総 合 論 文

ヨウ化サマリウムを用いたカルバニオンの発生とその反応

国 嶋 崇 隆*・谷 昇 平*

Generation and Reactions of Samarium Carbanions Mediated by Samarium Iodide

Munetaka KUNISHIMA* and Shohei TANI*

Reduction of aryl and vinyl radicals to the corresponding organosamarium species by SmI_2 can be attained by using benzene-HMPA as a solvent system. Thus, SmI_2 -mediated Barbier- and Grignard-type coupling reactions between ketones and aryl, vinyl, or alkynyl iodides proceed via organosamarium species in benzene-HMPA. Reductive dehalogenation of 1,1-dihaloalkenes by SmI_2 in benzene-HMPA generates alkylidenecarbenes, which undergo either 1,5-C-H insertion giving cyclopentenes or 1,2-shift giving alkynes. On the other hand, SmI_2 was found to be useful to effect 2,3-rearrangement under mild conditions. Metalated ethers undergoing Wittig rearrangement are regioselectively generated by either an intramolecular 1,5-hydrogen transfer of a vinyl radical, generated by a single electron transfer from SmI_2 to γ -haloallyl ethers, or a net two-electron reduction of diallyl acetals with the liberation of an allyloxy samarium by SmI_2 in acetonitrile. 2,3-Rearrangement of allylic sulfonium ylides can be effected by the reaction of allylic sulfides with samarium carbenoid, generated from CH_2I_2 and SmI_2 in THF.

Key words: Samarium iodide, Organosamariums, Barbier reaction, Grignard reaction, Alkylidenecarbenes, 2,3-Sigmatropic rearrangement, Reduction, Organohalides, Carbenoids, Sulfonium ylides

1. はじめに

ヨウ化サマリウム(SmI_2)が有機反応剤として利用されるようになって20年になるが、そのめざましい進歩の結果、現在では広く知られた有用な反応剤としてその地位を確立したように思われる。これまでに解明されてきた SmI_2 の持つ多様な反応性の全容については多くの優れた総説が出ているので、それらを一読するだけでもその魅力に存分に触れることができよう^{1,2)}。

SmI_2 によって引き起こされる反応を簡単にまとめるとスキーム1のようなになる。 SmI_2 は一電子還元剤であるためまず出発物質Aにこれが作用すると一電子移動が進行してラジカルBが発生する。これはラジカル停止反応によってCとなるか、もう一電子の還元を受けてア

ニオンDとなる。ケチルラジカルを経由するケトンのピナコールカップリング反応は前者の経路に分類される。いわゆる還元反応は $\text{B} \rightarrow \text{C}$ に相当する水素原子引き抜き反応か、Dのプロトン化のどちらかで説明される。一方、ラジカルBは分子間あるいは分子内のラジカル反応

Scheme 1

* 神戸学院大学薬学部薬学科薬化学教室

* Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kobe Gakuin University

を経て新たなラジカル中間体 E へと変換され、これが B と同様に F またはアニオン G を与える。SmI₂ によって誘起される多くのラジカル付加、環化反応はこれに属するであろう。さて、ここでアニオン D と G はサマリウム Grignard あるいは有機サマリウムと呼ばれるものである。SmI₂ による還元によってこの反応種が発生することは早くから予想はされていたものの、実際にその存在が証明されたのは意外に遅く 1990 年以降のことである³⁾。

アルキルサマリウムは炭素陰イオン種なのでカルボニル基への求核付加反応を起こす。たとえばスキーム 2 に示すようにハライド 1 とケトン 2 の SmI₂ による Grignard

Scheme 2

型の反応では、アルキルサマリウム中間体を経て化合物 3 が生成する^{3c)}。一方、4 を用いると分子内ラジカル付加反応が進行した後、同様の中間体が発生し、これを 2 に付加させることもできる^{3a, b)}。後者は上記のアニオン G を経る反応に相当する。このように異なるタイプの反応をひとつの系内で連続的に進行させることを可能にするのも SmI₂ の反応の特徴である。このような連続反応 (カスケード反応) は Molander らが精力的に行っており^{1g-i)}、連続的な Barbier 反応では 3 環性の化合物が構築できる (式 1)⁴⁾。4 から 3 はラジカル-アニオン、式 1 はアニオン-アニオン-カスケード反応である。基質をうまく設計すればさらに複雑な組み合わせも可能であり、

