不飽和チタナサイクルの形成を 鍵とする新しい有機合成

武田 猛*
坪内 彰

Organic Synthesis via Formation of Unsaturated Titanacycles

Takeshi Takeda* and Akira Tsubouchi

New synthetic reactions which involve the formation of unsaturated titanacycles are described. The reaction of carbene complexes of titanium, generated from thioacetals or *gem*-dichlorides, with alkynes produced titanacyclobutenes. Hydrolysis or β -hydride elimination of these titanacycles gave a variety of alkenes and dienes. When alkynyl sulfones were employed, β -elimination of the initially formed 3-sulfonyltitanacyclobutenes produced allenyltitanium species which gave homopropargylic alcohols on treatment with carbonyl compounds. Titanacyclobutenes with different substitution patterns were also produced by the reductive titination of γ -chloroallylic sulfides with titanocene-triethylphosphite complex. The formation of titanacyclopentenes by the reaction of alkenes bearing a leaving group such as vinyl pivalate and (*Z*)-alkenyl sulfones, alkynes, and the titanocene(II) reagent, and the subsequent β -elimination constitute useful methods for the vinylation and *E*-selective alkenylation of alkynes. Carbonyl compounds were also transformed into allylic alcohols when treated with the same reagent system. The alkenylation of alkynyl sulfones and subsequent reductive titination of the resulting α -sulfonyldienyltitanium species generated titanium-alkenylalkenylidene complexes which reacted with carbonyl compounds to produce various alkenylallenes with complete stereoselectivity.

Key words: titanocene(II), titanacyclobutenes, titanacyclopentenes, allenyltitanocenes, titanium-carbene complexes, alkenes, dienes, homopropargylic alcohols, allylic alcohols, alkenylallenes

はじめに

前周期遷移金属であるチタンの化合物はカルボニル基のような極性多重結合ばかりでなく、非極性の炭素-炭素多重結合に対しても高い反応性を示す。この特性を利用することにより、不飽和化合物の新しい反応を開発することができるものと考え、チタノセン(II)による還元過程を利用する反応について研究を進めている。低原子価のチタン化合物であるチタノセン(II)を、従来法である β -水素を持つアルキルリチウムによる還元で調製するとアルキルリチウムに由来するアルケンが副生する。従って、不飽和化合物が関与する反応に利用すると、このアルケンに起因する副反応が深刻な問題となる。我々はこの問題を解決するために、二塩化チタノセンの金属マグネシウムによる還元を利用するチタノセン(II)-亜リン酸トリエチル錯体 1 の調製法を開発した。そして、1 を活用するチタン-カルベン錯体の生成とその反応に

ついて研究を行ってきた¹⁾。本稿では最近開発したチタン原子を含む環状の化合物であるチタナシクロブテン・チタナシクロペンテンを経由する合成反応について述べる。

1. チタナシクロブテンの生成を経由する有機合成

1.1 チタン-カルベン錯体とアルキンの反応によるチタナシクロブテンの生成

チタナシクロブテンはチタン-カルベン錯体とアルキンとの反応の中間体であり、Tebbe 試薬やジメチルチタノセンから調製されるチタン-メチリデン錯体($\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$)と、アルキンの反応による 2,3-二置換チタナシクロブテンの生成²⁾とその反応^{2,3)}については Tebbe, Grubbs, Doxsee, Petasis らにより多くの研究が行われている。しかし、チタン-アルキリデン錯体($\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CR}^1\text{R}^2$)の合成が必ずしも容易でないことから、多様な置換様式を持つチタナサイクルの構造と反応性に関する知見は限られていた⁴⁾。一方、我々はチオアセタール 2 などの有機硫黄化合物や *gem*-ジハロゲン化物 3 などの有機ハロゲン化合物と二価チタノセン 1 の反応により、様々なチタン-アルキリデン錯体 4 が生成することを発

* 東京農工大学大学院応用化学専攻
(184-8588 小金井市中町 2-24-16)

* Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology
(Naka-cho, Koganei-shi, Tokyo 184-8588)

