パラジウム錯体触媒を用いた環化カルボニル化

岩 崎 政 和*・石 井 洋 一**・干 鯛 眞 信**

Cyclocarbonylation Catalyzed by Palladium Complexes

Masakazu IWASAKI*, Youichi ISHII** and Masanobu HIDAII**

Recent reports on cyclocarbonylation reactions catalyzed by palladium complexes are briefly reviewed. These reactions provide useful synthetic routes to various types of compounds such as lactones, lactams, cyclic ketones, cyclic imides, and cyclic acid anhydrides. In the latter part of this review is described detailed account on the palladium-catalyzed cyclocarbonylation of substituted allyl compounds developed by the authors. As a typical reaction, 1-naphthyl acetate is obtained in 70-90% yield by the cyclocarbonylation of cinnamyl acetate in the presence of acetic anhydride, triethylamine, and a catalytic amount of palladium complex such as $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{PPh}_3)_2$ under 50-70 atm of carbon monoxide at 160°C. Acetoxy-substituted phenanthrenes, benzofurans, benzothiophenes, indoles, and carbazoles are also obtained in good yields by the similar reactions of 3-(aryl)allyl acetates. On the other hand, the cyclocarbonylation of 2,4-pentadienyl acetates selectively give phenyl acetates.

Key words : Carbonylation ; Palladium ; Cyclocarbonylation ; Fused aromatic compounds ; Phenol derivatives.

1. はじめに

環状化合物を選択的かつ効率的に合成することは有機化学において大きな課題の一つである。この環化反応の方法として金属錯体(均一系触媒)によるカルボニル化反応を用いたものがここにいう「環化カルボニル化反応(cyclocarbonylation)」である。金属錯体触媒を用いたカルボニル化反応はさまざまな官能基に適用可能であり、また触媒と基質の組み合わせがよく研究されているので、適当な官能基を同一分子内に2つ持つ化合物からはそれらの間に一酸化炭素を取り込んだ形で環化反応を進行させることができる。さらには一酸化炭素のみならずオレフィンなど他の有機化合物を同時に取り込んだ形で

で環形成を行うことも可能となる。

このいわゆる環化カルボニル化反応で触媒に多く用いられる錯体は、通常のカルボニル化反応でもよく用いられるコバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムなどであるが、パラジウム錯体はその高い反応性により温和な条件での反応が可能であること、系によっては高い選択性を示すことなどから近年特に注目されている。

本総説では、前半でパラジウム触媒による環化カルボニル化反応について最近10年ほどの報告を中心に紹介し、後半では筆者らが近年研究を行ってきたパラジウム錯体触媒を用いた酢酸アリル類の環化カルボニル化によるフェノール、1-ナフトール、フェナントレン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェンなどの誘導体の合成について述べる。また、環化を伴うカルボニル化反応についてはいくつかの成書中¹⁾にも記載があるので、特に1980年以前のものについては、そちらもあわせて参照していただきたい。

2. パラジウム錯体触媒による環化カルボニル化

2.1. ハロアルコール、ハロアミン類のカルボニル化によるラクトン、ラクタムの合成 アリール、アルケニル、ベンジルハライドやアリル化合物が塩基存在下にバ

* 埼玉工業大学環境工学科()

** 東京大学工学部合成化学科()

* Department of Environmental Technology, Saitama Institute of Technology ()

** Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo ()

ラジウム触媒によりカルボニル化を受け、求核剤として加えたアルコールもしくはアミンとの反応によりエステル、アミドをそれぞれ与えることはよく知られている²⁻⁴⁾。従って分子内に水酸基もしくはアミノ基を持つアリールハライド、アルケニルハライドなどのカルボニル化ではラクトン、ラクタムを合成することができる。ハロゲンとして臭素もしくはヨウ素を用いた場合の反応条件は通常温和であり、常圧の CO 下、反応溶媒の沸点程度で反応を行うことができる。