たとえば式 2 ではアニオン-ラジカル-アニオンのカスケード反応によって全く異なる化合物へ一挙に変換できる⁵⁾。

このように SmI₂ の化学における新たな展開として、有機サマリウムの活用が重要なテーマになってきた背景には、HMPA の添加効果の発見がある⁶⁾。これによって SmI₂ の還元速度が劇的に加速され、とりわけ有機ヨウ化物や臭化物はいずれも室温数分から数十分で還元でき、不安定な有機サマリウムをその分解を伴うことなく生成させることが可能となった。この温和、迅速、簡便さが有機マグネシウムと比べて有機サマリウムの実用上の大きな利点であろう。しかしながら、実際にこれまでに利用されてきたアルキルサマリウムは 1 級または 2 級の化合物に終始しており、その他の有機サマリウムを活用した例はほとんどない。また、求核反応以外の反応への利用やルイス酸性のサマリウムカチオンの特性に起因する有機サマリウムならではの反応など、開拓、究明する余地がまだまだたくさんあるように思われる。本稿では筆者らがこれらの課題に焦点をあてて展開してきた研究成果について概説する。

2. 活性ラジカルを経由するサマリウム Grignard 反応

上述したように SmI₂ によるハロゲン化アルキルの Grignard あるいは Barbier 反応は良好な収率で容易に進行するが、ハロゲン化アリールを用いた同様の反応は全く進行しない^{6, 7)}。これはアリールやビニルラジカルはその反応性があまりにも高いために、二電子目の還元によって有機サマリウムに変換されるよりも速く溶媒の THF から水素原子を引き抜いてしまうためである^{6, 8)}。筆者らは活性なラジカルによる水素原子引き抜き反応を抑えるために、溶媒にベンゼンを用いることを計画した。SmI₂ は空気酸化を受けやすいので通常は溶液として調製し単離せずにそのまま使用することから、これを調製可能な溶媒がすなわち使用可能な溶媒となる。残念ながらベンゼン単独の溶媒中では合成不可能であったが、5-10% の HMPA をはじめてから添加することによりベンゼン-HMPA 溶液の調製に成功した (式 3)⁹⁾。

2.1. ハロゲン化アリールを用いた反応

式 4 に示すように、SmI₂ (6 eq) のベンゼン-HMPA (9 : 1) 溶液を用いてベンジルブチルケトン 5 (1 eq) とヨ

ウ化ビフェニル 6 (3 eq) との反応を行った。5 と 6 を同時に反応させる Barbier 型の手法を用いたところ、室温 10 分でビフェニル基の付加した 7 が 60% で生成した¹⁰⁾。3 当量と過剰のアリールヨードを使用しているため反応の変換効率は良いとは言えないが、THF 中では全く進行しないことを考えると大きな進歩である。

Barbier Method: 6 (3eq), SmI₂ (6eq), y. 60%
Grignard Method: 6 (1.2eq), SmI₂ (2.4eq), y. 31%

ハロゲン化アルキルを用いた分子間の Barbier 反応は現在ではアルキルサマリウムの発生を伴っているとされており¹¹⁾、これと同様に今のところ本法もアリールサマリウム中間体を経て進行していると考えている。すなわち、6 を SmI₂ と 10 分間反応させ、SmI₂ の紫色が消失した後、5 を加えたところ 7 が 31% で生成した (Grignard 型手法)。Barbier 反応の時と比べて収率が低下しているが、ここでは 5 に対して 1.2 当量の 6 を使用しているので、実質的には大きな違いはないものと考えている。一方、6 を 3 当量の SmI₂ と室温下 10 分間反応後、重水 (D₂O) でクエンチしたところビフェニルが収率 82%、重水素化率 52% で生成した。この結果は用いたヨウ化ビフェニルの約 40% がビフェニルサマリウムに変換されたことを示しており、式 4 の反応収率を説明するには理論上十分な量である。約 60% の 6 が有効に利用されなかったことはアリールサマリウムがアルキルサマリウムと比較してかなり不安定であることを示している。