Scheme 1

見した¹⁾。このようにして生成するチタン-カルベン錯体とアルキンの反応によりチタナシクロブテン 5 が生成した(スキーム 1)。

アルキリデン錯体 4 と内部アルキンから生成した 2,3,4 位にアルキル基が置換した三置換チタナシクロブテン 6 は熱的に不安定であり、容易に β ヒドリド脱離が進行して共役ジエン 7 を立体選択的に与えた(スキーム 2)⁵⁾。同様の反応はシクロブチリデン錯体 8⁶⁾とアルキンから生成するチタナシクロブテン 9 の場合にも進行し、アルケニルシクロブテン 10 が得られた(スキーム 3)⁷⁾。アルケニルシクロブテンは Diels-Alder 反応によりベンゾシクロブテンをはじめ様々な多環性化合物を与える有用な合成中間体であるが、その合成法は限られている。従って、入手容易なシクロブタノンチオアセタールとアルキンを用いるこの反応は、適用範囲の広い有用な合成法となることが期待される。

Scheme 2

Scheme 3

1,1-ジクロロシクロプロパンとチタノセン(II)1の反応により調製されるシクロプロピリデン錯体 11⁸⁾とアルキンの反応では、シクロプロパン環がスピロ結合したチタナシクロブテン 12 が生成した。シクロブタン環がスピロ結合したチタナシクロブテン 9 とは異なり、12 は熱的に安定であり、加水分解によりアルケニルシクロブ

Scheme 4

ロパン 13 を与えた(スキーム 4)⁹⁾。

このようなチタナシクロブテンの中でも、ビスクロ[4.1.0]ヘプタン構造を持つ化合物 14 は酸素や水に対しても比較的安定であり、容易に単離することができた(スキーム 5)。図 1 に示したチタナシクロブテン 14a の X 線結晶構造解析により得られた分子構造から、最も反応性が高いと考えられるアリル位の炭素(C1)とチタン原子の結合がシクロヘキサン環により覆われ、酸素や水との反応が抑制されていることが推測される。

Scheme 5

Fig. 1 ORTEP drawing of the titanacyclobutene 14a.

1,1-ジクロロ-1-アルケン 15 から生成するチタン-アルケニリデン錯体 16 とアルキンの反応で得られるチタナシクロブテン 17 も熱的に安定であり、その加水分解により共役ジエン 18 が得られた(スキーム 6)¹⁰⁾。

シリルアセチレン 19 の反応は、興味深い位置選択性の温度依存性を示した。反応を室温で行うと 2 つの位置異性体の混合物が得られたのに対して、THF 加熱還流

Scheme 6

下の反応では、シリル基が末端に置換したジエンが選択的に生成した。一方、フェニルアセチレン誘導体 20 との反応では、フェニル基が末端に置換したジエンが主生成物となるものの、シリルアセチレンの反応で見られるような位置選択性の温度依存性は認められなかった(スキーム 7)。これらの結果は、前者の反応ではアルキリデンチタナシクロブテンの生成が平衡過程であることを示している。

Scheme 7

1.2 チオアセタール、アルキニルスルホン、カルボニル化合物の三成分連結反応¹¹⁾

前述のように、4 位にアルキル基が置換した場合には、チタナシクロブテンからの β -ヒドリド脱離が進行する。従って、カルベン錯体と適当な脱離基を持つアルキンの反応により、生成するチタナシクロブテンを経由する新しい合成反応のデザインが可能になる。チオアセタール 2 から調製したアルキリデン錯体 4 にアルキニルスルホン 21 を作用させると、3 位にスルホニル基が置換したチタナシクロブテン 22 の形成とその β 脱離により、アレニルチタン化合物 23 が生成した。これらの有機チタン化合物はアルデヒド・ケトンと反応してホモプロパルジールアルコール 24 を与えた(スキーム 8)。