ラクタム類については伴、森ら⁵⁻⁸⁾、ラクトン類については Stille ら^{9,10)}などにより数多くの報告がされている。それぞれスキーム 1 と 2 にいくつか例を示す。 β -

ラクタム類が医薬品分野において重要であることを考えると、伴、森らの方法は応用面できわめて興味深い。

根岸らはカルボニル化反応におけるアシル中間体に対する求核剤として、通常のアルコール類ではなく系内に生成するエノールを用いた反応を報告している¹¹⁾。この反応ではマロン酸エステルなどの安定なカルバニオンでアシル錯体をトラップすると環状ケトンが生成する¹²⁾。

パラジウム触媒によるアリールハライドのカルボニル化は、条件によっては 2 分子の CO を取り込みいわゆるダブルカルボニル化となることが田中、山本ら¹³⁾によって報告されている。Chauvin らは環化カルボニル化における同様のダブルカルボニル化の可能性について検討しているが¹⁴⁾、現在のところ収率よく反応を進行させることは困難なようである。

2.2. 不飽和アルコールのカルボニル化によるラクトンの合成

アルケン類はアルコール存在下、パラジウム触媒によってエステル類にカルボニル化される。従って不飽和アルコールをカルボニル化すると分子内ヒドロエステル化によりラクトンが生成する。この反応では触媒活性種が 2 価のパラジウムと考えられており、触媒的な反応とするために酸化剤を加える系が多い。

Norton はブチニルアルコールからメチレンラクトンが生成する反応を報告している¹⁵⁾。パラジウム 2 価-ホスフィン錯体は CO、三級アミン存在下にメタノールと反応してメトキシカルボニル種を与えることが知られており¹⁶⁾、この反応もアルコキシカルボニルパラジウム中間体のアルキン部分へのシス付加により進行すると考えられている¹⁷⁾。この系ではビニルパラジウム種のプロトンノリシスにより生成物の脱離、Pd(II)の再生が行われるので酸化剤は用いられていない。また、この系は基質中にプロマイド部分があっても反応せず、良好な収率で対応するメチレンラクトンを与えるが(式 10)、これはパラジウムが触媒サイクルにおいて 2 価のままであり、ハライドの酸化的付加が起こらないためであろう。

Norton の系は、アルケニルアルコールからのラクトン合成にはさほど高い収率を与えず、アルケン部位の挿

Scheme 5

入方向も選択性を示していない。一方 Alper は、アルケニルアルコールからのラクトン合成が高濃度の HCl/THF 中で選択性、収率よく進行することを報告している¹⁸⁾(酸化剤として Cu/O₂ を用いている)。

Scheme 6

Alper の系は強酸性であるが、吉田、田丸らは最近、プロピレンオキシドを共存させることにより中性条件でアルケニルおよびアルキニルアルコールの γ -ラクトンへの環化カルボニル化が進行することも報告してい

Scheme 7

Scheme 8

る¹⁹⁾。

式 13, 14 の反応は、Norton らが示したようにアルケン、アルキンへのカルボアルコキシパラデーションを経ると考えられる。この段階で生成する中間体にはまだパラジウム-炭素 σ 結合が存在しており、プロトンリシスによる分解のない本系ではさらにもう一分子の CO が挿入し、最終的にメチルエステルの形で生成物が得られる。一方、(式 15) の反応ではまず配位アルキンのメトキシパラデーションが起こった後、カルボニル化、閉環が進行すると考えられる(スキーム 8)。アルコキシパラデーション/カルボニル化によるエンジオールからの縮合環 γ -ラクトンの立体選択的合成の例もある(スキーム 9)^{20, 21)}。

Scheme 9

機構的にはやや異なるが、山本らは 3-ブテン酸から環状酸無水物を合成する反応を報告している²²⁾。モデル錯体の研究から、この反応はメタラクトン中間体を経て進行すると考えられている。