2.2. ヨウ化ビニルを用いた反応

ベンゼン-HMPA 系を用いればハロゲン化ビニルについても同様に反応が進行する¹³⁾。ヨウ化ビニル 8 およびケトン 5 の混合物を SmI₂ と 10% の HMPA を含むベンゼン中で反応させたところビニル基の付加した 9 が 79% の収率で生成した (式 5)。この反応を Grignard 型の方法で行っても同じ化合物が生成することから、本法でもビニルサマリウムが中間体として発生している。興味深いことに Grignard 反応の収率は HMPA 濃度に強

Barbier Method: y. 79% (10% HMPA); y. 72% (5% HMPA)
Grignard Method: y. 77% (10% HMPA); y. 12% (5% HMPA)

く依存し、10% の HMPA を用いた場合は 77% の収率で進行するのに対して、HMPA 濃度を 5% に下げると 12% に低下する。Barbier 型の手法では 5% の HMPA でも 72% の収率で 9 が得られることからビニルサマリウムの発生量や求核性ではなく、安定性が HMPA 濃度によって変化するものと考えられる。

2.3. ヨウ化アルキニルを用いた反応

筆者らはさらにヨウ化アルキニルを用いた Barbier ならびに Grignard 反応がベンゼン-HMPA 中で進行することを明らかにした¹⁴⁾。式 6 に示すようにヨードアルキン 10 と脂肪族ケトン 11 との反応はいずれの手順によっても同程度の収率でプロパルギルアルコール 12 を与えた。上述のアリールやビニルサマリウムの場合と比較して、本法では 1 当量のヨウ化アルキニルを用いるだけで良好な収率が得られることから、アルキニルサマリウムはかなり安定であると推定できる。

研究開始当初の予想に反して本法は THF を溶媒に用いてもベンゼン中の時と比べて全く遜色なく進行する (式 6)。ケトンを加える前に少量の乾燥空気を導入して残存する SmI₂ を分解しているため、反応はアルキニルアニオンの求核付加によって進行していると結論できる。

Barbier Method: benzene-HMPA, y. 78% (4eq SmI₂)
Grignard Method: benzene-HMPA, y. 70%
Grignard Method: THF-HMPA, y. 61%

他のハロゲン化物の還元と同様にアルキニルサマリウムはアルキニルラジカルを経由して発生していると考えるのが最も合理的であろう。ベンゼン中ではこのラジカルが水素原子引き抜き等の副反応を起こす前にアニオンへと還元されたものと考えられるが、THF 中ではこの活性なラジカルが THF と反応することなく二電子目の還元を受けることは考え難く、同様の連続的な二電子移動を考えるには問題がある。より合理的な機構をスキーム 3, path a に示した。すなわちアルキニルラジカルと THF の反応によってアルキンとテトラヒドロフリルラジカル (THF•) が発生し、後者は引き続き SmI₂ によってテトラヒドロフリルサマリウムへと還元される。これがアルキンからプロトンを引き抜けばアルキニルサマリウムが発生する。THF• は THF 中ヨードベンゼンを SmI₂ で還元すれば path b によって高収率で発生することを利用して⁷⁾、式 7 に示すように末端アルキンである

Scheme 3

1-デシンの存在下ヨードベンゼンを THF 中 SmI_2 と反応させ、11を加えたところ12が主生成物として単離された。この結果は、アルキルサマリウムが発生において $\text{THF} \cdot$ の関与を強く示唆する結果である。

3. アルキリデンカルベンの発生

アルキリデンカルベン 13 は不安定な反応種であるためその発生にはしばしば高温、強塩基性といった過酷な条件が用いられる¹⁵⁾。筆者らは1,1-ジハロアルケン 14 を SmI_2 で還元し、ビニルラジカルを経て α -ハロビニルサマリウムが発生すれば、塩基を使用しない温和な発生法になると期待した。そこで、14a と SmI_2 との反応をベンゼン-HMPA 溶液を用いて行ったところ室温 10 分でアルキン 15a が 67% で生成した(スキーム 4)⁹⁾。カルベン中心の隣の炭素に水素、アリール基、ハロゲン、イオウ置換基などの官能基が存在する場合はそれらの1,2-転位によってアルキンが生成することから^{15c, 16)}、15a はフェニル基の、15b は水素の1,2-転位を経てそれぞれ得

