ソノケミストリー

——超音波照射下の有機合成反応——

木村 隆英*・安藤 喬志*

Sonochemistry.

——Organic Synthesis under Ultrasonic Irradiation——

Takahide KIMURA* and Takashi ANDO*

This article surveys the various applications of ultrasound to organic synthesis and the fundamental aspects of sonochemistry. Sonochemical reactions in homogeneous and heterogeneous systems are discussed in connection with the cavitation phenomena. Particular attention is given to the activation of metal surfaces in organometallic chemistry. Sonochemical switching, sonocatalysis and sonochemical reactors are also discussed.

1. はじめに

音のエネルギーが化学反応に対して様々な影響を及ぼすことは古くから知られていた。また近年になって、超音波照射が化学工業の広範な場面—例えば分散、乳化、脱気、洗浄など—で大きな役割を果たすようになってきていた。しかしながら、ソノケミストリーという言葉が人口に膾炙^{かいしや}し始めたのは、ごく最近のことである。僅かここ数年の間に、超音波照射下の有機合成反応に関する研究はまさに爆発的に進歩し、国際的なシンポジウムのテーマとして取り上げられ¹⁾、またまとめられた総説は数え切れない程である²⁾。本総説ではその一端を紹介するとともに、その背後にあるケミストリーについて考察する。

2. 金属単体の超音波化学

超音波照射下の有機合成が注目を浴びるようになったのは、おそらく1978年のFry³⁾の水銀によるジプロモケトンの還元(式1)に関する報告がその発端であろう。更に1980年Luche⁴⁾らの有機リチウムおよびマグネシウム試薬の調製(式2)における超音波洗浄器の利用が、火をつけたといえる。この報告以後、続々と有機合成への超

音波の効果が試されて行った。特にリチウムや亜鉛など金属単体を用いる超音波照射下の有機合成反応は、非常な成功をおさめた。まず、そのうちの主な反応を以下に列挙しよう。

リチウムを用いた反応では、主として超音波照射下に有機ハロゲン化物と反応させ、有機リチウム化合物を合成したのちあるいは合成すると同時に、様々な求電子剤と反応させられた。Barbier 反応(式3)、Wurtz 反応(式5)、Bouveault 反応(式8)などが、簡便かつ短時間に収

* 滋賀医科大学医学部化学教室 ()

* Department of Chemistry, Shiga University of Medical Science ()

率よく進行する。その他、アニオンやジアニオンをつくる脱プロトン反応や金属ハロゲン化物の還元による活性な金属の調製(式4)などが、多種類の有用な反応を容易にした。

また、有機亜鉛化合物の化学は超音波照射法によって大きな進歩を遂げたといえる。有機亜鉛化合物は Reformatsky 反応や Simmons-Smith 反応で知られているもの

の、その調製には多くの場合銅との合金を使うなど、種々の活性化亜鉛が要求される。超音波照射下では市販の亜鉛粉末でも十分の反応性を示し、これらの反応が Barbier 型の反応手法で、短時間に収率よく達成されるようになった。Reformatsky 反応(式12)では、 α, β -不飽和エステルなどの副生成物がないという利点もあるし、Simmons-Smith 反応(式13)はカルベン生成への超音波

の利用ともなった。さらに、亜鉛によるヨウ化ペルフルオロアルカンとカルボニル化合物との Barbier 型反応 (式 10) は、ペルフルオロ基導入の重要な反応である。ペルフルオロ亜鉛化合物はマグネシウムやリチウム化合物に比べ安定であり、反応がうまく進行する。超音波照射下のカルベン生成に類似の反応として、ジクロロシランからジシレンの合成 (式 6) が試みられた。残念ながら、ジシレンはリチウムと反応しやすいので再現性のある結果は得にくい、シリレンの前駆体ともなるシクロトリシランが収率よく生成する (式 7)。