Scheme 10

2.3. 不飽和ハライド、アセテート類のカルボニル化によるケトンの合成 2.1. で述べた反応において分子内に水酸基などの求核部分がなく、炭素炭素多重結合が存在すると、いわゆるアシルパラデーション反応により環状ケトン類が形成される。このタイプの反応は根岸らによって詳しく報告されている²³⁻²⁶⁾。

個々の反応についてはオレフィン部分の挿入方向が高選択的であるものが多い。スキーム 12 に示す反応^{23, 24)}は、条件の相違により五員環・六員環の選択性が逆転する興味深い系である。しかし、反応条件と選択性の詳しい関連性についてはいまだ不明な部分が多い。

Oppolzer²⁷⁾ および山本ら²⁸⁾ は 2,7-オクタジエニル型の化合物の環化反応を検討しているが、この系ではアリル-金属結合への第一のオレフィン挿入に引き続き、CO 挿入、環化によってワンポットで二環化合物が生成する。ただし Oppolzer によればニッケル触媒系の方が二環化

化合物の収率は高く、パラジウム触媒系ではカルボニル化は進行するものの第二の環化が進行しにくいようである²⁷⁾。

2.4. アルキン類の二量化における CO 挿入 パラジウムはアルケン・アルキン類のオリゴメリゼーションの触媒となることが知られており、これらの反応を CO 加圧下で行うことにより環化カルボニル化となる場合がある。

Chiusoli は、1,6-ジイン類をパラジウム触媒存在下にカルボニル化すると、環化カルボニル化によって中間に生成したシクロペンタジエノンを経ると考えられる反応生成物が得られることを報告している。即ち添加物を加えない場合は、シクロペンタジエノンが Deids-Alder 反応によって二量化した生成物が得られる(式 26)。一方添加物として水もしくはアルコールを用いると二量化が抑えられ、シクロペンタジエノン誘導体を得ることができる(式 27, 28)²⁹⁾。また同じ反応を親ジエン体存在下に行うことにより、選択的なシクロペンタジエノン中間体の生成/親ジエン体との Deids-Alder 反応が、触媒活性を損なうことなく進行する(式 29)³⁰⁾。

2.5. 環拡大カルボニル化反応 小員環化合物はその歪から種々の金属錯体により開環して化学変換されることが知られている。Alper らはアジリン³¹⁾あるいはジアジリジン³²⁾がパラジウム触媒あるいは量論量の Co₂ (CO)₂ 存在下に、CO を取り込んだ形で環拡大し β-ラク

Scheme 15

タム、アザ- β -ラクタムをそれぞれ形成することを報告している。

2.6. その他 Chiusoli は塩化パラジウム、チオ尿素存在下にフェニルアセチレンをカルボニル化すると、マレイン酸エステル等とともに、フェニルアセチレン 1 分子と CO_2 分子から γ -ラクトンが生成することを報告している³³⁾。

Scheme 16

Kalinin は *o*-ヨードフェノール類を末端アセチレン存在下にカルボニル化すると、ベンゾピラン骨格が形成されることを報告している(スキーム 17, $\text{X}=\text{O}$)³⁴⁾。同様に鳥居らは、*o*-ヨードアニリン類の末端アセチレン存在下のカルボニル化によるキノロン合成を報告している(同, $\text{X}=\text{NH}$)³⁵⁾。いずれの反応もアセチレンの挿入方向は選択的である。

Scheme 17 $\text{X}=\text{O}, \text{NH}$

木地らは酢酸パラジウム/ヨウ素触媒系による 1,4-ブチンジオール類のカルボニル化により、フォトクロミック化合物として重要なフルギド類(ビスメチレン無水コハク酸誘導体)が収率よく合成されることを報告している³⁶⁾。この反応はすでに辻らが高濃度の HCl/PdCl_2