Scheme 4

られたものと考えられる。14a の反応を THF-HMPA 中で行うと 15a の収率は 27% まで低下し、代わって還元脱ハロゲン化物 16 および 17 が 45% の収率で得られ、本法でも溶媒効果をはっきりと現れた。

一方、カルベン 13 が上記のような転位能の高い置換基を持たず適当な長さのアルキル基を持つ場合には分子内の1,5-C-H挿入反応が進行することが知られている。実際に本法においても、多様な5員環化合物 18 が一挙に得られた(式 8)¹⁷⁾。ここでは二ヨウ化物についても検討を行ったところ、全体として二臭化物より良い収率を与えた。

以上の反応をまとめるとスキーム 5 のようになる。ベンゼン中において反応がうまく進行したのは中間体の α -ハロビニルラジカル 19 による溶媒分子からの水素原子引き抜き反応を低下させたことが主な理由であると考

Scheme 5

えられる。しかしながら、 SmI_2 によるビニルラジカルのビニルサマリウムへの還元反応は一般に全く進行しないことと比較して⁸⁾、THF中でも低収率ながら α -ハロビニルサマリウム **20** が発生したことから、**19** から **20** への2つ目の電子移動をビニル位に残っているもう1つのハロゲンが促進していることも考えられる。

これまでは1,1-ジハロアルケンからアルキリデンカルベンを発生させるには有機リチウムなどによる金属-ハロゲン交換反応という強塩基性の条件が必要であったが^{15a,18)}、本法の開発により1,1-ジハロアルケンのアルキリデンカルベン前駆体としての有用性がいっそう高まるものと考えられる。

4. 2,3-シグマトロピー転位

2,3-シグマトロピー転位反応は多くの場合カルバニオンかイリドのアニオンを発生させることにより開始される¹⁹⁾。筆者らは SmI_2 を活用することによってこれらのアニオンを温和な条件下に発生させることに成功し、Wittig 転位反応やスルホニウムイリドの転位反応を開発した。

4.1. 水素ラジカル転位を経た位置選択的アニオン発生を伴う Wittig 転位反応

筆者らはアリル基の γ 位にハロゲンを導入した化合物 **21a** を SmI_2 とベンゼン-HMPA 中で反応させることにより Wittig 転位の進行したホモアリルアルコール **22** が81%で生成することを見いだした(表1, Run 1)²⁰⁾。反応はハロゲン化ビニルの立体化学に関わらず進行するので基質の合成の際に異性体の作り分けや分離の手間を必要としない。本法はラジカル-アニオン-カスケード反応の1例でもありスキーム6に示すような機構で進行している。すなわち SmI_2 による一電子還元によって発生

したビニルラジカル **26** が分子内1,5-水素原子転位によりアリロキシカルボラジカル **27** を与える。**27** はさらにもう一分子の SmI_2 によって還元されて対応するアニオン **28** となり、続いて2,3-転位を起こす。

リチウムを対カチオンとする2,3-Wittig 転位反応では1,2-転位の競合を避けるため、一般に反応は -78°C のような低温で行われる²¹⁾。本法ではヨウ化ビニルの場合には室温で、臭化ビニルの場合には還流温度で行っているにも拘わらず1,2-転位体の生成は全く観察されなかった。これはリチウムイオンと比較してサマリウムイオンの有する特徴であると考えている。上に述べてきた反応と違って **21a** の反応は THF 中でも60%の収率で進行するが、これはビニルラジカルの分子内反応が THF から水素原子を引き抜く分子間反応より速く進行するためである。

Scheme 6

非対称ジアリルエーテルでは、塩基による脱プロトン化の位置はアリル基上の置換基に強く依存するため、位置選択的に一方のアリル基上のみカルバニオンを発生させることは必ずしも容易ではない。中井らの見いだした一般則によればアリル基の α または γ 位にアルキル基が存在するとそちら側でのリチオ化は進行しない²²⁾。また、両方のアリル基がいずれもそのような置換基を持つ場合、あるいは持たない場合には選択性がほとんどなくなる。筆者らの見いだした反応を用いればこれらの置換基に関係なく位置選択的なカルバニオンの発生が可能となる。すなわち表1に示すように **21b** からは、塩基では脱プロトン化できない γ 置換基を持つアリル基側(α' 側)に選択的にアニオンを発生させ、その転位体を得ることができる。また、**24** と **25** は脱プロトン化法によって同じエーテルから生成し得る化合物であり、これらを

Table 1 2,3-Wittig rearrangement of γ -haloallylic ethers mediated by SmI_2 .