この反応は極めて興味深いジアステレオ選択性を示した。通常アリルあるいはアレニル金属化合物のカルボニル化合物への付加では、ケトンに比べてアルデヒドを用いた場合に高いジアステレオ選択性を示すのが一般的である。一方、アレニルチタノセン 23 の反応では、アルデヒドを用いた場合には選択性がほとんど見られないのに対して、ケトンの場合には立体選択性が発現し、特に

Scheme 8

Scheme 9

α, β -不飽和ケトン、フェニルケトンを用いた場合に高ジアステレオ選択的にホモプロパルジールアルコール 24 が得られた(スキーム 9)。

このように、チタンカルベン錯体と内部アルキンの反応で生成する様々な多置換チタナシクロブテンは、構造により安定性は異なるものの、様々な有機合成に利用できることが明らかとなった。

1.3 η -クロロアリルスルフィドと二価チタノセンの反応によるチタナシクロブテンの生成¹²⁾

ところで、チタナシクロブテン 5 は、その原子価互変異性体であるアルケニルカルベン錯体 25 と平衡的に存在していることが考えられる(スキーム 10)。しかし、これら化学種が平衡的に存在していることを示す直接的な実験結果はこれまでに報告されていない。上述のように、三、四置換チタナシクロブテンは β 脱離が進行する場合を除き安定に存在することから、これら多置換チタナシクロブテンとアルケニルカルベン錯体との平衡は

Scheme 10

存在しないものと考えられる。

一方、我々はアルケニルカルベン錯体 25 の調製とその反応についても研究を行っており¹⁾、カルベン錯体 25 がアセチレンの重合開始剤となることを見出している¹³⁾。この重合は、カルベン錯体 26 とアセチレンの反応によってチタナシクロブテン 27 が生成した後、再びアルケニルカルベン錯体 28 へ開環することで進行するものと考えられる(スキーム 11)。

Scheme 11

この結果を除くと、これまでにこの互変異性の存在を示唆する実験結果は得られていない。そこでこの平衡の構造依存性を解明するため、 γ -クロロアリルスルフィド 29 と二価チタノセン 1 の反応による様々な置換様式を持つチタナシクロブテン 5 の合成法を開発し(スキーム 12)、5 のケトンや 1-アルケンに対する反応性について詳細に検討した。反応基質にケトンと 1-アルケンを用いたのは、これらの化合物がチタナシクロブテン 5 とアルケニルカルベン錯体 25 に対して異なる反応性を示すため、反応生成物を解析することで、2つの有機チタン種の平衡に関する知見が得られると考えたからである。

Scheme 12

実験結果の詳細は割愛するが、結論として一置換および二置換チタナシクロブテンの安定性と反応性は、それらの構造に完全に依存することが明らかとなった。すなわち、スキーム 13 に示すように、4 位に 1 つ置換基を持つチタナシクロブテン 5 は安定に存在せず、むしろアルケニルカルベン錯体 25 としての反応性を示す。これに対して、2,3-二置換チタナシクロブテン 5 はアルケニルカルベン錯体 25 として反応することはない。興味深いことに、その他の一、二置換チタナシクロブテン 5 はケトンとはそのまま反応するものの、1-アルケンとは 25 を経由して反応するという“dual reactivity”を示した。スキーム 11 に示したアセチレンの重合の中間体 27 は 4-置換チタナシクロブテンであり、アルケニルカルベン錯体 28 に容易に互変異性化することは上述の実験結果とも一致している。これらの反応で観察された“dual reactivity”は、2つの有機チタン種の間に平衡が存在していることを示唆している。すでに Binger らが述べているように¹⁴⁾、これらの平衡はそれぞれの有機チ

タン種における置換基間の立体反発により支配されているものと考えられる。

この研究により、チタン-メチリデン錯体とアルキンの反応により生成する 2,3-二置換チタナシクロブテンに関する Grubbs, Petasis, Doxsee らの研究、および 3 位が置換されたビニルカルベン錯体に関する我々の研究が、いずれもそれぞれの有機チタン種の構造が特異的に安定なケースを対象としていたことが明らかになった。

