レニウム化合物を用いる有機合成反応

草 間 博 之*・奈良坂 紘 一**

Rhenium Compounds in Organic Synthesis

Hiroyuki KUSAMA* and Koichi NARASAKA**

Application of rhenium complexes to organic synthesis has progressed rapidly in 1990's. In this review are summarized the recent advances in synthetic reactions catalyzed or promoted by rhenium complexes.

In the first half were described the reactions with high valent rhenium-oxo species. Methyltrioxorhenium catalytically promotes the oxidation of olefins, aromatic rings, and hetero atoms with hydrogen peroxide. The combined use of tetrabutylammonium perrhenate and a Brønsted acid catalyzes the 1,3-rearrangement of allylic alcohols, the Beckmann rearrangement, and the cyclization of benzylacetone oxime derivatives.

In the latter half, low valent rhenium-catalyzed reactions were summarized. A chiral rhenium cationic compound readily forms the complexes with olefins and carbonyl compounds in high enantiofacial selectivity. The asymmetric hydrocyanation of aldehydes and the alkylation of quinolines or isoquinolines are developed by diastereoselective addition of nucleophiles to these chiral complexes. Bromopentacarbonylrhenium acts as an efficient Lewis acid, realizing the catalytic Friedel-Crafts acylation of arenes with acyl chloride.

Key words: Methyltrioxorhenium, Oxidation, Tetrabutylammonium perrhenate, Allylic rearrangement, Beckmann rearrangement, Quinoline, Chiral rhenium complex, Asymmetric hydrocyanation, Asymmetric alkylation, Bromopentacarbonylrhenium.

1. はじめに

近年の遷移金属化合物を用いる合成手法の進歩は著しく、様々な遷移金属化合物が有機合成に頻繁に利用されるようになっている。用いられる金属の種類、原子価、また錯体の形態は多岐にわたっており、今日では既にほとんどの遷移金属が合成反応に利用されているといっ

ても過言ではない。しかしその一方で、これまで有機合成反応における反応試剤としてあまり利用されたことのなかった遷移金属もいくつか存在する。これらの金属はその性質などが未知の部分が多いだけに、これまではない特徴的な反応性を示すことも十分に期待される。そのような金属の1つとして7族第6周期に位置するレニウムが挙げられる。

レニウムは、その錯体合成に関しては以前から多くの報告がなされていたが、合成反応への利用例はほとんどなかった。しかし、1990年代に入って合成反応への利用が試みられるようになり、レニウム化合物に特徴的な興味深い合成反応がいくつか開発されるようになってきた。

そこで本総説では、レニウム化合物を用いる有機合成手法について概説する。なお、一口に合成反応といってもその定義は難しく、また、限られた誌面のなかですべ

* 東京工業大学理学部化学科 ()

* Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology ()

** 東京大学大学院理学系研究科化学専攻 ()

** Department of Chemistry, Graduate School of Science, The University of Tokyo ()

てを網羅することは困難であるため、ここ数年に報告された特徴的な反応例を中心に述べさせていただきたい。

2. 高原子価レニウムを用いる合成反応

2.1. 七酸化二レニウムを用いる酸化反応

高原子価レニウム化合物は同族元素のマンガンや周辺元素のクロム、ルテニウム、オスミウムなどに比べ酸化力が低いという特徴を持っている。例えばルテニウム、オスミウムの酸化物はオレフィンを経易に酸化するのに対し、七酸化二レニウム(Re_2O_7)を単純オレフィンに作用させてもほとんど反応は進行しない。しかし、水酸基との相互作用を利用して分子内的に反応を行えば、オレフィン類の酸化を行うことができることが見いだされた。5-ヒドロキシアルケン類に対して七酸化二レニウムを作用させると酸化反応が進行し、2位にヒドロキシメチル基を有するテトラヒドロフラン誘導体を高い立体選択性で合成することができる(式1)¹⁾。

この反応はスキーム1に示すような機構で進行すると推定されている。すなわち、まず基質のアルコール部位と七酸化二レニウムとの間で過レニウム酸エステルを生成した後に、レニウムオキシ部位とアルケンとの[2+2]付加環化が進行してメタラオキセタンを形成し、還元的脱離によりテトラヒドロフラン環が構築される、というものである。なお、*t*-ブチルヒドロペルオキシドを共酸化剤として用いると、触媒量の七酸化二レニウムを用いだけで収率よく環化体が得られることも報告されている²⁾。

Scheme 1 Proposed mechanism of oxidative cyclization.