Scheme 18

存在下に進行することを報告していたものであるが³⁷⁾、ヨウ素の添加により触媒系の改善がなされている。

3. 置換アリル化合物の環化カルボニル化による縮合芳香族化合物およびフェノール誘導体の合成

前半で紹介したものも含めて、カルボニル化反応の多くはアシル中間体を経て進行する。このアシル中間体をいかに生成させ、いかに生成物へ導くかがカルボニル化反応の設計において重要な課題となる。一般に、アシル錯体は種々の求核剤と容易に反応してカルボニル化合物を与えるという性質を持っており、カルボニル化反応の多くはこの性質を利用して生成物を得ている。

ところで、酸塩化物等のアシル化試薬はルイス酸存在下に芳香環と反応してアリールケトンを生成することがよく知られている(Friedel-Crafts アシル化反応)、アシル中間体が直接芳香環と反応すると考えられるカルボニル化反応はほとんど報告されていなかった³⁸⁾。我々はこの点に着目し、これらの過程を素反応として含む新規カルボニル化反応の開発を検討した結果、酢酸シンナミル類を触媒量のパラジウム-ホスフィン錯体存在下に酢酸 1-ナフチル類に転換する環化カルボニル化反応を見出した(スキーム 19)。

Scheme 19 $\text{R}=\text{Me}, \text{OMe}, \text{Cl}$

この反応には設計面において以下の特徴がある。

- 1) アシル中間体と芳香環との反応を容易にするため、芳香環を分子内に置いている。
- 2) β 水素脱離を起こさないアリル化合物を出発物質に用いている。
- 3) 2)とも関連するが、生成物が芳香化することにより副反応が抑えられている。
- 4) 初期生成物であるナフトールを、無水酢酸およびトリエチルアミンを系内に共存させることによりエステル

化し、副反応を抑えている。

以下にこの反応に関する我々の研究を紹介したい。

3.1. 芳香族置換アリル化合物の環化カルボニル化酢酸シンナミルを、2倍モルの無水酢酸とトリエチルアミン、0.2~5 mol% のパラジウム触媒 ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ など) 存在下、ベンゼン中室温で 50 気圧の CO を圧入し、160°C で 1 時間加熱攪拌すると、酢酸 1-ナフチルが収率 70~90% で得られる^{39,40)}。反応温度と CO 圧をこれより低温、低圧にして反応を行うと、基質は消費されるものの生成物は複雑な混合物となる。また、添加物の無水酢酸とトリエチルアミンは本反応に必須であり、いずれが欠けても収率は大きく低下する。

基質の脱離基としてはアセテートがよい結果を与える。臭化物を用いた場合は、添加物のアミンとアンモニウム塩を形成するため環化収率が低い。アリル鎖上の置換基については以下の結果が得られている。 α 位にメチル基を導入すると、 β 水素脱離によるジエン生成、高温反応条件下での重合により環化生成物は全く得られない。 β -メチル基は反応速度を低下させるが環化収率は良好である。 γ -メチル基も反応を阻害するが、表 2 に示す酢酸 3-(2-フリル)-2-ブテニルの反応においては環化生成物が中程度の収率で得られた^{41,42)}。この場合も副反応はジエン生成/重合と考えられる。

芳香環上の置換基については、単独で副反応を起こさない官能基、例えばアルキル、アルコキシ、クロル基などが導入可能であり、対応する置換ナフトール誘導体が合成できる。

また、表 2 に掲げたようにベンゼン環以外にナフタレン環や、フラン、チオフェン、ピロールなど各種複素環

Table 1 Cyclocarbonylation of substituted cinnamyl acetates.

Substrate	Product	GLC Yield/%
		58
		59 (R=H, R'=Me) 76 (R=Me, R'=H) 67* (R=R'=Me)
		R=Me MeO Cl 40 60 65
		29 17 23

*Isolated yield.

を持つ基質からも収率よく環化生成物が得られた³⁷⁻³⁹⁾。これらの反応は多置換縮合芳香族化合物を異性体の発生なく合成する上で有効な方法となる。簡単な例として、大麻中に見い出されている化合物、カンナビフランの合成を行った⁴²⁾。

Scheme 20 R = *n*-pentyl

Table 2 Cyclocarbonylation of 3-(aryl)allyl acetates.