室温下における亜鉛と α, α' -ジプロモ-*o*-キシレンの反応は中間に *o*-キシリレンが生成すると考えられ、エノンと反応してよい収率で環状化合物を与える (式 11)。このように、比較的不安定な活性種の合成を室温下に達成しうるのは超音波化学の新しい魅力であり、また様々の条件を整えることにより選択性が向上する可能性

も示唆されている。

3. 無機固体を含む超音波有機合成

金属単体だけでなく、種々の無機固体を含む不均一反応が超音波照射下に行進する。例えば、水素化リチウムアルミニウムによる還元 (式 15, 16)、過マンガン酸カリウムによる酸化 (式 17)、水酸化ナトリウムによるカルベンの生成 (式 19)、シアン化カリウムによる置換 (式 20)、硫化リンによるチオアミドの合成 (式 23) など、非プロトン性溶媒中の不溶性固体試薬の反応が超音波によって促進される。また幾つかの報告は、固-液相間移動触媒の働きが超音波によって助長されることを確かめている (式 21)。そのほかにも、光化学 (式 22) や電気化学 (式 14) との複合的な利用も試みられている。以下に主な反応を列挙する。

4. キャビテーションと超音波化学

有機合成化学にとって超音波照射は全く新しい方法論

であるが、では超音波はなぜどのように働くのだろうか。

化学反応を起こすためのエネルギーは、元来いろいろな形で反応系に与えることが出来る。最も一般的なのは

熱エネルギーであるが、それ以外にも光や電気、放射線なども用いられる。重要なことは、与えられるエネルギーの種類によって系の励起状態が異なることであって、そのために異なった反応が起こり得る。音のエネルギーが、同じように特異な化学反応を引き起こすことを期待しても不思議ではない。しかしながら光化学などとは異なり、超音波化学では周波数に依存する音波と分子との直接的な相互作用はないとされており、超音波の化学反応に対する効果は殆どキャビテーション(空洞現象)に由来するものと考えられている。

それではキャビテーションとはどのような現象であろうか。音波は元来疎密波であるから、液体中を伝播する際には局所的に高压のところと低压のところが出来る。液体中の一点についてその圧力変化を経時的にみると、図1のaのような変化を示すはずである。音波の強さを

Fig. 1

増し圧力の振幅を上げて高压側が2気圧を越えた場合bには、低压側は形式的に負の圧力を生ずることになる(斜線部)。しかし負の圧力というのは現実には存在しないから、液体分子の分子間相互作用に打ち勝つだけの力が働くと、液体は引き裂かれて空洞が発生する。この空洞は次の圧縮周期になるとつぶれて消滅するが、この際液体分子は数万倍という大きな加速度を持って衝突するため、つぶれた空洞付近には数百気圧の圧力と数千度の熱が衝撃的に発生し、10 ns のオーダーで消える。これがキャビテーションと呼ばれる現象であり、超音波照射下ではこれが一秒間に数万回繰り返されるわけである。キャビテーションの繰り返しは激しい物質移動をも引き起こす。いわば力学的エネルギーと熱エネルギーの双方が関与するわけで、超音波照射下の化学は高压化学と熱化学の組み合わせともとれる。後に述べるように、キャビテーションの際に瞬時局所的に与えられるエネルギーは大変なもので、ときには水を水素ラジカルとヒドロキシラジカルとに引き裂くこともあるほどである。ラジカルの再結合によって生じる活性種からと考えられるソルミネッセンスも観測されている。このようなことから、放射線化学反応との比較研究も行われているが、有機合