なお、同様の反応は $(\text{CF}_3\text{CO}_2)\text{ReO}_3(\text{THF})_2$ や $(\text{Cl}_2\text{CHCO}_2)\text{ReO}_3(\text{THF})_2$ を用いても起こる。詳細は不明であるが、式2に示すような分子内に水酸基を有する1,5-ジエンの酸化的な連続環化反応によりテトラヒドロフラン誘導体の合成に成功している³⁾。

2.2. メチルトリオキソレニウムを用いる反応

Herrmannらは、七酸化二レニウム(Re_2O_7)とテトラメチルスズとの反応によって容易に得られるメチルトリオキソレニウム(CH_3ReO_3 、しばしばMTOと略されている)が、過酸化水素の共存下、オレフィンのエポキシ化反応の触媒として有効であることを報告した(式3)⁴⁾。この反応は、0.1~1 mol%の触媒を用いだけで室温下で速やかに進行し、対応するエポキシドを高収率で与える。触媒活性もかなり高く、シクロオクテンの酸化では15℃でのターンオーバー数は1000回に達する⁵⁾。

触媒活性種の構造に関する研究も行われている。メチルトリオキソレニウムは過酸化水素と反応し、まずモノペルオキシ錯体を生成する。これはさらに過酸化水素と反応して、ビスペルオキシ錯体を生成することがX線結晶構造解析により確認されている。これらの錯体とオレフィンとを反応させると、ビスペルオキシ錯体のみが対応するエポキシドを与える(スキーム2)。このことより、上記反応の活性種はビスペルオキシ錯体であると結論づけられた⁶⁾。

Scheme 2 Active catalytic species in MTO catalyzed olefin epoxidation.

触媒量のメチルトリオキソレニウムと過酸化水素水とを、酢酸中でアルキル置換ナフテンやフェノール類に

作用させると、それぞれナフトキノン、*p*-ベンゾキノンを良好な収率で与える(式4, 5)^{7,8)}。特に、2-メチルナフトレンの酸化では高い位置選択性が見られ、1,4-ナフトキノンと5,8-ナフトキノンとの生成比は最高で約10:1に達し、従来法よりもかなり良い。なお、これらの反応も、先に示したビスペルオキシ錯体が触媒となることが示されている。

電子供与基をもつベンズアルデヒド誘導体に過酸化水素の存在下で上記触媒を作用すると、Bayer-Villiger型の酸化により収率よくフェノールが得られる(式6)⁹⁾。また、3級炭素をもつ化合物との反応では立体保持で3級炭素の酸化が進行し、対応するアルコールが生成する(式7)¹⁰⁾。

その他ヘテロ原子の酸化にも有効であり、スルフィドのスルホキシドへの酸化¹¹⁾、アミンのニトロ化合物への酸化¹²⁾なども可能である(式8, 9)。なお、スルフィドのスルホキシドへの酸化については、5価のオキソ錯体であるオキソトリクロロビストリフェニルホスフィンレニウム($\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$)とジメチルスルホキシドを組み合わせて用いる手法も見いだされている(式10)¹³⁾。

以上の反応例はすべてメチルトリオキソレニウムと過酸化水素とから生成するペルオキシ錯体の関与する酸化

反応であるが、メチルトリオキソレニウムそれ自身も独特の反応性を示す。例えば、トリフェニルホスフィンの存在下でアルデヒドとジアゾ酢酸エステルに対し1~10 mol%のメチルトリオキソレニウムを室温下で作用させると、Wittig反応に似た形式でアルデヒドのオレフィン化が進行し、対応する α,β -不飽和エステルが良好な収率で生成する(式11)^{14,15)}。オレフィンの立体化学については*E,Z*の混合物となるが、一般に*E*体が優先的に生成する。

この反応では、スキーム3に示すようにまずメチルトリオキソレニウムがホスフィンにより還元され、5価のメチルジオキソレニウム錯体が生成する。これがジアゾ化合物と反応し、窒素の脱離を伴ってカルベン錯体を与え、最後にアルデヒドとのメタセシスによりオレフィンが生成するとともにメチルトリオキソレニウムが再生される。このように、わずかな量の触媒を用いるだけで効率よくアルデヒドのオレフィン化が行うことができる。

Scheme 3 Proposed mechanism of MTO catalyzed aldehyde olefination.

