III. 合成反応

C-H および C-C 結合の合成化学的変換への挑戦

村上正浩*・伊藤嘉彦*

Synthetic Transformation of C-H and C-C Bonds

Masahiro MURAKAMI* and Yoshihiko Ito*

Breaking of inert chemical bonds by transition metals under homogeneous conditions has recently made rapid progress. In this review is described an overview of this field, especially the feature related to organic synthesis. The first part deals with breaking of carbon-hydrogen bonds. Ruthenium complexes catalyze the direct addition of ortho carbon-hydrogen bonds in aromatic ketones to olefins with high efficiencies and selectivities. A variety of analogous synthetic reactions involving breaking of C_{sp^2} -H bonds have been developed. The latter part features a recent aspect on the activation of C-C bonds through a process of oxidative addition to a soluble transition metal complex. Selective breaking of the C-C bonds α to the carbonyl group of cyclobutanones is achieved by a rhodium(I) complex.

Key words: Activation, Breaking, C-H bond, C-C bond, Homogeneous conditions, Transition metal complexes, Oxidative addition, Catalytic reactions.

1. はじめに

20 世紀後半の有機合成化学を振り返ると、遷移金属錯体を用いる合成手法の、急速かつ広範囲にわたる進展ぶりには目を見張るものがある。その結果、ほとんどの有機官能基(functional group)を選択的変換反応に、つまり「ほしいものだけ作る」反応に供することが可能になった^{1,2)}。次世紀に向けて今後を睨んでも、遷移金属錯体は新しい反応開発の鍵となるであろう。そこでは、これまで遷移金属錯体を用いてもなお反応性に乏しく不活性であるとされていた基質を「なんとかして反応させてやろう」という試み、すなわち遷移金属錯体による活性化の対象となり得る“官能基”の範囲をどこまでも広げようとする試みが、一つの挑戦的な課題になると予想される。

さて、有機化合物はほとんど例外なく炭素-水素間および炭素-炭素間の結合を持っている。ちなみに有機化合物の CPK モデルを組んだ時に、おおよそ「黒色の C-C

結合の周囲を白色の C-H 結合でおおったもの」という印象を持たれた方も少なくないのではなからうか。従って、一般の有機化合物の変換反応において、それらの結合は“官能基”としては働かず反応に関与しない。しかし、前述のような立場で今後を展望すると、C-H 結合や C-C 結合をも遷移金属錯体が“官能基”として捉える日が遠くないように思われる。実際に、それらの本来不活性(inert)である結合種の選択的官能基化が合成化学者の射程距離内にあることを、我々に確信させるような研究報告がすでに現れは始めている。

また現代の暮らしが、ほぼ C-H 結合と C-C 結合だけでなる石油から派生する化学製品に支えられていることを考えると、上記研究分野への社会的要請も今後ますます高まると思われる。そこで本稿では、C-H 結合と C-C 結合の活性化についての研究を抜粋して紹介し、21 世紀の合成化学の一面を予感することとする。

2. 遷移金属錯体への酸化的付加による炭素-水素結合の切断

カルボニル基の α 位や allylic 位の水素、あるいはアセチレン末端の水素は、塩基により簡単に脱プロトン化される。それらの C-H 結合は通常遷移金属錯体に対し

* 京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻
()

* Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University ()

でも“活性(reactive)”であり、比較的容易に変換することができる。一方、他の一般の C-H 結合は酸性度が $pK_a = 45 \sim 60$ と極めて低く、結合エネルギーも $90 \sim 100$ kcal/mol と大きいので、これを切断しそこを基点として新たな結合を導入することは困難であった。それらのいわゆる“不活性(inert)”な C-H 結合に関しては、1963 年米国 Ethyl Corporation 社の Kleiman と Dubeck が、遷移金属錯体を用いることにより切断できることを初めて示した³⁾。すなわち、アゾベンゼンに Cp_2Ni を作用させると、オルト位の C-H 結合が金属に酸化的付加してシクロメタリ化が起こる。