成との接点は現在のところ明確ではなく、今回は触れないことにする。

またキャビテーションの起こりやすさは周波数に依存しており、そのしきい値は周波数が高くなるほど高くなる。洗浄器や化学反応の促進に用いられるのはキャビテーションの起こりやすい20~100 kHz のものであるのに対して、医用診断(CT)に使われる超音波は2~10 MHz という高い周波数のものであり、この領域ではキャビテーションは起こりにくく健康上問題ないとされている。余談になるが、コウモリを出す超音波は30~80 kHz とのことである。キャビテーション現象が効率よく起こるためには、さらにキャビテーションを通して超音波エネルギーが有効に化学反応に伝達されるためには、種々の条件を整えなければならない。溶媒の蒸気圧はキャビテーション効果を支配する重要な因子の一つである。溶媒のソノリシス(式24)の速度や鉄カルボニルの分解(式25)速度が溶媒の蒸気圧との関係で調べられ、どちらの場合も反応速度の対数と溶媒の蒸気圧との間に直線関係があり、蒸気圧が高くなるほど反応速度は遅くなった⁵³⁾。即ち溶媒の蒸気圧が高くなると、キャビテーションによって生じる小気泡内の真空度は低くなり、そのため衝撃的に発生する熱や圧力が弱まるためと考えられる。

このことは、逆に溶媒の蒸気圧をコントロールすることによって、キャビテーションの効果をコントロールできることを意味する。例えば、ヘプタンからデカンに溶媒を変えるだけで、100 倍ほど速度は速くなる。従って、通常の化学反応では温度を上げると反応速度は増すが、超音波照射下ではバルクの温度を上げると溶媒の蒸気圧が上がり、キャビテーションの効果そのものは弱まってしまうため、反応速度が遅くなる場合もあることになる。

また、キャビテーションは局所的ホットスポットをつくり出すが、超音波化学反応の場と考えられるこのホットスポットの性質や有効温度も調べられている⁵⁴⁾。Fe(CO)₅ など気体の金属カルボニルの分解反応(式25)において、速度定数が金属カルボニルの濃度すなわち蒸気

圧に比例することから、反応がキャビテーションの気泡中で起こること、更に対照としての熱反応の活性化パラメーターを用いる計算によって、気泡内の温度が5200 Kに達すること、気泡のまわりが1900 K程度になることが分かった。従って、実際に反応が起こっているホットスポットとバルクの反応温度とは、まるきり異なることに留意しておかねばならない。

キャビテーションの強さは、もちろん照射する超音波の強度によって影響を受ける。通常、照射強度を強くすると反応速度は増すが、強すぎるとまた遅くなるという現象もしばしば見られる⁵⁵⁾。最近、Lucheらはリチウムを用いる Barbier 型反応について、超音波の強度や温度の影響を詳細に検討している⁵⁶⁾。

それによると、1-フェニルオクタノールの生成速度は超音波の強度にも反応温度にも依存する。温度変化によって極大現象が見られることから、反応が物質移動によって律速されていないことが分かる。また、強度についても極大現象が見られる。重要な指摘は、この反応を二段階、即ちリチウムの活性化(式26)とそれに続く一電子移動(SET)反応(式27)に分けて見ると、リチウムの活性化段階で強い強度の超音波を照射すると反応は速くなり、また活性化に強い強度の超音波を照射しても、その後の反応即ちリチウムと臭化物との SET 反応に強度の異なる超音波を照射すれば、速度は異なる。このことは、SET 過程にも超音波の効果がおよんでいることを示している。

更に、超音波照射下の Barbier 反応における立体化学を検討し、照射下では R-アルコールの生成が増すという結果を得ている⁵⁷⁾。

SET 過程の後、立体を保持して反応する経路即ちオクテリリチウムの生成を経由する場合と、逆転させて反応する経路即ちラジカルイオン対から直接ケチルラジカルが反応する場合の2経路があるとして、超音波が SET 過程を選択的に加速すると、ラジカルイオン対の生成が次のリチウム化合物への生成を上回るため、R-アルコールが増えるとした。