Scheme 13

チタン-メチリデン錯体とアルキンの反応により生成する 2,3-二置換チタナシクロブテンは、複素四員環化合物の前駆体となることが知られている¹⁵⁾。そこで上述の結果に基づき、 β,γ -二置換 γ -クロロアリルスルフィド 29 から生成する有機チタン種にジクロロフェニルホスフィンを作用させたところ、従来法では位置選択的な合成が困難な非対称に置換したホスファシクロブテン-*P*-オキシド 30 を得ることができた(スキーム 14)。一方、“dual reactivity”を示すチタナシクロブテンとジクロロフェニルホスフィンの反応は複雑化し、ホスファサイクルの生成は認められなかった。

Scheme 14

2. チタナシクロブテンの生成を経由する有機合成

2.1 アルキンおよびカルボニル化合物のビニル化反応¹⁶⁾

低原子価チタン化合物と 2 種類のアルキンの反応によるチタナシクロペンタジエン 31 (M=Ti) の生成につい

では多くの研究が行われており、また同族であるジルコナサイクル 31 (M=Zr) の生成についても多くの報告例がある(スキーム 15)。これに対して、低原子価 4 族化合物とアルケンおよびアルキンの反応によるメタラシクロペンテン 32 (M=Ti, Zr) の生成に関する研究は限られている。この理由の 1 つは 32 の生成が不利な平衡過程であるためと推測される。従って、32 の形成と引き続く不可逆的な脱離反応を組み合わせることにより、新しい形式の反応が開発できるものと期待される。実際、このようなコンセプトに基づくと考えられる反応がいくつか報告されている¹⁷⁾。

Scheme 15

ところで、我々はチタン-カルベン錯体と脱離基を持つビニル化合物の反応によるシクロプロパン誘導体の合成研究の過程で、ピバル酸ビニル 33 とチタノセン(II) 1 の反応によりブタジエンが生成することを見出し、その生成機構はチタナシクロペンタン 34 の生成と引き続く β 脱離であると推定した(スキーム 16)¹⁸⁾。

Scheme 16

この結果は、適当な脱離基を持つ不飽和化合物に 1 を作用させるとカップリング反応が進行することを示している。そこで、チタナシクロペンテン 35 の形成を鍵とする、脱離基を持つアルケン 36 とアルキンのクロスカップリング反応について検討した(スキーム 17)。

Scheme 17

上述のアイデアに基づき、チタノセン(II)存在下、ピバル酸ビニル 33 にアルキンを作用させたところ、ジェニルチタン中間体 37 の加水分解により生成したと考えられる共役ジエン 38 が得られた(スキーム 18)。フェニルアセチレン誘導体との反応は収率よく、また位置選択的に進行し、フェニル基が末端に置換したジエンが得られた。反応は立体選択的であり、アルキンに由来した 2 つの置換基は *cis* の関係にあることがわかった。一方、アルキルあるいはアラルキル基が置換したアルキンを用

Scheme 18

いた場合には、収率の低下が認められた。

反応を重水で停止すると、ビニル位が重水素化されたジエン 39 が生成し(スキーム 19)、プロパルジル位にアルコキシ基が置換した化合物からはビニルアレン誘導体 40 が得られた(スキーム 20)。これらの結果は、この反応がスキーム 17 に示した機構により生じたジェニルチタン中間体 37 を経由して進行することを示している。

Scheme 19

Scheme 20

チタナサイクルを経由するこの不飽和化合物のカップリング反応の特徴の 1 つは、アルキンばかりでなく、炭素-酸素二重結合を持つカルボニル化合物にも適用することである。スキーム 21 に示すように、チタノセン(II) 1 存在下、脂肪族アルデヒドやケトンに 33 を作用させることにより、二、三級アリルアルコール誘導体 41 が収率よく得られた。一方、不飽和カルボニル化合物を用いた場合には反応が複雑化し、立体障害の大きなケトンの場合にはビニル化反応は進行せず、ケトンが回