これを契機に、以後不活性な C-H 結合の均一系での活性化が第一線の有機金属化学者により精力的に試みられた。いかに挑戦的な課題として扱われてきたかは、最近になってからも、*J. Organomet. Chem.* 誌に特集号「Aspects of C-H Activation」が組まれたり⁴⁾、また *Acc. Chem. Res.* 誌の「Holly Grails in Chemistry」と題した特集号で、化学の分野で現在飽く無き探求的となっている 8 つの最重要研究課題の一つとして「Carbon-Hydrogen Bond Activation」が取り上げられたこと⁵⁾からも窺える。それらの活発な研究により、特に錯体を当量用いる量論反応では、各種の遷移金属が C-H 結合の切断能を持つことが明らかになり、切断自体は目新しい反応ではなくなった。また、平行して触媒反応への応用も試みられてきた。日本国内でも、様々なタイプの C-H 結合活性化プロセスについて研究が行われ、干鯛ら⁶⁾、藤原ら⁷⁾、山崎ら⁸⁾、田中ら⁹⁾、渡部ら¹⁰⁾などの研究グループからバイオニア的な成果が生まれている。この間の発展については、本誌上も含めてすでに優れた総説^{9,11,12)}で述べられているので、それらを参照されたい。

さて、Kleimer らの発見以来ちょうど 30 年たった 1993 年になり、C-H 結合の金属への酸化的付加過程を含み、しかも有機合成化学の見地からみて有用な触媒反応が日本で開発された¹³⁾。村井・垣内らは、ルテニウム触媒による不飽和有機化合物間のケイ素移動反応を検討中に、芳香族ケトンにオレフィンを作用させると、両者のカップリング反応が起こることを見いだした。オルト位の C-H 結合がルテニウムに酸化的付加した後に、オレフィンに付加していると考えられる。カルボニル酸素の配位がルテニウムをオルト位の C-H 結合へ近づけて、

位置選択的な反応を促している。一般に末端オレフィンの末端炭素が選択的に芳香環と結合する。

ナフタレン誘導体やヘテロ芳香族化合物でも同様に反応が進行し、2 つのオルト位反応点のうち一方でのみカップリングが起こる。

オレフィンの代わりにアルキンを用いても同様の反応が進行するが、興味あることにこの場合は内部アルキンでないとカップリング生成物が得られない¹⁴⁾。

同グループは上記の反応様式を原点として、 α, β -不飽和ケトン¹⁵⁾、芳香族エステル¹⁶⁾、さらに芳香族イミン¹⁷⁾の反応へと展開した。

上記の一連の新反応は、C-H 結合の均一系遷移金属錯体への酸化的付加を利用する反応として、反応速度・収率・選択性・基質の一般性等の諸点で有機合成反応に要求される水準を十分に満足しており、この分野の新時代を画したと言える²¹⁾。実際に、Woodgate らは三環性ジテルペノイドへの位置選択的な側鎖導入に上記の反応を応用し、成功を収めた²²⁾。

また、Weber らはいち早く高分子合成へ応用し、アセトフェノンとジエンの共重合反応の研究を精力的に行っている²³⁾。

村井らの発表に促されるようにして，類似の様式による $C_{sp^2}-H$ 結合の変換反応が次々と報告された。Trost

らは、同じ $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuH}_2(\text{CO})$ を触媒として用い、 α, β 不飽和エステルのおレフィンカップリング反応を報じた²⁴⁾。

Kim らは、ピリジンの窒素原子をロジウム錯体の directing group として用い、隣接する芳香環やビニル基上の C-H 結合にオレフィンを挿入させた²⁵⁾。

また田中らは、芳香族アルドイミンの窒素原子をプラチナ錯体の directing group として用い、オルト位にケイ素原子を導入した²⁶⁾。

上記の例は、C-H 結合の遷移金属錯体への酸化的付加過程を含む触媒的合成反応の一つの実用的な定型を提供している。今後、律速段階など機構的な側面が明らかにされれば、さらに巧妙な反応系の構築が可能になるものと思われる。