それでは、このリチウムの Barbier 反応の第一段階として考えられた金属単体の活性化と超音波の関わりはどのようなところにあるのであろうか。キャビテーションが金属など固体の表面近くで起こると、100 m/sec 以上と言われる溶媒分子の「マイクロジェット」が金属表面に衝突、表面を侵食し、ときには熔融までさせる。またキャビテーションからの衝撃波は表面に10⁴気圧もの力を及ぼす。これらの結果、金属表面の結晶格子は崩れ、反応性が高まり、場合によっては活性種の溶媒中への放出すら起こる。グリニャール試薬の生成によって結晶中の格子欠陥が重要であるという報告や、超音波照射下では種々の活性化剤なしで反応がスタートするという観察とも、よく符合している。更には、金属表面の酸化物や水酸化物、あるいは反応生成物などを取り去る「洗浄効果」によって、金属表面の反応性が常に保たれることも効いているだろう。この際には、マイクロストリーミングと呼ばれる局所的な激しい物質移動もその原因となっている。また、金属粒子同志の激しい衝突のせいで粒子が微粉化し、表面積が増加することも加速要因の一つとみなされる。

ここで超音波洗浄器の「洗浄効果」の機構についても触れておこう。キャビテーションが固体表面近くで起こると、①液体分子が表面に激しい勢いで衝突し、表面上の汚れの層の一部をはぎ取り、汚れ層に間隙や亀裂を作る。②ついでその間隙や亀裂中に発生した小気泡が膨張収縮を繰り返しつつ浸透し、汚れの層をはがす。③洗浄液がはがれ落ちた汚れを化学的に溶解し、あるいは分散乳化してゆく。

例えば、触媒活性を示さないニッケル粉末でも、アルカン溶媒中で超音波を照射すると、ラネーニッケルのように25°C、1気圧の水素雰囲気下で水素添加の触媒活性を示すようになり、その活性化の程度は10⁵倍以上と評価されている⁵²⁾。

Auger 電子スペクトル分析によると、超音波照射前のニッケル表面には厚さ250 Åにおよぶ酸化被膜が存在するが、照射後はそれが50 Åに減り、更に15分間空气中

に放置すると再び完全に元に戻ってしまう。これはまさに超音波洗浄器の「洗浄効果」が試薬の活性度を高めている証明の一つであろう。

このように超音波照射を合成反応に適用する試みのみならず、その効果をより基本的に理解しようとする努力がなされつつある。こうした理解がより一層の応用性を高めるに違いない。

固-液不均一相反応への超音波の大きな効果に対して、均一相反応に対する効果は、あとに述べる金属カルボニルの反応など反応経路を質的に変える場合を除いては、一般に大きくない。例えば、酸性あるいはアルカリ性条件下での各種エステルの加水分解反応は、超音波照射によって加速されるけれども、その大きさは3-28%程度である⁵⁸⁾。その他、ベンズアジドの Curtius 転位⁵⁹⁾、*m*-キシレンのニトロ化⁶⁰⁾などが加速されると報告されている。面白い報告として、酒やウィスキーの熟成に超音波照射が有効であるともいわれている⁶¹⁾。

それらの中で、塩化 *t*-ブチルの水-エタノール混合溶媒中におけるソルボリシスの報告は興味深い^{62,63)}。エタノールの比率を20~60% w/w と変化させ、また温度を10~25°C と変え、その速度が測定された。重要な結果の第1は、超音波による加速の効果 (k_{ULT}/k_{NON}) が反応温度によって大きく変化し、低温になるほどその変化が大きいことである。これは先に述べたように、溶媒の蒸気圧が低いほどキャピテーション効果が大きくなるためと考えられる。またこの温度効果はエタノール含量が多いほど大きく、溶媒組成による変化を同一温度で比較すると、水-エタノールが50%のところで極大や変曲点を示す。これを k_{ULT} で見ると、50~60% エタノール中のソルボリシス速度は、反応温度を20°C以下に下げていくほうが速くなるのに対し、30%以下のエタノール中では逆に遅くなるという奇妙な現象となっている。このことは、混合溶媒の構造的なエタノールのモル分率にして約0.3のあたりで最も大きいことと明らかに関係しており、超音波照射が水素結合を切ることによって、この構造的破壊に役立っているものと考えられる。このことは、溶媒中のイオン反応一般にとって、溶媒と構造の再編成が重要であることを示唆する重要な知見である。その結果、 k_{ULT}/k_{NON} は1.19 (25°C, 10% エタノール) から20.0 (10°C, 60% エタノール) まで大きく変化するのである。

