li})\text{N}_2$ となるが、これは求核剤として有用で、クロロシランあるいはクロロゲルマンと反応させるとシリルジアゾアルカン (7) を生成する²⁸⁻³⁰⁾。一方アルキルハライドと反応させるとシリルジアゾアルカン (8) が蒸留可能な黄色液体として得られ、8 をメタクロ過安息香酸で酸化すると合成中間体として興味を持たれているアシルシラン (9) が得られる³¹⁾(表6)。

Table 6 Preparation of silyldiazoalkanes (8) and acylsilanes (9).

R	Yield (%) of	
	8	9
Benzyl	77	56
2-Phenylethyl	87	65
Decyl	65	62
2-Ethylhexyl	79	71
10-Undecenyl	72	63
3-Phenoxypropyl	62	66
2-(2-Thienyl) ethyl	65	61

4.1.8. α -ジアゾ- β -ヒドロキシシランおよび α , β -エポキシシランの合成 $\text{TMSC}(\text{Li})\text{N}_2$ はアルキルハライド以外にケトンあるいはアルデヒドとも冷時反応し、

α -ジアゾ- β -ヒドロキシシラン (10) を生ずるが、10 は熱に不安定で室温に昇温するとチッ素を放出して α , β -エポキシシラン (11) を与える¹²⁾。

4.1.9. アセチレン化合物の合成 4.1.8. の反応においてベンゾフェノンやベンジルを反応させると、アセチレン化合物 (12) が生成する³²⁾。

R=Ph (80%), PhCO (58%)

4.1.10. シクロプロパン環の生成 TMSCHN_2 は光照射するか³³⁾、塩化第一銅触媒の存在下で^{3,34,35)} シリルカルベン (13) を発生する。13 は通常のカルベンと同様にオレフィンと反応しシクロプロパン環 (14) を形成する。

15 のようなオレフィンの場合は直接 TMSCHN_2 と反応してシクロプロパン (16) を与える³⁶⁾。

4.1.11. その他 その他 TMSCHN_2 を用いる次のような反応が知られている。

LnM = Me₃Sn, Me₃Pb, Me₂As, Me₂Sb, Me₂Bi

一方 TMSCHN_2 より発生したシリルカルベン (13) については次のような反応が知られている。

4.2 [C-N-N] アゾール合成子として TMSCHN_2 は (式1) の共鳴構造式からも明らかのように1,3-双極子としても反応する。またリチウム塩 $\text{TMSC}(\text{Li})\text{N}_2$ もジアゾメタンや TMSCHN_2 に見られない特徴ある反応性を示し、[C-N-N] アゾールの合成子として特に有用である。

4.2.1. テトラゾールの合成 TMSCHN_2 は勿論カルボン酸エステルとは全く反応しない。一方リチウム塩 $\text{TMSC}(\text{Li})\text{N}_2$ は緩和な条件下エステルと容易に反応してジアゾケトン (22) を与えるが、22 はもう1モルのリチウム塩とただちに反応してテトラゾール (23) を生成する³⁹⁾ (表7)。23 のシリル基は酸処理で容易に除け24 を与える。

ベンゾイルクロリドあるいはベンゾイルシアニドも同条件下安息香酸メチルエステル同様テトラゾール (23) を生じる。しかし1-アダマンタンカルボニルクロリドやピバロイルクロリドでは、低温で1モルの $\text{TMSC}(\text{Li})\text{N}_2$ を反応させると反応は22の状態ではまり、後処理で脱シリル化して対応するジアゾケトンを生じる⁴⁰⁾。

Table 7 Preparation of 2-substituted 5-trimethylsilyltetrazoles (23).

R	X	Yield of 23 (%)
Phenyl	OMe	90
Phenyl	Cl	72
Phenyl	CN	45
4-Methylphenyl	OMe	88
4-Chlorophenyl	OMe	88
4-Methoxyphenyl	OMe	81
3-Pyridyl	OMe	60
Benzyl	OMe	49
Ethyl	OMe	62

テトラゾールは一般に爆発性のアジドとニトリルの反応で合成されるが、上のテトラゾール合成は安全に行えるという点で秀れている。

4.2.2. 1,2,3-チアアゾールの合成 カルボン酸エステルから容易に合成できるチオカルボン酸エステルは、 $\text{TMSC}(\text{Li})\text{N}_2$ とすみやかに反応して1,2,3-チアアゾール (25) を生成する。25 は単離可能であるが、反応液を水-メタノールで処理すると脱シリル化が起こり26 を与える^{36,41)} (表8)。チオノラクトンも同様に反応し26を生じる。チオカルボン酸エステルとカルボン酸エステルの $\text{TMSC}(\text{Li})\text{N}_2$ に対する反応性の相違は、最初に生成すると考えられる中間体27においてR-O-

Table 8 Preparation of 5-substituted 1,2,3-thiadiazoles (26).