応が進行し、共役ジェンのみが得られる(式18)。この際、転位したアリルアルコールは全く確認することはできない。

さらに、メチルトリオキソレニウムはアルコールの脱水反応やベンジルアルコールのアミノ化反応などの触媒としても有効であることが示されている(式 13, 14)¹⁷⁾。

2.3. 過レニウム酸塩を用いる反応

過レニウム酸のアンモニウム塩を用いる合成反応の開発も行われている。過レニウム酸塩は同族の過マンガン酸塩などと異なり酸化力がほとんどなく、アルコールやオレフィン類の酸化を行うことはできない。しかしアリルアルコールに対し、触媒量の過レニウム酸テトラブチルアンモニウムと

-

トルエンスルホン酸をジクロロメタン中室温で作用させると、1,3-転位反応が進行する¹⁸⁾。一級アリルアルコールと二級アリルアルコールとの間の転位は平衡反応となり、長時間(20 h)反応を行っても、原料および転位したアリルアルコールの混合物が得られる(式 15)。

一方、二級アリルアルコール間の転位を行わせる場合は、短時間で反応を停止すれば、1,3-転位したアリルアルコールが、長時間反応を行うと脱水により共役ジエンが生成する(式 16, 17)。さらに、原料あるいは転位生成物が三級アリルアルコールとなる基質では速やかに脱水反

過レニウム酸テトラブチルアンモニウムのみをアリルアルコールに作用させても、またアリルアセタートを用いて反応を行っても全く1,3-転位が進行しない。したがってこの反応ではまず、過レニウム酸テトラブチルアンモニウムとカトレンスルホン酸から平衡的に過レニウム酸が生成し、これとアリルアルコールとから過レニウム酸のアリルエステルを形成しているものと推測される。この過レニウム酸のエステルから[3,3]シグマトロピー転位または過レニウム酸の脱離によるアリルカチオンの生成を経て転位体が得られるものと考えられる(スキーム4)。

上記反応はプロパルギルアルコールの1,3-転位反応にも利用可能である。従来、プロパルギルアルコールの1,3-転位反応には百数十度の高温を必要としていたが¹⁹⁾、過レニウム酸塩を利用すれば、比較的穏やかな条件下で反応を行うことができる。例えば、 α -フェニル置換プロパルギルアルコールおよびアルキル置換三級プロパルギルアルコールの転位反応は、触媒量のレニウム化合物を用いるだけで室温下で進行し、対応する α,β -不飽和カルボニル化合物を収率よく与える(式19, 20)。

Scheme 4 Proposed mechanism of 1,3-rearrangement of allylic alcohols.

一方、 α -アルキル置換の二級プロパルギルアルコールの場合には、ジクロロエタン還流程度の反応温度が必要であるが、この場合も良好な収率でエノンを得ることができる。なお、アルキル置換二級プロパルギルアルコールの反応では、初めに β,γ -不飽和ケトンが生成するが、さらに加熱還流を行うことにより、 α,β -不飽和ケトンへと異性化することがわかっている(式 21)。

過レニウム酸アンモニウム塩とプロトン酸との組み合わせは、Beckmann 転位反応の触媒としても有効である²⁰⁾。ケトオキシムに対し、触媒量の過レニウム酸テトラブチルアンモニウムとトリフルオロメタンスルホン酸とをニトロメタン還流中で作用させると、Beckmann 転位反応が速やかに進行する。この反応では、系中に存在する微量の水によりオキシムの加水分解も同時に起こるため少量のケトンが副生するが、塩酸ヒドロキシルアミンを添加して副生するケトンをおキシムに変換しながら

ら反応を行えば、収率よくアミドを得ることができる(式 22)。この反応を応用すれば、ケトンを直接的にしかも触媒的に対応するアミドに変換することも可能である。

過レニウム酸塩とオキシムの反応では、次のような新しいキノリン合成法も見いだされている。ベンジルアセトンオキシム誘導体の反応を 4-クロラニルの存在下 1,2-ジクロロエタン還流中で上記触媒を用いて行くと、Beckmann 転位反応は全く進行せずにおキシム窒素上で芳香環との分子内環化反応が起こり、キノリン誘導体が生成する(式 23)²¹⁾。これまで、オキシムの Beckmann 転位反応により生成する中間体のニトリリウムイオンに対し、分子内の芳香環が付加してイソキノリン誘導体を生じる反応は多数報告されているが(式 24)²²⁾、この反応のように Beckmann 転位に優先してオキシム窒素上で分子内環化反応が進行した例は極めてまれである。なお、オキシム水酸基上にメタンスルホン基などの脱離能の高い置換基を導入した基質に対し Lewis 酸を作用させると、速やかに Beckmann 転位が進行し、キノリンは全く生成しない。したがって、オキシムと過レニウム