3. 遷移金属錯体への酸化的付加による炭素-炭素結合の切断

炭素原子間の結合エネルギーは約 85 kcal/mol と大きいながらも、C-H 結合のそれよりは小さい。しかし、均一系での遷移金属錯体への酸化的付加による C-C 結合の切断はより難しいとされ、実際に報告例も格段に少ない¹¹⁾。最も大きな理由は C-C 結合軌道の「指向性(dir-

Olefin

C-H Bond

C-C Bond

ectionality)"にあると思われる。この問題について、C=C二重結合、C-H結合、C-C単結合を例にとり説明する。C=C二重結合の場合は、 π 軌道、 π^* 軌道がC-C結合軸からside方向に張り出しているの、金属は極めて容易に相互作用する。ところがC-H結合の場合には、主に結合軸上に分布する σ 軌道、 σ^* 軌道が金属との相互作用の対象となり、これは指向性の点から簡単ではない。ただし、 σ 結合のパートナーになっている水素の1s軌道が球対称であること、水素には結合炭素以外に置換基がないことから制限は緩い。実際 Crabtree らは、agostic 相互作用²¹が観測された多数の錯体の結晶構造に基づいてC-H結合の酸化的付加の trajectory について考察し、C-H結合はend-onで遷移金属に接近し、徐々にside-on型の σ 錯体に至るとしている²⁷。この様子は著名な有機金属化学の教科書の表紙絵にもなっている²⁸。一方、C-C単結合の切断に関与する σ 軌道、 σ^* 軌道は結合軸上に分布し、2つの高い指向性を持つ炭素の混成軌道により構成される。しかも両側の炭素上には複数の置換基が結合している。いわば骨格中に“埋まって”いるわけで、遷移金属との相互作用は著しく困難である。

上記のような悪条件を背負ったC-C単結合の均一系遷移金属錯体による切断は、1955年に初めて報告された²⁹。Tippers らは指向性の問題を、3員環特有の結合軸の外側に張り出した、いわゆるWalsh軌道³⁰を利用することで解決した。

注1 agostic 相互作用：有機金属錯体に含まれるC-H結合の水素原子が金属とも相互作用している状態をいう。酸化的付加の前段階と見なすことができる。

以降、均一系での遷移金属錯体への酸化的付加によるC-C結合の切断については、主に量論反応で、しかも立体歪みの大きな有機化合物か、あるいは分子内に金属への配位部位をあらかじめ意図的に取り込んだ基質を対象として研究されてきた¹¹。たとえば Bergman らは、シクロプロパン中で光分解により配位不飽和なロジウム錯体を発生させると、まずC-H結合の切断が起こり、C-H結合挿入錯体を与えることを見いだした³¹。ついでC-H結合挿入錯体は -20°C でC-C結合挿入錯体へと転位する。この結果は、速度論的にはC-H結合の切断が有利であり、熱力学的にはC-C結合が切断された錯体の方が安定であることを示唆している。

Jones らの報告によると、ビフェニレンに $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{Ph})(\text{H})]$ を作用させると、まず α 位の芳香族C-H結合の切断が起こり、C-H結合挿入錯体を与える³²。ついでC-H結合挿入錯体は徐々にC-C結合挿入錯体へと転位する。この場合も、C-H結合への挿入を前段階として、aryl基間のC-C単結合が切断されたことになる。

C-H 結合の切断の場合と同様に、分子内配位を利用する手法は C-C 結合切断の場合も有利である。Suggs らはキノリルベンジルケトンを用い、これに $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ を作用させると、キノリル部分が directing group として働きカルボニル炭素とベンジル基間の結合が切断されることを見いだした³³⁾。重水素化合物を用いた実験から、シクロプロパンやビフェニレンの場合と異なりロジウムは C-H 結合への挿入を経ずに直接 C-C 結合に挿入するとされている。おそらく、カルボニル基の π 配位を足がかりとして挿入が起こっていると考えられる。またベンジル基の代わりに不斉アルキル基を用いた実験から、炭素の立体を保持して切断反応が進行することが明らかにされている。