RC(S)X		Yield of 26 (%)	RC(S)X		Yield of 26 (%)
R	X		R	X	
Phenyl	OMe	90	2-Furyl	OMe	83
Phenyl	SMe	82	3-Pyridyl	OMe	69
Benzyl	OMe	83	Cinnamyl	OMe	40
n-Nonyl	OMe	79	Ethoxy	SEt	67
n-Nonyl	SMe	84	-(CH ₂) ₃ O-		74
Cyclohexyl	OMe	70			

に比べて求核性の強い R-S- が直ちにジアゾ基を攻撃して閉環するためと考えられる。

二硫化炭素はジアゾメタンあるいは TMSCHN₂ と反応するが、いずれの場合もチッ素を放出しアゾール類は生成しない⁴²⁾。しかし TMSC (Li) N₂ を用いれば、反応は円滑に進み 1,2,3-チアアゾールが得られる⁴³⁾。

4.2.3. 1,2,3-トリアゾールの合成 ジアゾメタンがニトリルと反応して 1,2,3-トリアゾールを生成することは知られているが、一般に活性化されたニトリルに限られ、しかもしばしば *N*-メチル体を副生する。また TMSCHN₂ もニトリルと反応して 1,2,3-トリアゾールを与えるが、反応するニトリルは電子吸引性の基により活性化されたものに限られる⁹⁾。

一方 TMSC (Li) N₂ は芳香族、脂肪族を問わず種々のニトリルと 0°C で容易に反応して 1,2,3-トリアゾール (28) を好収率で与える⁴⁴⁾。シアナート、チオシアナート、リン酸シアニドも同様に反応して対応する 28 を生成する (表 9)。28 のシリル基は酸処理で容易に除け

29 が得られる。

興味あることに、トリメチルシリルシアニドを用いると、TMSC (Li) N₂ はシリル基を求核攻撃しビス (トリメチルシリル) ジアゾメタンを生成する。

カルボジイミドは TMSCHN₂⁴²⁾、TMSC (Li) N₂³⁶⁾ いずれとも反応し、5-アミノ-1,2,3-トリアゾールを生成する。

R = *p*-Tol (19%)⁴²⁾ R = cyclohexyl (32%)³⁶⁾

4.2.4. ピラゾールの合成 4.2.3. で述べたように TMSC (Li) N₂ とニトリルの反応では 1,2,3-トリアゾール (28) が得られるが、α,β-不飽和ニトリルを反応させると一般に 28 はほとんど得られずピラゾール (30) が生成する⁴⁵⁾。この反応では TMSC (Li) N₂ が炭素-炭素二重結合を攻撃し、ニトリル基は脱離基として働いている (表 10)。30 のシリル基は酸またはアルカリで処理すると容易に除去でき 31 を与える。

ピラゾールは一般に 1,3-ジケトンとヒドラジンの縮合あるいはアセチレンとジアゾアルカンの 1,3-双極子環化付加反応で合成されるが、非対称のジケトン、アセチレ

Table 9 Preparation of 4-substituted 5-trimethylsilyl-1,2,3-triazoles (28).

R	Yield of 28 (%)	R	Yield of 28 (%)
Phenyl	93	Benzyl	96
1-Naphthyl	90	Neryl	75
2-Pyridyl	92	Ethylthio	90
1-Isoquinolyl	90	Phenoxy	44
<i>n</i> -Propyl	90	Diethoxyphosphinyl	63
<i>t</i> -Butyl	92	Trimethylsilyl	a)

a) Bis(trimethylsilyl) diazomethane was obtained in 87% yield.

Table 10 Reaction of α, β -unsaturated nitriles with $\text{TMSC}(\text{Li})\text{N}_2$.

R	R'	Yield (%) of	
		30	28
H	H	65	—
Me	H ^{a)}	82	—
H	Me	76	—
Me(CH ₂) ₂	H ^{b)}	66	7
Me(CH ₂) ₂	H ^{c)}	68	5
Me ₃ C	H ^{d)}	71	6
MeCH ₂	Me(CH ₂) ₂ ^{e)}	59	3
-CH ₂ CH(<i>t</i> -Bu)(CH ₂) ₂ -		49	20
Ph	H ^{b)}	88	—
Ph	CN	82	—
Ph	CO ₂ Me	39	—

a) *E/Z*=36/64. b) *E*-Isomer only. c) *Z*-Isomer only.
d) *E/Z*=55/45. e) *E/Z*=24/76.