酸から生じると考えられる過レニウム酸のエステルの過レニウム部位は、オキシム窒素上での環化反応に適当な脱離能を有していると考えられる。

この反応では、まずオキシムの分子内環化によりまずジヒドロキノリンが生成する。クロラニルを添加せずに反応を行うとジヒドロキノリンの酸化に過レニウム酸塩が消費されるため、触媒的に反応を行うことは不可能であり、クロラニルを添加することで初めて、触媒量の過レニウム酸塩を用いるだけでも効率よく反応が進行するようになる。

芳香環上に電子供与基を持たないベンジルアセトンオキシムや芳香環上にメチレンジオキシル基、*m*-メトキシ基、*p*-カルバモイル基を有するオキシムや側鎖上にアルキル置換基を有するオキシムなどが、それぞれ対応するキノリン誘導体を良好な収率で与えることがわかっている。以下にその一例を示す(式 25, 26)。

これに対し、パラ位にメトキシ基あるいはヒドロキシ基を有するベンジルアセトンオキシム誘導体の反応では、イブソ位での環化が起こり、キノリン誘導体ではなくアザスピロジエノンが良好な収率で生成する(式 27)²³⁾。

この反応には芳香環上の置換基の種類および位置の違いにより異なる環化経路が存在する。芳香環のパラ位に電子供与基を有するベンジルアセトンオキシムに対し Bu_4NReO_4 と $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ を作用させた場合は、メタ位の置換基の有無に関わらず、速度論的に有利なイブソ位での 5 員環形成によりスピロ型カチオン中間体を生成する。そして、このカチオン中間体が求核剤等の攻撃により開裂する場合はアザスピロジエノン誘導体を与え、ジエノン-フェノール転位が進行する場合はキノリン誘導体を与える(スキーム 5)。一方、芳香環のメタ位にのみ電子供与基を有するオキシムを用いる場合は、オルト位またはパラ位で直接 6 員環形成反応が進行することにより、キノリン誘導体が生成する(スキーム 6)。

Scheme 5 Cyclization of *para*-substituted benzylacetone oximes.

以上、過レニウム酸とプロトン酸とから生じる過レニウム酸はアルコールやオキシムの水酸基と平衡的に過レニウム酸エステルを形成し、生じる過レニウム酸エステル部位は脱離基として作用するという特徴を有している

Scheme 6 Cyclization of *meta*-substituted benzylacetone oximes.

ことが明らかにされた。

3. 低原子価レニウムを用いる合成反応

3.1. 光学活性なカチオン錯体を用いる不斉合成手法

Gladysz らは、入手容易なジレニウムデカカルボニル ($\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$) から、レニウム原子が不斉中心となる光学活性なカチオン錯体を短工程で効率よく合成している²⁴⁾。このカチオン錯体はカルボニル化合物やオレフィン類などの不飽和結合部位とエナンチオ面選択的に錯体形成する²⁵⁾。

このエナンチオ面選択的な錯体形成を利用し、アルデヒドの不斉ヒドロシアノ化反応が開発された。脂肪族アルデヒドやベンズアルデヒドの光学活性レニウム錯体に対し、シアニ化テトラエチルアンモニウムを作用させるとシアノ化が進行し、対応するレニウムアルコキシド錯体が高収率で生成する(式 28)²⁶⁾。なお、シアニ化物イオンは立体的にかさ高いレニウム原子の反対側から優先的に接近し、付加体を与える。この際の立体選択性は最高で 95:5 であり、さらにエステル化によりシアノヒドリン誘導体へと変換することができる。この反応は、金属上に不斉点を持つ光学活性な錯体を不斉源とした数少ない不斉合成反応の 1 つである。