Milstein らは、2つのホスフィン側鎖を持つメチルベンゼン誘導体を基質として用い、C-C 結合の切断について精力的に研究を行っている³⁴⁾。メチルベンゼン誘導体に $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ を作用させると、驚くべきことに室温で芳香環炭素とメチル炭素の間にロジウムが挿入した錯体が直接生成する。15分後に副生していた C-H 結合挿入錯体も 24 時間後にはすべて C-C 結合挿入錯体へと変化する。この結果は、C-C 結合挿入錯体が C-H 結合挿入錯体よりも熱力学的に安定であることを示す。

配位子の芳香族化を driving force として利用すると、立体歪みのない基質の C-C 結合も切断することができる³⁵⁾。

鈴木らは、ルテニウム三核錯体にシクロペンタジエンを作用させると、ルテナシクロペンタジエンが生成することを見いだした³⁶⁾。基質に立体歪みがなく、しかも分子内配位のためのヘテロ原子も持たない点で、特筆すべき C-C 結合の切断例と言える。三核錯体の 2 つのルテニウムがジェンに配位座を用意し、残りのルテニウムが C-C 結合に挿入する点で、多核錯体ならではの反応である。

以上、量論反応における C-C 結合切断の例を挙げたが、一方触媒反応の分野では 1970 年に野依・高谷らが先導的な例を示した³⁷⁾。Ni(0)触媒でメチレンシクロプロパンを開環し、オレフィンとの反応により 5 員環生成物を得た。

Suggs らは、前述のキノリルケトン誘導体を用いて、エチレンの挿入反応を報告している³⁸⁾。また、 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$ 錯体によるビフェニレンの水素化分解も、触媒的に進行するとされている³²⁾。

カルボニル基の存在も、触媒的 C-C 結合切断の足がかりとなる。金田らは、ロジウム触媒によりジケトンの脱カルボニル化が起こり、ケトンが生成することを報告している³⁹⁾。

筆者らは、シクロブタノンに当量の $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ を作用させると、脱カルボニル化反応が起こりシクロプロパンが生成することを見いだした⁴⁰⁾。まずシクロブタノンのカルボニル基が足がかりとなって、カルボニル炭素と α 位炭素間の結合がロジウムに酸化的付加し、次に 5 員環アシルロジウム錯体から一酸化炭素が脱離し、最後に還元的脱離が起こっているものと考えられる。

環歪みの小さなシクロペンタノンやシクロドデカノンの場合も、効率はおちるが同様な脱カルボニル化が起こる。

シクロブタノンの反応は、ロジウムの配位子によって大きく影響を受けるため、適切な選択により脱カルボニル化を触媒的にすることもできた。3 位に水素原子を持つ基質では、アルシン配位子を持つ中性ロジウム錯体触媒を用いるとシクロプロパンが、2 座ホスフィン配位子を持つ中性ロジウム錯体触媒を用いるとアルケンが選択的に得られる。

シクロブタノンとロジウム錯体触媒の反応を水素雰囲気下で行うと、4 員環骨格の水素化分解が起こり、開環したアルコールが得られる。まずロジウムの挿入と続く水素化によりアルデヒドができ、さらに水素化されてアルコールになっているものと考えられる。この場合も用いるホスフィン配位子により結果が大きく異なり、dppe ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) が最も良い結果を与えた。非対称なシクロブタノンでは、より置換基の少ない α 位 C-C 結合で選択的に切断が起こる。エーテル、エステル、Ar-Cl 結合は反応条件下で安定である。これらのシクロブタノンの交換反応は、(i) 触媒反応であること、(ii) 基質となるシクロブタノン骨格がオレフィンとケテン誘導体の [2+2] 環化付加反応により容易に、しかも位置および立体選択的に合成できること、(iii) 得られる骨格が特殊なものではなく、天然物の合成ブロックにもなり得るような合成化学的有用性の高いものであることなどから、有機合成指向性の強い C-C 結合切断反応と言える。

本章で紹介した例は、炭素-炭素結合間への遷移金属の挿入が速度論的に十分実現可能な素過程であることを示している。反応をうまくデザインして、出発系から生成系にいたる熱力学的な driving force を与えることができれば、遷移金属触媒による炭素-炭素結合の切断反応が有機合成手法のレパートリーに多数加わるものと期待される。