5. 超音波活性種と超音波触媒

先に述べたように、ソノケミストリーにとって最も興味深いのは、超音波というエネルギーによって、他のエ

ネルギーによる活性化とは全く異なる活性種を生じさせる可能性である。Suslick らは、鉄カルボニル $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の超音波化学を熱反応や光反応と比較し、それらとは異なる生成物が生じることを明らかにしている⁶⁴⁾。

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ は熱分解によって細かな発火性の Fe 粉を与え、紫外光による光分解では $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ と Fe 細粉を与える。ところが超音波反応では $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ と Fe 細粉を与えた。メカニズムはまだ確定されていないが、熱反応とも光反応とも異なった中間体 $\text{Fe}(\text{CO})_3$ を含むいくつかの活性種を経ているのではないかと推定されている。まさに超音波活性種と言えよう。

これらの超音波活性種を触媒として利用する試みもなされ、1-ペンテンが *trans* および *cis* 2-ペンテンに異性化することが確かめられた。ただし *trans* と *cis* の比から考えて、この異性化の機構は光異性化のときと類似であると推定されている。

6. その他の反応

上に述べたような、超音波特有の活性種を経る反応は現在のところ多くない。それよりは、超音波照射による反応方向の変化および選択性の変化、即ち反応スイッチとしての利用が現実的である。*p*-ニトロトルエンを $\text{O}_2/\text{KOH}/\text{PEG}$ の PTC 条件下に自動酸化すると、攪拌下には二量体の混合物が生成するのに対し、超音波照射下では同じ温度25°Cではカルボン酸が主生成物となり、カルボン酸と二量体の収率比は43%:2%となった⁶⁵⁾。

また、臭化ベンジルと KCN の反応をトルエン中アルミナ存在下に行うと、攪拌下ではトルエンへの Friedel-

Crafts 反応生成物を得るが(75%), 超音波照射下では Sn2 反応が起こってシアン化ベンジルを得る(77%)。おそらく, 超音波が KCN とアルミナとの固体同士の接触を助け, アルミナ上の活性な酸点を減らすため, 阻害されない求核置換反応が進行したのであろう⁶⁶⁾。

このように明らかに反応生成物が変わらない場合でも, ハイドロボレーション(式 18)⁴⁵⁾やジホスフィンのアルキル置換(式 9)²¹⁾のように均一相反応と不均一相反応が並起する場合には, 不均一相反応が超音波照射によってとくに加速されるため, 均一相で起こる副反応が押さえられることによって目的物の収率が向上する場合もある。即ち, 超音波照射は不均一層を含む有機合成反応の選択性をスイッチする手段として, 有機合成化学における有効な戦略の一つとなる。また短寿命放射性同位元素によるラベル化反応⁶⁷⁾のような場合には, 少しでも反応は速い方がよいであろうから, 反応が加速されれば試薬を減らすこともできることになる⁵¹⁾。

7. 超音波化学反応装置⁶⁸⁾

超音波照射下に有機合成を行うことの出来る装置について概観してみよう。

最も簡便で一般的なのは超音波洗浄器であろう。むしろ, 超音波洗浄装置がどんな化学実験室にも普及していたことが, ソノケミストリーの爆発的進展を促したと考えることもできる。これには周波数が 20~50 kHz のものが多く, この周波数領域であればキャビテーションの効率はそれ程周波数によって変わらない。洗浄器は多くの場合まず試してみるべき装置であるが, これを用いる場合に気をつけねばならない点が 2 つある。一つは反応液が受ける超音波の強度である。洗浄器の大きさ, ガラス反応容器の形および容器の壁の厚さ, 容器をつける位置, 深さなどによって, 反応液が受ける超音波の強度はかなり変化する。第 2 は温度であって, 室温付近や低温で反応を行おうとする場合, 温度は上昇しがちとなりコントロールが難しい。