上記の光学活性レニウム錯体を不斉源および反応活性化剤として利用して、以下のような反応も報告されている。イソキノリン錯体にアルキルリチウムまたはグリニャール試剤を作用させると、比較的高い立体選択性でアルキル化が進行し、対応するエナミド錯体が生成する(式 29)²⁷⁾。特に、トリメチルシリルメチルリチウムを求

核試剤として用いた場合には 94:6 という立体選択性で付加反応が進行する。ここで生成するエナミド錯体を、トリフルオロメタンスルホン酸でプロトン化すると、1,4-ジヒドロイソキノリン錯体に変換することができ、さらに水素化ホウ素ナトリウムによる還元およびシアニ化テトラエチルアンモニウムによる処理を施すと、シアノ化されたレニウム錯体と光学活性な 1-アルキル-1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリンが得られる(式 30)。

一方イソキノリン錯体の 1 位をアルキル化したエナミド錯体に求電子剤を作用させると、4 位で立体選択的に付加反応が進行して 1,4-ジアルキル-1,4-ジヒドロイソキノリン錯体が生成し、これは上記と同様の処理により 1,4-ジアルキルテトラヒドロイソキノリンを与える(式 31)。この反応はこれまで優れた手法がほとんどないイソキノリン類の不斉アルキル化に 1 つの考え方を提供している。さらに、上記反応で特筆すべきことは、回収されるレニウム錯体がほとんど光学的に純粋であり反応中でラセミ化は起こらないこと、さらにレニウム錯体は再利用可能であることが挙げられる。

上記のようなイミン部位およびエナミドへの立体選択的アルキル化法は、キノリン錯体およびインドール錯体へも応用されている。キノリン錯体に対しアルキルリチウムを作用すると、96:4 以上のジアステロ選択性で

付加体が得られる(式 32)²⁸⁾。これに対しインドール錯体のアルキル化では、アルキル化剤としてエチルトリフラートを用いるとその立体選択性は 65:35 と、これまでの例と比べかなり低下する。しかし、アルキル化剤としてヨウ化エチルのレニウム錯体を用いると 91:9 にまで向上する²⁹⁾。

光学活性レニウム錯体を用いる不斉合成反応として、スルフィドとの錯体を利用する硫黄イリドの[2.3]シグマトロピー転位も報告されている³⁰⁾。ジアリルスルフィドのレニウム錯体に対しカリウム *t*-ブトキドを作用させると[2.3]シグマトロピー転位が進行し、高収率かつ 93:7-99.5:0.5 以上の立体選択性でチオラート錯体が生成する(式 33)。また、ジプロパルギルスルフィド錯体を用いても同様の転位反応が進行する。しかし、塩基としてリチウムジイソプロピルアミドやカリウムヘキサメチルジシラジド、ブチルリチウムなどを用いると立体選択性が低下する。

さらにこの反応ではジベンジルスルフィドやアリルβ-ケトスルフィドなども用いることができ、それぞれ転位したチオラート錯体を与える(式 34)³¹⁾。

なお、いずれのチオラート錯体も硫黄のアルキル化、アンモニウムシアニドによる処理により光学活性なスルフィドおよびレニウム錯体へと変換でき、レニウム錯体は再利用できる。

3.2. 1 価の錯体を用いる合成反応

Lewis 酸は酸塩化物と芳香族化合物との Friedel-Crafts アシル化反応の促進剤として用いられるが、生じるケトンと配位してしまうためその触媒化が難しい。しかし、低原子価レニウム錯体であるプロモペンタカルボニルレニウム($\text{ReBr}(\text{CO})_5$)は Friedel-Crafts アシル化の触媒となることが見いだされた³²⁾。アシル化剤として酸塩化物を用い、10 mol% の $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ の存在下でトルエンやキシレン中加熱還流を行うと、芳香族ケトンが良好な収率で得られる(式 35)。また反応性の高いアニソールを基質とする場合は、酸塩化物と 2 倍モル量のアニソールに対しジクロロエタン加熱還流中、2 mol% のレニウム化合物を作用させるだけで高収率でアシル化体を与える(式 36)。

触媒の $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ は配位飽和な 18 電子錯体である。しかし配位子である一酸化炭素は熱解離することが知られている³³⁾。上記反応の触媒活性種はこの配位不飽和な $\text{ReBr}(\text{CO})_4$ であり、レニウム錯体は系中では生成物(L)が配位した $\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L})$ もしくは $\text{ReBr}(\text{CO})_4$ に熱解離可能な 2 量体($(\text{ReBr}(\text{CO})_4)_2$)として存在していることが推定されている。