ンを用いると2種の位置異性体を生成する欠点がある。 $\text{TMSC}(\text{Li})\text{N}_2$ と α, β -不飽和ニトリルの反応ではそのような問題はなく、効率よくピラゾールを合成できる。

一方 TMSCHN_2 も α, β -不飽和ニトリル、 α, β -不飽和ケトンと反応するが、この場合はピラズリンが生成し、活性なアセチレン化合物ではピラゾールが得られる(図2)。

Chart 2

4.2.5. 5-ヒドロキシ-1,2,3-トリアゾールの合成
ジアゾメタンあるいは TMSCHN_2 はフェニルイソシアナートと反応するが、いずれもチッ素の放出が認められアゾール類は全く得られない⁴²⁾。しかしリチウム塩

$\text{TMSC}(\text{Li})\text{N}_2$ は種々のイソシアナートとジエチルエーテル中で容易に反応して5-ヒドロキシ-1,2,3-トリアゾール(32)を与える⁴⁰⁾(表11)。

Table 11 Preparation of 1-substituted 5-hydroxy-1,2,3-triazoles (32).

R	Yield of 32 (%)	R	Yield of 32 (%)
Phenyl	79	<i>n</i> -Butyl	63
4-Chlorophenyl	83	<i>t</i> -Butyl	53
1-Naphthyl	83	Cyclohexyl	71

シクロヘキシルイソシアナートと $\text{TMSC}(\text{Li})\text{N}_2$ を0℃, 1時間反応させるとトリアゾール(32a)の生成は少なく(24%) α -ジアゾアセトアミド(33a)が主生成する(46%)が、室温に昇温してさらに反応させるとトリアゾール(32a)のみとなる。

この結果より32の生成は協奏的な1,3-双極子環化付加反応ではなく、図3に示すような $\text{TMSC}(\text{Li})\text{N}_2$ のイソシアナート炭素に対する求核攻撃に始まる段階的な反応で進行しているものと考えられる。

Chart 3

4.2.6. 5-アルキルチオ-1,2,3-トリアゾールの合成

Table 12 Preparation of 5-alkylthio-1,2,3-triazoles (35 and 36).

R	R'X	Yield (%) of	
		35	36
Phenyl	Methyl iodide	98	94
Phenyl	Benzyl bromide	99	97
Methyl	Methyl iodide	96	100
Methyl	Benzyl bromide	90	98
<i>n</i> -Butyl	Benzyl bromide	97	95
Cyclohexyl	Benzyl bromide	98	96
Benzyl	Benzyl bromide	91	99
Allyl	Benzyl bromide	91	83

イソチオシアナートとジアゾメタンの反応では5-アミノ-1,2,3-チアジアゾールが得られるが⁴¹, TMSCHN_2 はチッ素を放出しアゾール類を与えない⁴²。しかし $\text{TMSC}(\text{Li})\text{N}_2$ をイソチオシアナートとテトラヒドロフラン中 -78°C で反応させると, 4.2.5. で述べたイソシアナートの場合と同様の反応挙動を示し 34 が生成する。

34 を単離することなくアルキル化をすると 5-アルキルチオ-1,2,3-トリアゾール (35) が得られ, アルカリ処理すれば容易に脱シリル化して 36 を与える⁴⁸。結果を表 12 に示すが, ほぼ定量的な反応である。

4.2.7. 2-アミノ-1,3,4-チアジアゾールの合成 4.2.6. で述べた反応で, 溶媒をテトラヒドロフランからジエチルエーテルに変えると劇的な溶媒効果が見られ 2-アミノ-1,3,4-チアジアゾール (37) が収率よく得られる⁴⁹ (表 13)。

Table 13 Preparation of 2-amino-1,3,4-thiadiazoles (37).

R	Yield of 37 (%)	R	Yield of 37 (%)
Phenyl	83	Benzyl	57
4-Chlorophenyl	83	Allyl	40
1-Naphthyl	60	<i>n</i> -Butyl	56
2-Naphthyl	74	Cyclohexyl	62