もう一つの超音波照射装置は超音波細胞破碎機とかホモジナイザーとか呼ばれている型のものであって, ホーンと言われる超音波の発振源の先端に反応容器を装着する。この場合には超音波を反応液中に直接発振できるので, 容器の形などの影響は洗浄器にくらべると少ないし, 反応液が受ける超音波の強度も強く, 洗浄器の 3 倍と言われている。洗浄器のように洗浄槽内の水や反応容器による吸収が無いため, エネルギーロスが少ないからであ

る。また一般に強度を調節することも可能であるほか, 適当なアダプターを付けることによりフローシステムや大規模反応にも応用し得るはずである。ただし, 有機合成を意識して作られた市販の装置はないから, 研究者がいろいろ工夫したり, 改造したりする必要がある。この場合の注意としては, 強力であるぶん発熱も大きく冷却の必要性が増すことと, 反応液につけるホーンが侵食されて, その金属片が反応に影響を及ぼす可能性もあることを忘れてはならない。

いずれにせよ, 超音波が有機合成に応用されはじめて僅か数年ほどのことであり, 超音波機器のメーカーもやっと最近になって関心を抱きはじめた段階にすぎない。今後使いやすい反応装置の開発を期待したい。

8. おわりに

以上述べたように, 超音波照射の有機合成への応用は, 工業的な応用をも含め多方面で大きな可能性を持っている。しかし実用性の高い不均一相反応についても, 効果の大きな場合もあれば全く効果の無い場合もあって, その理由は必ずしも十分には分かっていない。キャビテーションと, 結果として得られる有機合成反応との間をつなぐケミストリーの解明は, やっとその端緒についたところである。ソノケミストリーの将来の発展のためには, 新しい応用例を数多く増やすこととともに, 基礎的な研究の一層の進展が必要であろう。

(昭和 63 年 5 月 27 日受理)

文 献

- 1) 英国化学会 (Warwick, 1986), EUCHEM (Aussois, 1987) に引き続き, 1989 環太平洋国際化学会議においても計画されている。
- 2) K.S. Suslick, *Adv. Organometallic Chem.*, **25**, 73 (1986); K.S. Suslick, *Modern Synthetic Methods*, **4**, 1 (1986); J.P. Lorimer, T.J. Mason, *Chem. Soc. Rev.*, **16**, 239 (1987); J. Lindley, T.J. Mason, *ibid.*, **16**, 275 (1987); D. Bremner, *Chem. Br.*, 1986, 633; S. Moon, *Chemtech*, 1987, 434; P. Boudjouk, *J. Chem. Educ.*, **63**, 427 (1986); T.J. Mason, *Ultrasonics*, **24**, 245 (1986), 他, この *Ultrasonics* の 1 月号は Warwick におけるシンポジウムの特集号である; 石川, 北爪, 有合化, **41**, 432 (1983); 安藤, 木村, ファルマシア, **22**, 1109 (1986); K.S. Suslick, ed., "Ultrasonics: Its Chemical, Physical, and Biological Effects" (VCH, New York, 近刊)
- 3) A.J. Fry, D. Herr, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 1721; A.J. Fry, J.P. Bujanauskas, *J. Org. Chem.*, **43**, 3157 (1978); A.J. Fry, G.S. Ginsburg, *J. Am.*