なお本章では割愛させていただいたが、 β 炭素脱離による炭素-炭素結合の切断⁴¹⁾も、今後活発な研究の対象になるものと予想される。遷移金属によるシロキシシク

ロプロパンの開環については、本誌の総説⁴²⁾を参照されたい。また最近光藤らは、ルテニウム触媒による多重切断過程を含むと思われるノルボルナジエンの興味深い二量化反応を報告している⁴³⁾。

4. おわりに

以上 C-H 結合と C-C 結合の切断について最近の様子を有機合成化学的な立場から概観した。錯体レベルでの研究の進展が最近一層著しいが、それらの基礎的な研究が押し上げる形で、また一方では本稿で取り上げた合成化学的に“使える”触媒反応の実現例が encourage する形で、この分野の合成化学が次世紀に大きく進展することが望まれる。そしてその期待値は大とみたい。

なお、C-F 結合も均一系遷移金属触媒での切断が非常に困難であるが、これについては最近の原著論文を挙げておくので、その引用文献を参照されたい⁴⁴⁾。

(平成9年3月17日受理)

文 献

- 1) 辻 二郎, 有機合成を変えた遷移金属—その基本的理解と活用法—, 化学同人, 京都, 1991
- 2) 野崎 一, 大嶋幸一郎, 内本喜一郎, 桧山為次郎, ほしいものだけ作る化学, 野崎 一編, 裳華房, 東京, 1982
- 3) J.P. Kleiman, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1544 (1963)
- 4) R.H. Crabtree, Ed., *J. Organomet. Chem.*, **504** (1995)
- 5) B.A. Arndtsen, R.G. Bergman, T.A. Mobley, T.H. Peterson, *Acc. Chem. Res.*, **28**, 154 (1995)
- 6) A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai, H. Kanai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1967**, 357
- 7) (a) 守谷一郎, 藤原祐三, 化学の領域増刊, **98**, 185 (1970); (b) Y. Fujiwara, T. Jintoku, K. Takaki, *Chemtech*, **20**, 636 (1990)
- 8) (a) P. Hong, H. Yamazaki, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Chem. Lett.*, **1978**, 535; (b) P. Hong, B.R. Cho, H. Yamazaki, *Chem. Lett.*, **1980**, 507
- 9) 田中正人, 有合化, **46**, 832 (1988)
- 10) T. Kondo, Y. Tsuji, Y. Watanabe, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 6229 (1987)
- 11) R.H. Crabtree, *Chem. Rev.*, **85**, 245 (1985)
- 12) 村井真二, 有合化, **52**, 992 (1994)
- 13) S. Murai, F. Kakiuchi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatani, M. Sonoda, N. Chatani, *Nature*, **366**, 529 (1993)
- 14) F. Kakiuchi, Y. Yamamoto, N. Chatani, S. Murai, *Chem. Lett.*, **1995**, 681
- 15) F. Kakiuchi, Y. Tanaka, T. Sato, N. Chatani, S. Murai, *Chem. Lett.*, **1995**, 679
- 16) M. Sonoda, F. Kakiuchi, A. Kamatani, N. Chatani, S. Murai, *Chem. Lett.*, **1996**, 109
- 17) F. Kakiuchi, M. Yamauchi, N. Chatani, S. Murai, *Chem. Lett.*, **1996**, 111
- 18) N. Chatani, T. Fukuyama, F. Kakiuchi, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 493 (1996)
- 19) Y. Ie, N. Chatani, F. Kakiuchi, S. Murai, *J. Org. Chem.* in press
- 20) そのほかのピリジン誘導体の C-H 結合活性化:
(a) R.F. Jordan, D.F. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 778 (1989); (b) E.J. Moore, W.R. Pretzer, J.T. O'Connell, J. Harris, L. Labounty, L. Chou, S.S. Grimmer, *ibid.*, **114**, 5888 (1992)
- 21) A.S. Goldman, *Nature*, **366**, 514 (1993)
- 22) P.W.R. Harris, P.D. Woodgate, *J. Organomet. Chem.*, **506**, 339 (1996)
- 23) (a) H. Guo, W.P. Weber, *Polymer Bull.*, **32**, 525 (1994); (b) M.A. Tapsak, W.P. Weber, *ibid.*, **33**, 417 (1994); (c) H. Guo, M.A. Tapsak, W.P. Weber, *ibid.*, **34**, 49 (1995); (d) H. Guo, W.P. Weber, *ibid.*, **35**, 259 (1995); (e) H. Guo, M.A. Tapsak, W.P. Weber, *Macromolecules*, **28**, 4714 (1995); (f) G. Wang, H. Guo, W.P. Weber, *J. Organomet. Chem.*, **521**, 351 (1996)
- 24) B.M. Trost, K. Imi, I.W. Davies, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5371 (1995)
- 25) (a) Y.-G. Lim, Y.H. Kim, J.-B. Kang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2267; (b) Y.-G. Lim, J.-B. Kang, Y.H. Kim, *Chem. Commun.*, **1996**, 585; (c) *idem.*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1996**, 2201
- 26) N.A. Williams, Y. Uchimarui, M. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1129
- 27) R.H. Crabtree, E.M. Holt, M. Lavin, S.M. Morehouse, *Inorg. Chem.*, **24**, 1986 (1985)
- 28) J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton, R. G. Finke, “Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry”, University Science Books, Mill Valley, California, 1987
- 29) C.F.H. Tipper, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2045
- 30) A.D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 179 (1949)
- 31) R.A. Periana, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7346 (1986)
- 32) C. Perthuisot, W.D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3647 (1994)
- 33) (a) J.W. Suggs, S.D. Cox, *J. Organomet. Chem.*, **221**, 199 (1981); (b) J.W. Suggs, C.-H. Jun, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3054 (1984);