Run ^a	γ -Haloallylic Ether	Product	Yield (%)
1			81
2 ^b	21a : <i>E/Z</i> = 46 : 54	22	60
3			64
	21b : <i>E/Z</i> = 68 : 32	23	
4			81
5 ^c	21d : <i>X</i> = H, <i>Y</i> = Br; <i>E/Z</i> = 0 : 100		86
	21c : <i>X</i> = I, <i>Y</i> = H; <i>E/Z</i> = 64 : 36	24 : <i>R</i> ¹ = OH, <i>R</i> ² = H	
		25 : <i>R</i> ¹ = H, <i>R</i> ² = OH	

^a Rt, 10 min in benzene-HMPA. ^b Conducted in THF-HMPA. ^c Reflux, 30 min.

完全に作り分けすることもできる。

ベンジルクロチルエーテル誘導体 **21e** を用いた反応では *E,Z* いずれの基質からも全く同じジアステレオ選択性で生成物が得られた(式9)。残念ながら比率は良くないが、これは反応機構を支持する重要な結果である。ビニルラジカル **26** の *E-Z* 間の速い異性化によって **21** と **26** との立体化学的相関が失われる(スキーム6)。1,5-転位は SOMO 軌道がベンジル位の水素原子の方を向くことができる *E-26* においてのみ進行するため、結局 Wittig 転位を起こす **28** の二重結合の立体化学はすべて *E* になる。ベンジルクロチルエーテルでの立体化学に関する報告によれば、*Z* 体からはエリトロ体が高い選択性で得られるが、*E* 体からのトレオ選択性は低く溶媒の種類によっては選択性が逆転することさえある²³⁾。観察された低いエリトロ選択性はまさに *E* 体での転位を意味している。

水素原子の 1,5-転位反応はアリル基 γ 位のビニルラジカルではなくとも、分子内の別の位置に発生させたラジカルを足がかりとして起こすことができる(スキーム7)²⁴⁾。すなわち、アリル基の α 位に *o*-ヨードフェニル基を導入すれば、この位置に発生するアリールラジカルから 1,5-転位を経由して発生したアニオンの Wittig 転位が進行する。この反応では 2,3-転位生成物 **30** に加えて、1,2-転位生成物 **31** がかなりの割合で副生したことが上述の反応との大きな相違点である。1,2-転位はラジカル機構で進行するため、フェニル基によるアリルラジカルのいっそうの安定化が C-O 結合の均等開裂を促進していると考えられる。

Scheme 7

4.2. ジアリルアセタールの還元的脱アルコキシ化により開始される Wittig 転位反応

上述の 1,5-転位を経由する間接的な方法に対して、アリロキシ基の α 位に導入した官能基を SmI_2 によって還元できればより直接的な位置選択的メタレーションの方法となる。筆者らは、最も合成が容易なジアリルアセタールに着目して検討を行った。アセタールは SmI_2 では還元できないものと考えられていたが、最近 Curran らは酸や水を添加することによってジメチルアセタールの還元が進行することを報告している²⁵⁾。筆者らは全く独自にジアリルアセタール **32** を SmI_2 のアセトニトリル溶液中で加熱するだけで添加物を加えることなく還元反応が進行し目的の 2,3-転位体 **33** が生成することを見いだした(スキーム8)²⁶⁾。非対称なジアリルエーテルの形式的な位置選択的メタレーションはこの方法でも達成可能であり、**38** は脱プロトン化では発生不可能なアリロキシアニオン中間体 **37** を経由した Wittig 転位生成物である(式10)。