- Chem. Soc.*, 101, 3927 (1979); A.J. Fry, A.T. Lefor, *J. Org. Chem.*, 44, 1270 (1979); A.J. Fry, W.A. Donaldson, G.S. Ginsburg, *ibid.*, 44, 349 (1979)
- 4) J.L. Luche, J.C. Damiano, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7926 (1980)
- 5) A.J. Fry, G.S. Ginsburg, R.A. Parente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, 1040; A.J. Fry, S.S. Hong, *J. Org. Chem.*, 46, 1962 (1981)
- 6) A.J. Fry, K. Ankner, V. Hana, *Tetrahedron Lett.*, 22, 1791 (1981)
- 7) J. Einhorn, J.L. Luche, *J. Org. Chem.*, 52, 4124 (1987)
- 8) B.M. Trost, B.P. Coppola, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 6879 (1982)
- 9) J.L. Luche, C. Petrier, A.L. Gemal, N. Zikra, *J. Org. Chem.*, 47, 3805 (1982)
- 10) J.L. Luche, C. Petrier, J.P. Lansard, E.A. Greene, *J. Org. Chem.*, 48, 3837 (1983); A.E. Greene, J.P. Lansard, J.L. Luche, C. Petrier, *ibid.*, 49, 931 (1984); C. Petrier, J.C. de Souza Barbosa, C. Dupuy, J.L. Luche, *ibid.*, 50, 5761 (1985)
- 11) C. Petrier, J.L. Luche, C. Dupuy, *Tetrahedron Lett.*, 25, 3463 (1984); J.C.S. Barboza, C. Petrier, J.L. Luche, *ibid.*, 26, 829 (1985)
- 12) C. Petrier, C. Dupuy, J.L. Luche, *ibid.*, 27, 3149 (1986)
- 13) K.M. Pietrusiewicz, M. Zablocka, *ibid.*, 29, 937 (1988)
- 14) N.N. Joshi, H.M.R. Hoffmann, *ibid.*, 27, 687 (1986)
- 15) B.H. Han, P. Boudjouk, *ibid.*, 22, 2757 (1981)
- 16) B.H. Han, P. Boudjouk, *ibid.*, 23, 1643 (1982)
- 17) P. Boudjouk, B.H. Han, *ibid.*, 22, 3813 (1981)
- 18) P. Boudjouk, B.H. Han, K.R. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 4992 (1982)
- 19) S. Masamune, S. Murakami, H. Lobita, *Organomet.*, 2, 1464 (1983)
- 20) C. Petrier, A.L. Gemal, J.L. Luche, *Tetrahedron Lett.*, 23, 3361 (1982)
- 21) T.-S. Chou, C.-H. Tsao, S.C. Hung, *J. Org. Chem.*, 50, 4329 (1985)
- 22) T. Azuma, S. Yanagida, H. Sakurai, S. Sasa, K. Yoshino, *Synth. Commun.*, 12, 137 (1982)
- 23) J.L. Luche, C. Petrier, C. Dupuy, *Tetrahedron Lett.*, 25, 753 (1984)
- 24) T.-S. Chou, M.-L. You, *ibid.*, 26, 4495 (1985)
- 25) T. Kitazume, N. Ishikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 5186 (1985)
- 26) B.H. Han, P. Boudjouk, *J. Org. Chem.*, 47, 751, (1982); S. Chew, R.J. Ferrier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 911
- 27) B.H. Han, P. Boudjouk, *J. Org. Chem.*, 47, 5030 (1982)
- 28) A.K. Bose, K. Gupta, M.S. Manhas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 86
- 29) L. Xu, F. Tao, T. Yu, *Tetrahedron Lett.*, 26, 4231 (1985)
- 30) C. Einhorn, C. Allavena, J.L. Luche, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 333
- 31) O. Repic, S. Vogt, *Tetrahedron Lett.*, 23, 2729 (1982)
- 32) E.C. Friedrich, J.M. Domek, R.Y. Pong, *J. Org. Chem.*, 50, 4640 (1985)
- 33) J. Yamashita, Y. Inoue, Y. Kondo, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 2335 (1984)
- 34) C. Petrier, J. Einhorn, J.L. Luche, *Tetrahedron Lett.*, 26, 1449 (1985)
- 35) C. Petrier, J.L. Luche, *ibid.*, 28, 2347, 2351 (1987)
- 36) H.C. Brown, U.S. Racheria, *ibid.*, 26, 4311 (1985)
- 37) K.-F. Liou, P.-H. Yang, Y.-T. Lin, *J. Organomet. Chem.*, 294, 145 (1985)
- 38) B. Gautheron, G. Tainturier, C. Degrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 5579 (1985)
- 39) K.S. Suslick, R.E. Johnson, *ibid.*, 106, 6856 (1984)
- 40) B.H. Han, P. Boudjouk, *Tetrahedron Lett.*, 23, 1643 (1982)
- 41) E. Lukevics, V.N. Gevorgyan, Y.S. Goldberg, *ibid.*, 25, 1415 (1984)
- 42) J. Yamawaki, S. Sumi, T. Ando, T. Hanafusa, *Chem. Lett.*, 1983, 379
- 43) B.C. Barot, D.W. Sollins, E.J. Eisenbraun, *Synth. Commun.*, 14, 397 (1983)
- 44) R.J. Varma, G.W. Kabalka, *Heterocycles*, 23, 139 (1985)
- 45) H.C. Brown, U.S. Racherla, *Tetrahedron Lett.*, 26, 2187 (1985)
- 46) S.L. Regen, A. Singh, *J. Org. Chem.*, 47, 1587 (1982)
- 47) T. Ando, T. Kawate, J. Yamawaki, T. Hanafusa, *Synthesis*, 1983, 637
- 48) R.S. Davidson, A.M. Patel, A. Safdar, D. Thornthwaite, *Tetrahedron Lett.*, 24, 5907 (1983); J. Jurczak, R. Ostaszewski, *ibid.*, 29, 959 (1988)
- 49) J. Ezquerro, J. Alvarez-Builla, *Org. Prep. Proced. Int.*, 17, 190 (1985)
- 50) M.S. Toy, R.S. Stringham, *J. Fluorine Chem.*, 25, 213 (1984), 29, 253 (1985)
- 51) S. Raucher, P. Klein, *J. Org. Chem.*, 46, 3558 (1981)
- 52) K.S. Suslick, D.J. Casadonte, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 3459 (1987)