Chart 4

- (1985) チッソ(株) SP 開発部
- 7a) M. F. Lappert, J. Lorberth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1967**, 836
- b) M. F. Lappert, J. Lorberth, J. S. Poland, *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 2954
- 8) M. Martin, *Synth. Commun.*, **13**, 809 (1983)
- 9) J. M. Crossman, R. N. Haszeldine, A. E. Tipping, *J. Chem. Soc., Dalton*, **1973**, 483
- 10) T. Aoyama, T. Shioiri, *Chem. Pharm. Bull.*, **29**, 3249 (1981)
- 11) V. D. Sheludyakov, G. D. Khatuntsev, V. F. Mironov, *Zh. Obshch. Khim.*, **39**, 2785 (1969)
- 12) U. Schöllkopf, H. -U. Scholz, *Synthesis*, **1976**, 271
- 13) T. J. Barton, S. K. Hoekman, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **9**, 297 (1979)
- 14) S. Mori, I. Sakai, T. Aoyama, T. Shioiri, *Chem. Pharm. Bull.*, **30**, 3380 (1982)
- 15) チッソ(株) SP 開発部 (Tel. 03-284-8506) より 10% ヘキサン溶液 25 ml/26,600 円, 100 ml/80,500 円で, 東京化成 (Tel. 03-241-0861) より 10% ヘキサン溶液 5 ml/12,900 円で, また米国 Petrarch Systems 社 (Bartram Road, Bristol PA 19007, U. S. A.) より 10% ヘキサンまたは塩化メチレン溶液 25 ml/\$ 38, 100 ml/\$ 115 で入手可能。
- 16) T. Aoyama, T. Shioiri, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 4461 (1980)
- 17) N. Hashimoto, T. Aoyama, T. Shioiri, *ibid.*, **21**, 4619 (1980); *Chem. Pharm. Bull.*, **30**, 119 (1982)
- 18) B. Eistert, M. A. El-Chahawi, *Monatsh. Chem.*, **98**, 941 (1967)
- 19) N. Hashimoto, T. Aoyama, T. Shioiri, *Heterocycles*, **15**, 975 (1981)
- 20) N. Hashimoto, T. Aoyama, T. Shioiri, *Chem. Pharm. Bull.*, **29**, 1475 (1981)
- 21) Y. Hamada, T. Shioiri, *ibid.*, **30**, 1921 (1982)
- 22) Y. Hamada, S. Kato, T. Shioiri, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 3223 (1985)
- 23) T. Itaya, A. Mizutani, *ibid.*, **26**, 347 (1985)
- 24) T. Aoyama, Unpublished results.
- 25) T. Aoyama, S. Terasawa, K. Sudo, T. Shioiri, *Chem. Pharm. Bull.*, **32**, 3759 (1984)
- 26) N. H. Fischer, *Synthesis*, **1970**, 393
- 27) T. Aoyama, S. Toyama, N. Tamaki, T. Shioiri, *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 2957 (1983)
- 28) D. Seyferth, T. C. Flood, *J. Organomet. Chem.*, **29**, C25 (1971)
- 29) E. Glozbaach, J. Lorberth, *ibid.*, **191**, 371 (1980)
- 30) A. Sekiguchi, W. Ando, *Chem. Lett.*, **1983**, 871
- 31) 青山豊彦, 塩入孝之, 日本薬学会第 105 年会講演要旨, p. 582 (1985)
- 32) E. W. Colvin, B. J. Hamill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 151; *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1977**, 869
- 33) R. N. Haszeldine, D. L. Scott, A. E. Tipping, *ibid.*, **1974**, 1440
- 34) A. J. Ashe, III, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 818 (1973)
- 35) R. G. Daniels, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.*, **46**, 2901 (1981)
- 36) T. Shioiri, T. Aoyama, 7th International Symposium on Organosilicon Chemistry, Abstracts, p. 71 (1984)
- 37) G. Falsone, B. Spur, *Arch. Pharm.*, **315**, 597 (1982)
- 38) R. L. Kreeger, H. Shechter, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 2061; O. L. Chapman, C. -C. Chang, J. Kolc, M. E. Jung, J. A. Lowe, T. J. Barton, M. L. Tumey, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7844 (1976); M. R. Chedekel, M. Skoglund, R. L. Kreeger, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7846 (1976)
- 39) T. Aoyama, T. Shioiri, *Chem. Pharm. Bull.*, **30**, 3450 (1982)
- 40) A. Sekiguchi, T. Sato, W. Ando, *Chem. Lett.*, **1983**, 1083
- 41) 岩本雄二, 井上純江, 青山豊彦, 塩入孝之, 日本薬学会第 105 年会講演要旨, p. 562 (1985)
- 42) M. F. Lappert, J. S. Poland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1969**, 156; *J. Chem. Soc., (C)*, **1971**, 3910
- 43) T. Aoyama, Y. Iwamoto, T. Shioiri, *Heterocycles*, in Press
- 44) T. Aoyama, K. Sudo, T. Shioiri, *Chem. Pharm. Bull.*, **30**, 3849 (1982)
- 45) T. Aoyama, S. Inoue, T. Shioiri, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 433 (1984)
- 46) H. -D. Martin, R. Iden, F. -J. Mais, G. Kleefeld, A. Steigel, B. Fuhr, O. Rümmele, A. Oftring, E. Schwichtenberg, *ibid.*, **24**, 5469 (1983)
- 47) T. Aoyama, M. Kabeya, A. Fukushima, T. Shioiri, *Heterocycles*, **23**, 2363 (1985)
- 48) T. Aoyama, M. Kabeya, T. Shioiri, *ibid.*, **23**, 2371 (1985)
- 49) T. Aoyama, M. Kabeya, A. Fukushima, T. Shioiri, *ibid.*, **23**, 2367 (1985)
- 50) J. A. Moore, D. E. Reed, *Org. Syntheses*, Col. Vol. 5, 352 (1973)