Substrate	Product	Isolated Yield/%
		50 (R=H) 70 (R=CH ₃)
		73 (R=H) 76 (R=CH ₃) 50 (R=CH ₂ OAc)
		85 (X=O) 79 (X=S) 52 (X=N-CH ₂ OCH ₃) 36 (X=N=CH ₂ OCH ₂ Ph)
		56 (R ¹ =Me, R ² =H) 78 (R ¹ =H, R ² =Me)
		89 (X=O) 86 (X=S)
		53 (R=CH ₂ OCH ₃) 36 (R=CH ₂ OCH ₂ Ph)

表 2 において 2-ナフチル体, 3-フリル, および 3-チエニル体の反応ではいずれも環化位置が 2 箇所あるが, おおの 1 位, 2 位, 2 位で選択的に環化が進行し, 対応するフェナントレン環, ベンゾフラン環, ベンゾチオフェン環を与えた。これらの選択性は芳香環における親電子置換反応と一致している。

また, 反応温度を変えてフリル体とフェニル体の反応性を比較したところ, フラン環の方が低温でも環化を起こすことから反応性が高いことが示された。一方, 電子不足環であるピリジン環は高い反応温度でも全く環化生成物を与えない^{41,42)}。これらの反応性の序列もまた, 芳香環における親電子置換反応と一致するものである。

以上の反応結果およびモデル錯体を使った検討の結果, 反応機構としてスキーム 21 に示すものを提案している^{40,44)}。まず還元雰囲気下の反応系中で生成する 0 価パラジウム錯体に基質が酸化的付加し, CO 挿入を経て炭素-炭素二重結合について E 体のアシルパラジウム中間体を生成する。この中間体が Z 体に異性化したのち環化が進行し, ナフタレノン型の環状ケトンを与えると同時に 0 価パラジウムを再生する。この環状ケトンは高温の反応条件下で速やかにナフトール型に異性化し, 添加物である無水酢酸とトリエチルアミンによってアセチル化され, 最終生成物として酢酸 1-ナフチルを与える。

本反応の特徴である環化段階については現在も詳細を検討中であるが, 主にスキーム 22 に示す二つの機構を考えている。第一は, アシルパラジウム中間体が芳香環を親電子攻撃して炭素-炭素結合を生成するというものである (path A)。これは冒頭で述べたように, Friedel-Crafts アシル化と同様の機構とするものである。この考

Scheme 22 Proposed mechanism for the cyclization step.

[Pd] = Pd(OAc)(PPh₃)_n, n = 1, 2

えは, 本反応に観測される各種の選択性, 反応性をよく説明できる。第二は, アシルパラジウム中間体から β-水素脱離によりビニルケテン種が生成し, これが electrocyclic に環化するというものである (path B)。この機構は, 量論量のアリールカルベンクロム錯体とアルキン類から, 1-ナフトール類を合成する benzannulation 反応でも提案されているものである (スキーム 23)⁴⁵⁾。

Benzannulation 反応は Dotz らによって詳しく研究され, 2-ナフチルおよび 3-フリルカルベン錯体の反応に

Scheme 23 Benzannulation reaction.

Scheme 21 Proposed mechanism.

L = CO, PPh₃, n = 1, 2

においては本反応と同様の選択性を示すとされている⁴⁶⁾。しかし、 γ 位を二つの異なるアリール基で置換した酢酸アリール類の触媒的環化カルボニル化反応では電子豊富な環での環化が優先するのに対し⁴⁷⁾、非対称ジアリールカルベン錯体の benzannulation 反応では電子不足の環での環化が選択的であると報告されている(スキーム 24)⁴⁶⁾。両反応の温度が大きく違うので単純な比較には問題があるが、この相違から本反応におけるビニルケテン中間体の関与は疑問である。いずれにしてもこれら反応機構の判別にはもう少しアシル錯体の反応性に関する研究が必要であろう。