なお、レニウム化合物を用いる Friedel-Crafts 反応として、五塩化レニウム(ReCl_5)を用いる塩化ベンゾイルとトルエンの反応も報告されているが(式 37)³⁴⁾、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ を用いる上記手法の方がかなり触媒活性が高い。

また、ホスフィンを配位子として持つ1価のレニウム錯体($\text{Re}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_4\text{Cl}$)も特徴的な反応性を示すことが見いだされている。2 mol%程度のレニウム錯体の存在下、 α -プロモケトンと芳香族ケトン由来のエノールエーテル類との反応をジメチルホルムアミド中150 °Cで行うと、分子間付加体であるフランが生成する(式38)³⁵⁾。また、系中にラジカル捕捉剤として知られるガルビノキシルを添加すると反応の進行が阻害されることから、この反応はラジカル経路の反応であることが示唆される。

現在のところ反応機構は以下のように推定されている(スキーム7)。まず、レニウム錯体の配位子である窒素が熱的に解離して生じる配位不飽和錯体が α -プロモケトンに酸化的付加することにより3価のアルキルレニウム錯体が生じ、次いで炭素-レニウム結合がホモリティックに開裂して α -ケトラジカルと2価のレニウム錯体となる。このラジカル種がエノールエーテルに付加して生じるベンジルラジカルは、2価のレニウムによりカチオンへと酸化される。この際、1価のレニウム錯体が再生されるため、反応が触媒的に進行する。カチオン種は分子内環化を起こした後、脱プロトン化および脱アルコールを経てフランへと変換される。

Scheme 7 Proposed mechanism of $\text{Re}(\text{I})$ catalyzed furan synthesis.

4. おわりに

以上、最近の報告を中心にレニウム化合物が用いられている反応を紹介した。レニウム化合物による合成手法の開発研究は最近ようやくその端緒についたばかりであるが、既に周辺金属には見られないレニウム化合物に特徴的な反応性がいくつか見いだされている。なお本総説ではレニウム化合物による有機合成反応について述べたが、レニウム錯体の反応等については他の総説を参照されたい³⁶⁾。

(平成8年4月8日受理)

文 献

- 1) R.M. Kennedy, S. Tang, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 3729 (1992); S. Tang, R.M. Kennedy, *ibid.*, **33**, 5299 (1992)
- 2) S. Tang, R.M. Kennedy, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 5303 (1992)
- 3) F.E. McDonald, T.B. Towne, *Proceeding of 210th ACS National Meeting*, 1995, 454
- 4) W.A. Herrmann, R.W. Fischer, D.W. Marz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 1638 (1991)
- 5) W.A. Herrmann, R.W. Fischer, M.U. Rauch, W. Scherer, *J. Mol. Cat.*, **86**, 243 (1994)
- 6) W.A. Herrmann, R.W. Fischer, W. Scherer, M.U. Rauch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 1157 (1993)
- 7) W. Adam, W.A. Herrmann, J. Lin, C.R. Saha-Möller, R.W. Fischer, J.D.G. Correia, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 2475 (1994)
- 8) W. Adam, W.A. Herrmann, J. Lin, C.R. Saha-Möller, *J. Org. Chem.*, **59**, 8281 (1994)
- 9) S. Yamazaki, *Chem. Lett.*, 1995, 127
- 10) R.W. Murray, K. Iyanar, J. Chen, J.T. Wearing, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 6415 (1995)
- 11) W. Adam, C.M. Mitchell, C.R. Saha-Möller, *Tetrahedron*, **50**, 13121 (1994)
- 12) R.W. Murray, K. Iyanar, J. Chen, J.T. Wearing, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 805 (1996); Z. Zhu, J.H. Espenson, *J. Org. Chem.*, **60**, 1326 (1995)
- 13) J.B. Arterburn, S.L. Nelson, *J. Org. Chem.*, **61**, 2260 (1996)
- 14) W.A. Herrmann, M. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 1641 (1991)
- 15) W.A. Herrmann, P.W. Roesky, M. Wang, W. Scherer, *Organometallics*, **13**, 4531 (1994)
- 16) Z. Zhu, J.H. Espenson, *J. Org. Chem.*, **60**, 7090 (1995)
- 17) Z. Zhu, J.H. Espenson, *J. Org. Chem.*, **61**, 324 (1996)