Scheme 21

収された。通常カルボニル化合物のビニル化では、あらかじめビニル金属化合物の調製を必要とするが、この反応はそのような過程を必要としないという利点を持っている。

2.2 アルキンおよびカルボニル化合物のアルケニル化反応¹⁹⁾

ピバル酸ビニル 33 と二価チタノセン 1 の反応により、アルキンやカルボニル化合物のビニル化反応が進行することから、次に同じコンセプトに基づくアルケニル化反応を開発することを試みた。ピバル酸アルケニルのようなエノールエステルを、立体選択的に合成することは困難であるため、アルケニル化剤としてアルケニルスルホン 42 を用いることを考えた。42 はアルキニルスルフィドの立体選択的還元と引き続き硫黄原子の酸化により、*E* 体と *Z* 体を選択的に合成することができる。チタノセン (II) 1 に *Z* 体の 42 とフェニルアセチレン誘導体を順次作用させると、高い位置および立体選択性で共役ジエン 43 が生成した。アルキンに由来する 2 つの置換基は、互いに *cis* の関係にあり、42 に由来する二重結合は *E* の立体化学を持つことがわかった。アルキル基が置換した内部アルキンの反応でも収率よく 43 が得られた。一般にフェニルアセチレン以外の非対称アルキンの反応では位置選択性は認められないが、末端アルキンやトリメチルシリル基が置換した内部アルキンの反応は位置選択的に進行した (スキーム 22)。

ピバル酸ビニル 33 の反応と同様、アルケニルスルホン 42 の反応もカルボニル化合物のアルケニル化反応に適用できる。脂肪族アルデヒドとの反応では、相当する二級アリルアルコール 44 が良好な収率で得られた (スキーム 23)。また 33 を用いたビニル化反応では良好な結果が得られなかった α, β -不飽和アルデヒドの場合にも、選択的に 1,2-付加型生成物であるアリルアルコール 44 が生成した。

(*Z*)-アルケニルスルホン 42-チタノセン (II) 1 系は芳香族、 α, β -不飽和ケトンを含む様々なケトンのアルケニル化にも極めて有用であることがわかった。立体障害

の大きなベンゾフェノンを用いた場合にも、収率よく三級アルコール 45 が得られ、 α, β -不飽和ケトンとの反応は選択的に 1,2-付加型生成物を与えた (スキーム 24)。

ところで、ハロゲン化アルケニルやアルケニルトリフラートと塩化クロム (II) から生成するアルケニルクロム化合物を活性種とする Nozaki-Hiyama-Kishi 反応 (NHK 反応)²⁰⁾ は、カルボニル化合物のアルケニル化に広く用いられている。この反応はアルデヒドに対して高い反応性を示し、嵩高いケトンに対しては反応性が低く、アルキンとは全く反応しない。また、この反応は立体特異的であり、*E* 体のアルケニル化剤からは *E* 体のアリルアルコールが、*Z* 体のアルケニル化剤からは *Z* 体のアリルアルコールが生成する。一方、アルケニルスルホン 42-チタノセン (II) 1 を用いるアルケニル化は極性の C=O 二重結合ばかりでなく、非極性の C $\equiv$ C 三重結合に対しても適用できる汎用性の高い反応である。また、これらの反応の立体化学依存性も興味深い。スキーム 25 に示す *Z*-42 によるジフェニルアセチレンのアルケニル化では、*E* 体のアルケニル化生成物 46 が立体選択的に生成した。これに対して、*E*-42 を用いる同様

の反応ではアルケニル化生成物は全く得られず、ジフェニルアセチレンがチタノセン(II)により還元された *cis*-スチルベンが生成し、同時に *E*-42 が 40% 回収された。

これらの結果は、NHK 反応などアルケニル金属化合物の生成を経由する反応とは大きく異なっている。このような反応の立体化学依存性と *E* 選択性については現在のところ次のように考えている。アルケニルスルホン 42 とアルキンの反応がチタナシクロペンテン 35 を経由して進行する場合、*E* 体からチタナサイクルが形成される遷移状態 47b では、スルホンの置換基 R¹ とチタン原子上の Cp 環との間に大きな立体反発が存在し、その形成が阻害される。そのため *E*-42 を用いるとアルケニル化が進行しないものと考えられる。一方、このような立体反発が存在しない *Z* 体からのチタナシクロペンテン 35 の形成はアルケニルスルホン 42 の立体配置を保持して進行し、スルホン基のチタン原子への配位により有利となる 35a の立体配座からの *syn* 脱離により、(*E*)-アルケニル化生成物 *E*-37 を立体選択的に与えるものと考えられる(スキーム 26)。カルボニル化合物との反応の立体選択性も類似の反応経路により説明できる。