3.2. 2,4-ペンタジエニル化合物の環化カルボニル化上に述べた芳香族置換アリール化合物の反応は、スキーム 21 に示すようなアシル中間体を経ると考えられる。そこで反応基質に 2,4-ペンタジエニル化合物を用いることで、2.3. で述べたようなアシルパラデーション反応による新規なフェノール類の合成が可能と考えられた(スキーム 25, path A)。

実際にこの反応を検討した結果、予想通り良好な収率で 6 員環生成物が得られることが明らかとなった(表 3)⁴⁸⁾。一般に 5 位にアリール基を持つ基質がよい結果を

Table 3 Cyclocarbonylation of 2,4-pentadienyl acetates.

Substrate	Product	Isolated Yield*/%
		69(74)
		57
		46
		84
		51
		40

*GC yield in parentheses.

与えるようである。この反応で 4,5-二置換 2,4-ペンタジエニル化合物からは 2,3-二置換フェニルエステルが、また 2,4-二置換体からは 3,5-二置換フェニルエステルが合成される。この種の多置換フェノール誘導体が芳香環の通常の置換反応では合成しがたいことを考えると、本反応は応用面でも大きく期待される。

触媒、反応条件は前項で述べた芳香族置換アリール化合物の系と同様、パラジウム-ホスフィン触媒系が一般により結果を与え、収率よく生成物を得るためには無水酢酸とトリエチルアミンの添加が必要である。脱離基としてはやはりハライドよりアセテートの方がよい結果を与えており、温和な条件下でのアリール化合物のカルボニル化に有効とされる炭酸エステルの場合も、本系では反応温度が高いため低収率に終わった。

ところでこの反応では、アシルパラデーションの起こる方向によっては 5 員環が生成する可能性もある(スキーム 25, path B)。我々の系では 6 員環のフェニルアセテート類のみが生成物として単離されるが、対照的に根岸らはシスの 2,4-ペンタジエニル化合物のメタノール存在下でのカルボニル化反応において 5 員環ケテンのみが得られることを報告している(スキーム 11, 式 21)。

根岸らの系と我々の系の大きな違いは①基質のシス/トランス、②系中のメタノールの存在、である。根岸らの系においてトランス体の 2,4-ペンタジエニル化合物

を用いると環化生成物は得られず、直鎖のメチルエステルのみが生成する。従ってトランス体から出発した場合、中間体である *E*-ヘキサジエノイル錯体が *Z*-体に異性化するより速くメタノリシスされれば直鎖のエステルが生成し、そのようなアシル錯体の分解過程のない我々の系では *Z*-体への異性化が進み、選択的に6員環を形成すると考えられる。

よく似た系を用いながら根岸らの系では5員環、我々の系では6員環への環化が起こる理由についてはまだ明らかではない。アシルメタレーションを経ると考えられる反応で6員環が選択的に生成する例は他の金属錯体を用いた例が二、三知られており(スキーム26)^{49,50)}、錯体レベルでの環化の際の位置選択性発現の要因説明が待たれる。

Scheme 26

4. まとめ

カルボニル化反応はバルク合成のための方法と捉えられがちである。しかし本総説で紹介したように、錯体触媒によるカルボニル化反応は各種ファインケミカルズ合成にも充分応用可能であり、また一方で基礎的な有機金属反応を解明する見地からも、この分野における今後の発展が期待される。

(平成3年6月10日受理)