- 53) K.S. Suslick, J.J. Gawienowski, P.F. Schubert, H.H. Wang, *Ultrasonics*, **22**, 33 (1984)
- 54) K.S. Suslick, R.E. Cline, Jr., D.A. Hammerton, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5641 (1986)
- 55) N. Sata, K. Nakasima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **18**, 220 (1943)
- 56) J.C. de Souza-Barboza, C. Petrier, J.L. Luche, *J. Org. Chem.*, **53**, 1212 (1988)
- 57) J.C. de Souza-Barboza, J.L. Luche, C. Petrier, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 2013 (1987)
- 58) S. Moon, L. Duchin, J.V. Cooney, *ibid.*, **1979**, 3917
- 59) D.S. Kristol, H. Klotz, R.C. Parker, *ibid.*, **22**, 907 (1981)
- 60) C.W. Porter, L. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1497 (1938)
- 61) I. Miyagawa, *J. Soc. Org. Syn. Chem.*, **7**, 167 (1949)
- 62) T.J. Mason, J.P. Lorimer, B.P. Mistry, *Tetrahedron*, **41**, 5201 (1985) and references cited therein.
- 63) J.P. Lorimer, T.J. Mason, B.P. Mistry, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 611
- 64) K.S. Suslick, P.F. Schubert, J.W. Goodale, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7342 (1981); K.S. Suslick, J.W. Goodale, P.F. Schubert, H.H. Wang, *ibid.*, **105**, 5781 (1983)
- 65) R. Neumann, Y. Sasson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 616
- 66) T. Ando, S. Sumi, T. Kawate, J. Ichihara, T. Hanafusa, *ibid.*, **1984**, 439
- 67) J. Mertens, W. Vanryckeghem, A. Bossuyt, P. Van der Winkel, R. Vandendriessche, *J. Labelled Compounds and Radiopharm.*, **21**, 843 (1984)
- 68) K.S. Suslick, *Modern Synthetic Method*, **4**, 1 (1986); J. Lindley, T.J. Mason, *Chem. Soc. Rev.*, **16**, 275 (1987); 安藤, 木村, 化学, **40**, 336 (1985)
-