Scheme 26

(*Z*)-アルケニルスルホン 42-チタノセン(II)1 系を用いるアルケニル化は、様々な官能基を持つアルキンにも適用できる²¹⁾。アルキニルエステル 48 との反応ではアルケニル化は *E* 選択的に進行しジエニルエステル 49 が得られたが、アルキンに由来する二重結合の立体選択性は失われた(スキーム 27)。この反応を安息香酸で停止すると、その選択性はいくぶん向上した(2*E*,4*E*:2*Z*,

Scheme 27

4*E* = 79:21)。

一方、アルキニルカルボン酸リチウム 50 の反応は高立体選択的に進行し、*E,E*-体のジエンカルボン酸 51 が得られた(スキーム 28)。

Scheme 28

アルキニルホスホン酸エステル 52 のアルケニル化反応も完全に位置および立体選択的であり、2*E*,4*E*-体 53 が単一の生成物として得られた(スキーム 29)。なお、出発物質である 52 の合成にはこれまで煩雑な操作を必要としていたので、今回新たにアルキニルスルホンと亜リン酸トリエステルを加熱するという簡便な合成法を開発した²²⁾。

Scheme 29

2.3 アルケニルスルホン、アルキニルスルホン、カルボニル化合物の三成分連結反応²³⁾

チタノセン(II)1 存在下でアルキニルフェニルスルホン 54 に(*Z*)-アルケニルスルホン 42 を作用させると、アルケニル化生成物であるジエニルスルホン 55 が完全な立体選択性で得られた(スキーム 30)。興味深いことに、この反応ではスルホン基が還元された末端ジエンがわずかに副生した。

副生成物である末端ジエンはチタン-アルケニルアル

ケニリデン錯体 56 を経由して生成するものと推測した。すなわち、チタナサイクル 57 からの β 脱離により生成する α -スルホニルアルケニルチタン化合物 58 が、さらに反応系に残存する 1 により脱硫還元されて 56 が生成する。56 が加水分解されることにより、末端ジエンが生成するという経路である(スキーム 31)。

そこで、過剰量のチタノセン(II)1を用いて反応を行うことにより、アルケニルスルホン 42 とアルキニルスルホン 54 からアルケニルアルケニリデン錯体 56 を調製することができるものと考えた。1,1-ジクロロ-1,3-ジエンと 1 の反応により生成するアルケニルアルケニリデン錯体はカルボニル化合物と反応し、アルケニルアレンを与えることをすでに見出している²⁴⁾。そこでこのようにして 56 を調製し、カルボニル化合物との反応を試みたところ、様々な三、四置換アレン 59 が得られた。アルケニリデン錯体は不飽和ケトンとも反応し、ジアルケニルアレンを収率よく与えた(スキーム 32)。

おわりに

チタナシクロブテン、チタナシクロペンテンを中間体とする合成反応について述べた。カルベン錯体とアルキンの反応、チタノセン(II)と 2 種類の不飽和化合物の反応により生成するこれらの不飽和チタナサイクルが、様々な不飽和化合物を出発物質として用いて、多様な分子変換の中間体となることが明らかとなった。不飽和チタナサイクルはそれら自身研究対象として興味深く、それらの反応性をさらに解明することにより、より効率的な合成手法が開発できるものと考えている。

最後に、熱心にこれらの研究を進めた共同研究者である学生諸君に感謝いたします。またこれらの研究は、文部省科学研究費(基盤研究)および文部省科学研究費(特定領域研究「炭素資源の高度分子変換」)の支援のもとに行われたものであり、ここに感謝いたします。