Scheme 8

この反応は溶媒の種類や組成によって強く影響される。すなわちスキーム8に示すように、 SmI_2 の還元力を高める HMPA の添加は反応を加速するどころか逆に完全に抑制し、THF 単独中やベンゼン-HMPA 中ではほとんど進行しない。反応はルイス酸性を持つサマリウムイオンのアセタール性酸素への配位によって開始される

と考えられる。配位によって活性化されたアセタール 34 は SmI_2 による還元を受けるとともに、アルコキシ基の放出を伴ってアリロキシアニオン 35 となる。HMPA の添加によって抑制されたことから SmI_2 の還元力の増加はこの過程において重要ではないことが分かる。むしろ高いルイス塩基性(ドナー性)を持つ HMPA の配位によってサマリウムイオンのルイス酸性が低下し、その結果アセタールの活性化が十分に行われないと考えられる。以上の考察に基づいて種々のルイス酸について添加効果を検討したところ、塩化アルミニウムを加えた場合に室温 10 分で進行することが明らかとなった。

4.3. サマリウムカルベノイドを活用したスルホニウムイリドの 2,3-転位

アリルスルホニウムイリドの最も一般的な発生法はスルホニウム塩のメタレーションであるが、スルホニウム塩は SmI_2 によって容易に還元されることから、上述の 1,5-転位による方法は利用できない。一方、スルフィドへのカルベノイド付加によってイリドを直接発生させることは良く知られた方法であり²⁷⁾、この方法ならサマリウムカルベノイドがうまく機能するものと期待された。その結果、筆者らはプレニルスルフィド 39 とジヨードメタン(CH_2I_2)とを SmI_2 中で反応させると炭素鎖のひとつ延長したホモアリルスルフィド 40 が生成することを見いだした(式 11)²⁸⁾。別の基質においてアリル基の完全な転位が見られたことから反応はスルホニウムイリド 41 の 2,3-転位によって進行していると考えられる。不安定なカルベノイドの発生を伴うため、 CH_2I_2 と SmI_2 の使用量の増加に伴って収率が改善され、それぞれ 3 および 6 当量を用いることにより 97% で進行した。 CH_2I_2 の他にジブロモメタン(y. 86%)や 1,1-ジブロモエタン(y. 72%)も使用できるが、ジヨードブタンではその分解のみが進行する。

単純なメチレンの付加によって開始されるスルホニウムイリドの 2,3-転位は Cohen らが亜鉛カルベノイドを用いた方法を報告しているだけで²⁹⁾、彼らの反応と比べて、本法は室温、短時間に反応が終了する。さらに、Cohen らの方法では、過剰に発生させたカルベノイドに

よって生成物由来のイリドを経てスルホニウム塩が副生するため収率低下を招いている。本法でも過剰のカルベノイドを発生させているが、興味深いことにスルホニウム塩の生成もそれに伴う収率の低下も見られない。おそらくスルフィドへのカルベノイドの付加過程は可逆的でその平衡は始原系に大きく傾いており、カルベノイドは自身あるいはイリドのメチルアニオンと反応して分解するものと考えられる(スキーム 9)。通常のスルホニウムイリドと比べて本法で発生するイリドが不安定なことから、イリドの段階でも依然としてサマリウムイオンとの間に強い相互作用があり、その反応性に大きな影響を与えているものと考えられる。

Scheme 9

5. おわりに

筆者らは SmI_2 のベンゼン-HMPA 溶液を用いることにより、ヨウ化アリール、ビニル、およびアルキニルから対応する有機サマリウム化合物が発生してケトンへの付加を起こすことを明らかにすることができた。実用性の観点から収率など改良すべき点が多いが、有機サマリウム化合物の新たなラインナップを提供することができたことは前述の欠点を埋める大きな進歩であると考えている。一方、有機サマリウム中間体を求核反応だけでなくアルキリデンカルベンの発生や 2,3-シグマトロピー転位へと利用する方法を開発した点も有機サマリウムの有用性の向上に貢献する成果である。以上の研究は同時に、活性中間体によって引き起こされる副反応の抑制やサマリウムイオンのルイス酸性を引き出すなど、 SmI_2 の反応であまり行われていなかった溶媒効果の重要性を示す好例でもある。