- (c) *idem, ibid.*, **108**, 4679 (1986)
- 34) (a) M. Gozin, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Nature*, **364**, 699 (1993); (b) M. Gozin, M. Aizenberg, S.-Y. Lios, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *ibid.*, **370**, 42 (1994); (c) S.-Y. Liou, M. Gozin, D. Milstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1965; (d) B. Rybtchinski, A. Vigalok, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 12406, (1996)
- 35) (a) F.W.C. Benfield, M.L.H. Gree, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 1325; (b) P. Eilbracht, *Chem. Ber.*, **109**, 1429, 3136 (1976); (c) R.H. Crabtree, R.P. Dion, D.J. Gibboni, D. V. McGrath, E.M. Holt, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7222 (1986)
- 36) (a) H. Suzuki, Y. Takaya, T. Takemori, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10779 (1994); (b) T. Takemori, H. Suzuki, T. Tanaka, *Organometallics*, **15**, 4346 (1996)
- 37) (a) R. Noyori, T. Odagi, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5780 (1970); (b) R. Noyori, Y. Kumagai, I. Umeda, H. Takaya, *ibid.*, **94**, 4018 (1972)
- 38) J.W. Suggs, C.-H. Jun, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 92
- 39) K. Kaneda, H. zuma, M. Wayaku, S. Teranishi, *Chem. Lett.*, **1974**, 215
- 40) (a) M. Murakami, H. Amii, Y. Ito, *Nature*, **370**, 540 (1994); (b) M. Murakami, H. Amii, K. Shigeto, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8285 (1996)
- 41) (a) T. Takahashi, T. Fujimori, T. Seki, M. Saburi, Y. Uchida, C.J. Rousset, E. Negishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 182; (b) K. McNeill, R.A. Andersen, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3625 (1995)
- 42) (a) 柳 日馨, 園田 昇, 有合化, **43**, 112 (1985); (b) 中村栄一, 有合化, **47**, 931 (1989)
- 43) T. Mitsudo, S.-W. Zhang, Y. Watanabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 435
- 44) (a) M. Aizenberg, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 8674 (1995); (b) J. Burdeniuc, R.H. Crabtree, *ibid.*, **118**, 2525 (1996)