- 18) K. Narasaka, H. Kusama, Y. Hayashi, *Chem. Lett.*, **1991**, 1413; *idem*, *Tetrahedron*, **48**, 2059 (1992)
- 19) H. Pauling, D.A. Andrews, N.C. Hindley, *Helv. Chem. Acta*, **59**, 1233 (1976); M.B. Erman, I.S. Aul'chenko, L.A. Kheifits, V.G. Dulova, J.N. Novikov, M.E. Vol'pin, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 2981; P. Chabardes, E. Kuntz, J. Varagnat, *Tetrahedron*, **33**, 1775 (1977); P. Chabardes, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 6253 (1988)
- 20) K. Narasaka, H. Kusama, Y. Yamashita, H. Sato, *Chem. Lett.*, **1993**, 489; H. Kusama, Y. Yamashita, K. Narasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 373 (1995)
- 21) H. Kusama, Y. Yamashita, K. Narasaka, *Chem. Lett.*, **1995**, 5
- 22) G. Jones, "Pyridines and their Benzo Derivatives: (V) Synthesis", in "Comprehensive Heterocyclic Chemistry", ed. by A.R. Katritzky, Vol.2, p. 395, Pergamon Press, Oxford (1984); S. Goszczynski, A.I. Kucherenko, *Zh. Org. Khim.*, **8**, 2586 (1972); S. Sakane, Y. Matsumura, Y. Yamamura, Y. Ishida, K. Maruoka, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 672 (1983); S. Sakane, K. Maruoka, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 943 (1983)
- 23) H. Kusama, K. Uchiyama, Y. Yamashita, K. Narasaka, *Chem. Lett.*, **1995**, 715
- 24) F. Agbossou, E.J. O'Connor, C.M. Garner, N. Quirós Méndez, J.M. Fernández, A.T. Patton, J.A. Ramsden, J.A. Gladysz, *Inorg. Synth.*, **29**, 211 (1992)
- 25) J.M. Fernández, K. Emerson, R.H. Larsen, J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 8268 (1986); G.S. Bodner, T.-S. Peng, A.M. Arif, J.A. Gladysz, *Organometallics*, **9**, 1191 (1990)
- 26) C.M. Garner, J.M. Fernández, J.A. Gladysz, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 3931 (1989)
- 27) G.B. Richter-Addo, D.A. Knight, M.A. Dewey, A.M. Arif, J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11863 (1993)
- 28) G.A. Stark, A.M. Arif, J.A. Gladysz, *Organometallics*, **13**, 4523 (1994)
- 29) T.J. Johnson, A.M. Arif, J.A. Gladysz, *Organometallics*, **13**, 3182 (1994)
- 30) P.C. Cagle, A.M. Arif, J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3655 (1994); P.C. Cagle, O. Meyer, K. Weickhardt, A.M. Arif, J.A. Gladysz, *ibid.*, **117**, 11730 (1995)
- 31) P.C. Cagle, O. Meyer, D. Vichard, K. Weickhardt, A.M. Arif, J.A. Gladysz, *Organometallics*, **15**, 194 (1996)
- 32) H. Kusama, K. Narasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 2379 (1995)
- 33) P.W. Jolly, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5259; E.W. Abel, G.B. Hargreaves, G. Wilkinson, *ibid.*, **1958**, 3149; F. Zingales, U. Sartorelli, F. Canziani, M. Raveglia, *Inorg. Chem.*, **6**, 154 (1967)
- 34) J. Tsuji, M. Morikawa, T. Nogi, *Chem. Ind.*, **1964**, 543
- 35) 古賀祐司, 草間博之, 奈良坂紘一, 日本化学会第70春季年会講演要旨集II, 3J147, p.1280 (1996, 東京)
- 36) 例えば, C.P. Casey, *Science*, **259**, 1552 (1993); W.A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 1297 (1988); G. Rouschias, *Chem. Rev.*, **74**, 531 (1974); H.C. Lewis, Jr, B.N. Storhoff, *J. Organomet. Chem.*, **43**, 1 (1972); 福岡 淳, 小宮三四郎, 季刊化学総説 No.17「前周期遷移金属の有機化学; 7族金属の有機金属化学」, p.61, 学会出版センター (1993)