(2008 年 8 月 5 日受理)

文 献

- (a) T. Takeda, *Rev. Heteroatom Chem.*, 21, 93 (1999); (b) T. Takeda, in "Titanium and Zirconium in Organic Synthesis," ed. by I. Marek, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, p 480; (c) T. Takeda, A. Tsubouchi, in "Modern Carbonyl Olefination" ed. by T. Takeda, Wiley-VCH, Weinheim, 2004, p 151; (d) T. Takeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 78, 195 (2005); (e) *idem*, *Chem. Rec.*, 7, 24 (2007)
- (a) F. N. Tebbe, G. W. Parshall, D. W. Ovenall, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 5074 (1979); (b) F. N. Tebbe, R. L. Harlow, *ibid.*, 102, 6149 (1980); (c) T. R. Howard, J. B. Lee, R. H. Grubbs, *ibid.*, 102, 6876 (1980); (d) R. J. McKinney, T. H. Tulip, D. L. Thorn, T. S. Coolbaugh, F. N. Tebbe, *ibid.*, 103, 5584 (1981); (e) J. J. Eisch, A. Piotrowski, *Tetrahedron Lett.*, 24, 2043 (1983); (f) E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 4880 (1987); (g) J. D. Meinhart, E. V. Anslyn, R. H. Grubbs, *Organometallics*, 8, 583 (1989); (h) K. M. Doxsee, J. K. M. Mouser, J. B. Farahi, *Synlett*, 1992, 13; (i) N. A. Petasis, D.-K. Fu, *Organometallics*, 12, 3776 (1993); (j) K. M. Doxsee, J. J. J. Juliette, J. K. M. Mouser, K. Zientara, *ibid.*, 12, 4682 (1993)
- (a) J. D. Meinhart, R. H. Grubbs, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 171 (1989); (b) K. M. Doxsee, J. K. M. Mouser, *Organometallics*, 9, 3012 (1990); (c) *idem*, *Tetrahedron Lett.*, 32, 1687 (1991); (d) R. D. Dennehy, R. J. Whitby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 35; (e) K. M. Doxsee, J. J. J. Juliette, T. J. R. Weakley, K. Zientara, *Inorg. Chim. Acta*, 222, 305 (1994)
- N. A. Petasis, J. P. Staszewski, D.-K. Fu, *Tetrahedron Lett.*, 36, 3619 (1995)
- T. Takeda, H. Shimokawa, Y. Miyachi, T. Fujiwara, *Chem. Commun.*, 1998, 1055
- T. Fujiwara, N. Iwasaki, T. Takeda, *Chem. Lett.*, 1998, 741
- S. Oishi, T. Shono, T. Nagasawa, T. Inoue, A. Tsubouchi, T.