初めに述べたように SmI_2 の化学は飛躍的な進歩を遂げてきた。数年前までは欠点として指摘されていた化学量論反応の問題も現在では触媒の利用を可能にする手法が開発され³⁰⁾、もはや重要な問題ではなくなってきた。これに伴いキラル配位子を利用した不斉合成の研究もいっそう活発化するだろう。有機サマリウムの不安定さの理由もこれを安定化する方法もまだ明らかになっていないが³¹⁾、近い将来この問題が解決され、有機サマリウ

ムが Grignard 反応剤を凌ぐ有用な反応剤、反応中間体となることは十分に期待できる。

本研究は筆者らの研究室の学生諸氏の努力の賜でありここに感謝申し上げる。また、本研究の一部は文部省科学研究費の援助によって行われたものでありここに感謝の意を表する。

(平成 10 年 10 月 7 日受理)

文 献

- 1) SmI_2 に関する総説: (a) H.B. Kagan, J.L. Namy, *Tetrahedron*, **42**, 6573 (1986); (b) H.B. Kagan, *New J. Chem.*, **14**, 453 (1990); (c) J.A. Soderquist, *Aldrichimica Acta*, **24**, 15 (1991); (d) G.A. Molander, "Comprehensive Organic Synthesis", Vol. 1, eds. by B.M. Trost, I. Fleming, Pergamon, Oxford, 1991, p.251; (e) G. A. Molander, *Chem. Rev.*, **92**, 29 (1992); (f) *idem*, *Org. React.*, **46**, 211 (1994); (g) G.A. Molander, C.R. Harris, *Chem. Rev.*, **96**, 307 (1996); (h) T. Skrydstrup, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 345 (1997); (i) G.A. Molander, C.R. Harris, *Tetrahedron*, **54**, 3321 (1998)
- 2) (a) 今本恒夫, 有合化, **46**, 540 (1988); (b) 稲永純二, 有合化, **47**, 200 (1988); (c) 稲永純二, 有合化, **48**, 1024 (1990); (d) 蒲地保子, 工藤忠宏, 有合化, **52**, 258 (1994)
- 3) (a) D.P. Curran, T.L. Fevig, M.J. Tottleben, *Synlett*, **1990**, 773; (b) G.A. Molander, L.S. Harring, *J. Org. Chem.*, **55**, 6171 (1990); (c) D. P. Curran, M.J. Tottleben, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6050 (1992); (d) D.P. Curran, T.L. Fevig, C.P. Jasperse, M.J. Tottleben, *Synlett*, **1992**, 943
- 4) G.A. Molander, C.R. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3705 (1995)
- 5) G.A. Molander, C.R. Harris, *J. Org. Chem.*, **63**, 4374 (1998)
- 6) J. Inanaga, M. Ishikawa, M. Yamaguchi, *Chem. Lett.*, **1987**, 1485
- 7) M. Matsukawa, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 5877 (1987)
- 8) T.L. Fevig, R.L. Elliott, D.P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5064 (1988)
- 9) M. Kunishima, K. Hioki, T. Ohara, S. Tani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 219
- 10) M. Kunishima, K. Hioki, K. Kono, T. Sakuma, S. Tani, *Chem. Pharm. Bull.*, **42**, 2190 (1994)
- 11) 分子間 Barbier 反応の機構については Curran らの緻密な研究によって有機サマリウムの求核付加であることが示された^{3c,d)}。一方、分子内 Barbier 反応の機構についてはまだ結論が出ていない¹²⁾。
- 12) D.P. Curran, X. Gu, W. Zhang, P. Dowd, *Tetrahedron*, **53**, 9023 (1997)
- 13) 国嶋崇隆, 吉村和真, 日置和人, 谷昇平, 未発表
- 14) M. Kunishima, S. Tanaka, K. Kono, K. Hioki, S. Tani, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 3707 (1995)
- 15) アルキリデンカルベンに関する総説: (a) G. Köblich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **6**, 41 (1967); (b) P.J. Stang, *Chem. Rev.*, **78**, 383 (1978); (c) W. Kirmse, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1164 (1997)
- 16) (a) M. Ochiai, M. Kunishima, S. Tani, Y. Nagao, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3135 (1991); (b) M. Ochiai, K. Uemura, Y. Masaki, *ibid.*, **115**, 2528 (1993)
- 17) M. Kunishima, K. Hioki, S. Tani, A. Kato, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 7253 (1994)
- 18) M.S. Baird, A.G.W. Baxter, A. Hoorfar, I. Jefferies, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1991**, 2575
- 19) 2,3-転位に関する総説: (a) R. Brückner, "Comprehensive Organic Synthesis", Vol. 6, eds. by B.M. Trost, I. Fleming, Pergamon, Oxford, 1991, p.873; (b) J.A. Marshall, "Comprehensive Organic Synthesis", Vol. 3, eds. by B.M. Trost, I. Fleming, Pergamon, Oxford, 1991, p.975; (c) K. Mikami, T. Nakai, *Synthesis*, **1991**, 594; (d) T. Nakai, K. Mikami, *Org. React.*, **46**, 105 (1994); (e) 友岡克彦, 五十嵐達也, 小峰伸之, 中井武, 有合化, **53**, 480 (1995)
- 20) M. Kunishima, K. Hioki, K. Kono, A. Kato, S. Tani, *J. Org. Chem.*, **62**, 7542 (1997)
- 21) (a) V. Rautenstrauch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 4; (b) J.E. Baldwin, J. DeBernardis, J.E. Patrick, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 353
- 22) T. Nakai, K. Mikami, S. Taya, Y. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6492 (1981)
- 23) K. Mikami, Y. Kimura, N. Kishi, T. Nakai, *J. Org. Chem.*, **48**, 279 (1983)
- 24) 国嶋崇隆, 日置和人, 谷昇平, 日本薬学会第 118 年会講演要旨集, 京都, 1998, 31XF15-5
- 25) A. Studer, D.P. Curran, *Synlett*, **1996**, 255
- 26) (a) 国嶋崇隆, 河野一裕, 日置和人, 谷昇平, 第 20 回反応と合成の進歩シンポジウム講演要旨集, 静岡, 1994, 1P-06; (b) K. Hioki, K. Kono, S. Tani, M. Kunishima, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 5229 (1998)
- 27) B.M. Trost, L.S. Melvin, Jr., "Sulfur Ylides", Academic Press, New York, 1975
- 28) M. Kunishima, D. Nakata, C. Goto, K. Hioki, S. Tani, *Synlett*, 投稿中
- 29) Z. Kosarych, T. Cohen, *Tetrahedron Lett.*, **23**,