文 献

- 1) A. Mullen, "New Syntheses with Carbon Monoxide," ed. by J. Falbe, Springer, Berlin, 1980, p.414.; R.F. Heck, "Palladium Reagents in Organic Synthesis," Academic Press, London, 1985, p.341
- 2) A. Shoenberg, I. Bartloetti, R.F. Heck, *J. Org. Chem.*, **39**, 3318 (1974)
- 3) J.K. Stille, P.K. Wong, *ibid.*, **40**, 532 (1975)
- 4) M. Hidai, T. Hikita, Y. Wada, Y. Fujikura, Y. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 2075 (1975)
- 5) M. Mori, K. Chiba, M. Okita, I. Kayo, Y. Ban, *Tetrahedron*, **41**, 375 (1985); M. Mori, Y. Washioka, T. Urayama, K. Yoshiura, K. Chiba, Y. Ban, *J. Org. Chem.*, **48**, 4058 (1983); M. Ishikura, M. Mori, T. Ikeda, M. Terashima, Y. Ban, *ibid.*, **47**, 2456 (1982)
- 6) S.J. Brickner, J.J. Gaikema, J.T. Torrado, L.J. Greenfield, D.A. Ulanowicz, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 5601 (1988)
- 7) J.W. Tilley, D.L. Coffen, B.H. Schaer, J. Lind, *J. Org. Chem.*, **52**, 2469 (1987)
- 8) T. Weller, D. Seebach, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 935 (1982)
- 9) A. Cowell, J.K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4193 (1980); L.D. Martin, J.K. Stille, *J. Org. Chem.*, **47**, 3630 (1982)
- 10) Y. Tamaru, T. Bando, M. Hojo, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 3497 (1987)
- 11) I. Shimoyama, Y. Zhang, G. Wu, E. Negishi, *ibid.*, **31**, 2841 (1990)
- 12) E. Negishi, Y. Zhang, I. Shimoyama, G. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8018 (1989)
- 13) T. Sakakura, H. Yamashita, T. Kobayashi, T. Hayashi, M. Tanaka, *J. Org. Chem.*, **52**, 5733 (1987); F. Ozawa, H. Soyama, H. Yanagihara, I. Aoyama, H. Takino, K. Izawa, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3235 (1985); F. Ozawa, N. Kawasaki, N. Okamoto, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Organometallics*, **6**, 1640 (1987)
- 14) B. Morin-Philippeau, A. Favre-Fafet, F. Hugues, D. Commereuc, Y. Chauvin, *J. Mol. Cat.*, **51**, 145 (1989)
- 15) J.R. Norton, K.E. Shenton, J. Schwartz, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 51.; T.F. Murray, E.G. Samsel, V. Varma, J.R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7520 (1981)
- 16) M. Hidai, M. Kokura, Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.*, **52**, 431 (1973)
- 17) T.F. Murray, J.R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4107 (1979); E.G. Samsel, J.R. Norton, *ibid.*, **106**, 5505 (1984)
- 18) H. Alper, N. Hamel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 135; H. Alper, D. Leonard, *ibid.*, **1985**, 511; H. Alper, D. Leonard, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 5639 (1985).
- 19) Y. Tamaru, M. Hojo, Z. Yoshida, *J. Org. Chem.*, **56**, 1099 (1991); Y. Tamaru, M. Hojo, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 325 (1987)
- 20) Y. Tamaru, T. Kobayashi, S. Kawamura, H. Ochiai, M. Hojo, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 3207 (1985)
- 21) M.F. Semmelhack, C. Bodurow, M. Baum, *ibid.*, **25**, 3171 (1984)