- Takeda, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 6426 (2008)
- 8) T. Shono, T. Nagasawa, A. Tsubouchi, T. Takeda, *Tetrahedron Lett.*, **48**, 3521 (2007)
 - 9) T. Shono, T. Nagasawa, A. Tsubouchi, K. Noguchi, T. Takeda, *Chem. Commun.*, **2008**, 3537
 - 10) T. Shono, Y. Hayata, A. Tsubouchi, T. Takeda, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 1257 (2006)
 - 11) T. Takeda, M. Ando, T. Sugita, A. Tsubouchi, *Org. Lett.*, **9**, 2875 (2007)
 - 12) T. Shono, R. Kurashige, R. Mukaiyama, A. Tsubouchi, T. Takeda, *Chem. Eur. J.*, **13**, 4074 (2007)
 - 13) Y. Takagi, N. Saeki, A. Tsubouchi, H. Murakami, Y. Kumagai, T. Takeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **40**, 2662 (2002)
 - 14) (a) P. Binger, P. Müller, R. Benn, R. Mynott, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **28**, 610 (1989); (b) P. Binger, P. Müller, A. T. Herrmann, P. Philipps, B. Gabor, F. Langhauser, C. Krüger, *Chem. Ber.*, **124**, 2165 (1991)
 - 15) (a) K. M. Doxsee, G. S. Shen, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 9129 (1989); (b) W. Tumas, J. A. Suriano, R. L. Harlow, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **29**, 75 (1990); (c) K. M. Doxsee, E. M. Hanawalt, G. S. Shen, T. J. R. Weakley, H. Hope, C. B. Knobler, *Inorg. Chem.*, **30**, 3381 (1991); (d) N. Maigrot, N. Avarvari, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **34**, 590 (1995); (e) K. M. Doxsee, N. P. Wood, E. M. Hanawalt, T. J. R. Weakley, *Heteroatom Chem.*, **7**, 383 (1996); (f) N. Avarvari, P. L. Floch, C. Charrier, F. Mathey, *ibid.*, **7**, 397 (1996)
 - 16) A. Ogata, M. Nemoto, K. Arai, K. Kobayashi, A. Tsubouchi, T. Takeda, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 878
 - 17) (a) R. Nakajima, H. Urabe, F. Sato, *Chem. Lett.*, **2002**, 4; (b) T. Takahashi, R. Hara, S. Huo, Y. Ura, M. P. Leese, N. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 8723 (1997); (c) T. Takahashi, D. Y. Kondakov, Z. Xi, N. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5871 (1995)
 - 18) T. Takeda, K. Arai, H. Shimokawa, A. Tsubouchi, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 775 (2005)
 - 19) A. Ogata, M. Nemoto, K. Kobayashi, A. Tsubouchi, T. Takeda, *J. Org. Chem.*, **72**, 3816 and 5942 (2007)
 - 20) (a) Y. Okude, S. Hirano, T. Hiyama, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3179 (1977); (b) Y. Okude, T. Hiyama, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.*, **18**, 3829 (1977); (c) T. Hiyama, Y. Okude, K. Kimura, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 561 (1982); (d) K. Takai, K. Kimura, T. Kuroda, T. Hiyama, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5281 (1983); (e) H. Jin, J. Uenishi, W. J.

- Christ, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5644 (1986); (f) K. Takai, M. Tagashira, T. Kuroda, K. Oshima, K. Utimoto, H. Nozaki, *ibid.*, **108**, 6048 (1986); (g) Y. Kishi, *Pure Appl. Chem.*, **64**, 343 (1991); (h) A. Fürstner, *Chem. Rev.*, **99**, 991 (1999)
- 21) A. Ogata, M. Nemoto, Y. Takano, A. Tsubouchi, T. Takeda, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 3071 (2008)
 - 22) Y. Yatsumonji, A. Ogata, A. Tsubouchi, T. Takeda, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 2265 (2008)
 - 23) A. Ogata, M. Nemoto, K. Kobayashi, A. Tsubouchi, T. Takeda, *Chem. Eur. J.*, **13**, 1320 (2007)
 - 24) T. Shono, K. Ito, A. Tsubouchi, T. Takeda, *Org. Biomol. Chem.*, **3**, 2914 (2005)

PROFILE

武田 猛 東京農工大学大学院応用化学専攻・教授 理学博士

〔経歴〕 1977 年東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了, 1977 年東京大学理学部助手, 1980 年カリフォルニア大学ロサンゼルス校博士研究員(R. V. Stevens 教授), 1981 年東京農工大学工学部助教授, 1994 年東京農工大学工学部教授, 1996 年より現職。1987 年有機合成化学奨励賞, 2004 年日本化学会学術賞。〔専門〕有機化学, 有機金属化学。〔連絡先〕e-mail: takeda-t@cc.tuat.ac.jp

坪内 彰 東京農工大学大学院応用化学専攻・助教 博士(工学)

〔経歴〕 1992 年大阪府立大学大学院工学研究科博士後期課程修了, 1992 年カリフォルニア大学サンタバーバラ校博士研究員(T. C. Bruice 教授), 1995 年東京農工大学工学部助手, 2007 年より現職。〔専門〕有機化学, 有機金属化学。〔連絡先〕e-mail: tubouchi@cc.tuat.ac.jp