- 3019 (1982)
- 30) (a) R. Nomura, T. Matsuno, T. Endo, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11666 (1996); (b) E.J. Corey, G.Z. Zheng, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 2045 (1997)
- 31) 最近では溶媒に THP を用いることによってアリル, ベンジル, アシルサマリウム類が安定に発生することが見いだされた。また, 還元剤として

SmCp₂ や Sm(OTf)₂ を用いてもアルキルサマリウムの安定性が改善され, SmI₂ では発生しなかった有機サマリウムが得られることも報告されている。B. Hamann-Gaudinet, J.L. Namy, H.B. Kagan, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 6585 (1997); S. Fukuzawa, K. Mutoh, T. Tsuchimoto, T. Hiyama, *J. Org. Chem.*, **61**, 5400 (1996)

第 57 巻第 3 号予定

巻 頭 言

大学院重点化・教育体系・研究環境……………北原 武

総説および総合論文

ルイス塩基によるアルキン-ジコバルトヘキサカルボニル錯体の活性化—Pauson-Khand 反応の新展開……………杉原多公通ら

gem-ジハロシクロプロパンの特徴を生かした反応と合成：カチオンのベンズアヌレーション……………田辺 陽ら

カンプトテシン系アルカロイドの化学……………高山 廣光ら

3 本鎖形成オリゴヌクレオチドを利用した遺伝子制御と DNA ベンド……………秋山 泰身

理論計算による有機溶液反応過程の解析……………山高 博

ラウンジ

酵素反応を利用した強誘電性液晶材料の開発……………南井 正好

十 字 路

Pauson-Khand 反応……………杉原多公通

ベンズアヌレーション反応……………田辺 陽

3 本鎖形成オリゴヌクレオチド……………秋山 泰身

Lennard-Jones 型の二体ポテンシャル関数……………山高 博

新しい合成ほか