- 22) K. Osakada, M. Doh, F. Ozawa, A. Yamamoto, *Organometallics*, **9**, 2197 (1990)
- 23) E. Negishi, G. Wu, J.M. Tour, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 6745 (1988)
- 24) E. Negishi, J.M. Tour, *ibid.*, **27**, 4869 (1986)
- 25) J.M. Tour, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8289 (1985)
- 26) E. Negishi, J.A. Miller, *ibid.*, **105**, 6761 (1983)
- 27) W. Oppolzer, T.H. Keller, M. Bedoya-Zurita, C. Stone, *Tetrahedron, Lett.*, **30**, 5883 (1989)
- 28) K. Yamamoto, M. Terakado, K. Murai, M. Miyazawa, J. Tsuji, K. Takahashi, K. Mikami, *Chem. Lett.*, **1989**, 955
- 29) G.P. Chiusoli, M. Costa, M. Gerbella, G. Salerno, *Gazz. Chim. Ital.*, **115**, 697 (1985)
- 30) G.P. Chiusoli, M. Costa, S. Reverberi, G. Salerno, M.G. Terenghi, *ibid.*, **117**, 695 (1987)
- 31) H. Alper, C.P. Mahatantila, *Organometallics*, **1**, 70 (1982); H. Alper, C.P. Perera, F.R. Ahmed, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1289 (1981)
- 32) H. Alper, D. Delledonne, M. Kameyama, D. Roberto, *Organometallics*, **9**, 762 (1990)
- 33) G.P. Chiusoli, M. Costa, P. Pergreffi, S. Reverberi, G. Salerno, *Gazz. Chim. Ital.*, **115**, 691 (1985)
- 34) V.N. Kalinin, M.V. Shostakovsky, A.B. Ponomaryov, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4073 (1990)
- 35) S. Torii, H. Okumoto, L.H. Xu, *ibid.*, **32**, 237 (1991)
- 36) J. Kiji, H. Konishi, T. Okano, S. Kometani, A. Iwasa, *Chem. Lett.*, **1987**, 313
- 37) T. Nogi, J. Tsuji, *Tetrahedron*, **25**, 4099 (1969)
- 38) G.G. Arzoumanidis, F.C. Rauch, *J. Mol. Cat.*, **9**, 335 (1980); H.A. Bruson, H.L. Plant, *J. Org. Chem.*, **32**, 3356 (1967); P.J. Kim, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 2022 (1965); P. Hong, B. Cho, H. Yamazaki, *Chem. Lett.*, **1979**, 339.; T. Joh, K. Doyama, K. Fujiwara, K. Maeshima, S. Takahashi, *Organometallics*, **10**, 508 (1991)
- 39) Y. Koyasu, H. Matsuzaka, Y. Hiroe, Y. Uchida, M. Hidai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 575
- 40) H. Matsuzaka, Y. Hiroe, M. Iwasaki, Y. Ishii, Y. Koyasu, M. Hidai, *J. Org. Chem.*, **53**, 3832 (1988)
- 41) M. Iwasaki, J.-P. Li, Y. Kobayashi, H. Matsuzaka, Y. Ishii, M. Hidai, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 95 (1989)
- 42) M. Iwasaki, Y. Kobayashi, J.-P. Li, H. Matsuzaka, Y. Ishii, M. Hidai, *J. Org. Chem.*, **56**, 1922 (1991)
- 43) M. Iwasaki, H. Matsuzaka, Y. Hiroe, Y. Ishii, Y. Koyasu, M. Hidai, *Chem. Lett.*, **1988**, 1159
- 44) H. Matsuzaka, Y. Hiroe, M. Iwasaki, Y. Ishii, Y. Koyasu, M. Hidai, *Chem. Lett.*, **1988**, 377
- 45) K.H. Dotz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23**, 587 (1984)
- 46) K.H. Dotz, R. Dietz, *Chem. Ber.*, **111**, 2517 (1978)
- 47) M. Iwasaki, Y. Ishii, M. Hidai, *J. Organomet. Chem.*, in press.
- 48) Y. Ishii, C. Gao, M. Iwasaki, M. Hidai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 695
- 49) J.Y. Merour, J.L. Roustan, C. Charrier, J. Collin, J. Benaim, *J. Organomet. Chem.*, **51**, C 24 (1973)
- 50) L. Casser, M. Foa, G.P. Chiusoli, *Organomet. Chem. Syn.*, **1**, 302 (1971)

事務局第2・4土曜休業のお知らせ

社団法人 有機合成化学協会

会員の皆様には常々事務局に格別のご協力を賜り誠に有難く厚くお礼申し上げます。

さて、先にお知らせ申し上げましたように、8月26日より事務局を『化学会館』に移し、業務を行っておりますが、この度、入館学協会の申し合せにより毎月第2・4土曜日を全館休館といたすことになりました。

つきましては、種々ご不便をおかけすることがあるかと存じますが、何卒よろしくご了承のほどお願い申し上げます。