

金属カルボニルの化学

大阪大学工学部 梁 孟宝*・堤 繁**

金属カルボニルとは遷移金属に一酸化炭素が配位してできた安定な配位化合物の総称である。

1890年に Mond によって最初の金属カルボニルであるニッケルカルボニルが発見された。これはニッケル原子に4つの一酸化炭素が配位したもので非常に毒性が強く、また沸点が43°Cであり極めて気化しやすい液体である。ニッケルカルボニルは加熱すると分解して純ニッケルを与えるので、ニッケルの精錬にも利用された。これらから1910年までの20年間に、ニッケルカルボニルの発見に刺戟され、他の金属カルボニルを合成しようとする目的での研究が活発におこなわれ、鉄、コバルト、モリブデンのカルボニルが合成された。

1926年にはクロムのカルボニル $\text{Cr}(\text{CO})_6$ がみいだされ、それ以後もつぎつぎと新しい金属カルボニルが合成されてきた。1950年代にいたって有機金属化学が飛躍的な発展をとげたが、この中において金属カルボニルはそれ自体が構造的な面での研究対象となると共に、オレフィン、ジエン、アセチレンなどとの反応により構造化学的に興味のある安定な有機遷移金属錯体を作るため、有機金属化学におけるもっとも重要な試薬のひとつとなってきた。金属カルボニルの化学は大別して構造化学的な面と有機合成的な面との2つ方向において発展してきたが、構造化学的な面での華々しい進展に比して、金属カルボニルを有機合成面で用いる研究においては幾分の遅れがみられる。そのため、金属カルボニルの化学においては構造化学的な面が重要なものではあるが、本稿においては、あえて金属カルボニルの合成や構造については簡単にふれるにとどめ、金属カルボニルを用いる有機合成反応を中心として述べていきたい。

1. 金属カルボニルの合成

これまでに知られている金属カルボニルの合成法は、きわめて多種類であるが、その基本は低酸化状態の遷移金属原子を含む中間体に一酸化炭素を反応させることである。

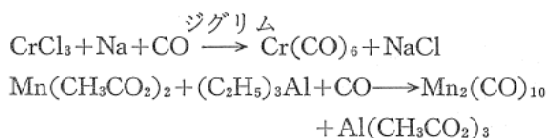
個々の金属カルボニルの合成については成書^{1,2)}を参照していただくとして、ここでは二、三の代表的な例の

みを記す、もっとも古く行なわれたのは金属単体自身に高温、高圧の一酸化炭素を作用させる方法である。

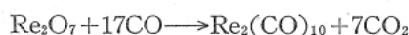
たとえば



ところが近年にいたっては高次酸化状態にある金属塩を還元しながら、それに一酸化炭素を反応させる方法がよりすぐれていることが明らかにされた。たとえば、ニッケルカルボニルの合成においては塩化ニッケルを水溶液中でラネー鉄、ハイポなどにより還元しながら常圧のCOを泡出させる方法がもっとも簡易な方法となっている。このほか、金属化合物をいろいろの還元剤、たとえばグリニヤル試薬、アルキルアルミニウム、 LiAlH_4 、 Na-ジグリム 、 Al-AlCl_3 、 Na-ベンゾフェノンケチル などの存在下に反応させる方法があるが、これらの方法により他の方法では合成困難であった $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ をはじめVI族ヘキサカルボニルが好収率で合成されるようになった。



また、一酸化炭素自身を還元剤として用いることもある。たとえば

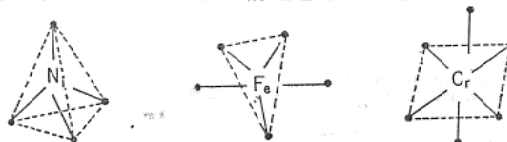


これまでに報告されている中性金属カルボニル、金属カルボニルアニオンおよび金属カルボニルカチオンを表I³⁾に示す。

2. 金属カルボニルの構造と結合

表Iにみられるように金属カルボニルには金属原子ひとつからなる単核の金属カルボニルと2つ以上からなる多核の金属カルボニルとがある。

単核カルボニル、たとえば、ニッケルカルボニル ($\text{Ni}(\text{CO})_4$)、鉄カルボニル $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、クロムカルボニル $\text{Cr}(\text{CO})_6$ はつぎのような構造をしている。

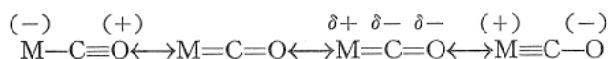


* 工学部応用化学科 助手
** 工学部応用化学科 教授

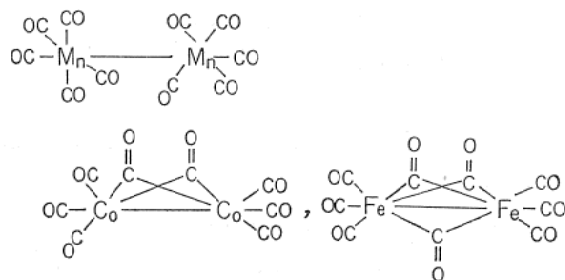
表 I

V(CO) ₆ [V(CO) ₆] ⁻	Cr(CO) ₆ [Cr(CO) ₅] ²⁻ [Cr ₂ (CO) ₁₀] ²⁻ [Cr ₃ (CO) ₁₄] ²⁻	Mn ₂ (CO) ₁₀ [Mn(CO) ₅] ⁻ [Mn(CO) ₆] ⁺	Fe(CO) ₅ Fe ₂ (CO) ₉ Fe ₃ (CO) ₁₂ [Fe(CO) ₄] ²⁻ [Fe ₂ (CO) ₈] ²⁻ [Fe ₃ (CO) ₁₁] ²⁻ [Fe ₄ (CO) ₁₃] ²⁻ [Fe(CO) ₆] ²⁺	Co ₂ (CO) ₈ Co ₄ (CO) ₁₂ [Co(CO) ₄] ⁻	Ni(CO) ₄ [Ni ₂ (CO) ₆] ²⁻ [Ni ₄ (CO) ₉] ²⁻
[Nb(CO) ₆] ⁻	Mo(CO) ₆ Mo(CO) ₅] ²⁻ [Mo ₂ (CO) ₁₀] ²⁻ [Mo ₃ (CO) ₁₄] ²⁻	Tc ₂ (CO) ₁₀ Tc ₃ (CO) ₁₂	Ru(CO) ₅ Ru ₃ (CO) ₁₂	Rh ₂ (CO) ₈ [Rh(CO) ₃] ₄ Rh ₆ (CO) ₁₆	
[Ta(CO) ₆] ⁻	W(CO) ₆ [W(CO) ₅] ²⁻ [W ₂ (CO) ₁₀] ²⁻	Re ₂ (CO) ₁₀ [Re(CO) ₄] _n [Re(CO) ₅] ⁻ [Re(CO) ₆] ⁺	Os(CO) ₅ Os ₃ (CO) ₁₂ [Os(CO) ₆] ²⁺	Ir ₂ (CO) ₈ [Ir(CO) ₃] ₄	

このとき配位している CO は末端カルボニルとよばれ、つぎのような共鳴が考えられる。



多核カルボニルとして Mn₂(CO)₁₀, Co₂(CO)₈, Fe₂(CO)₉ の構造を次図に示す。

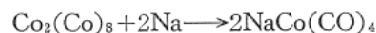


鉄やコバルトのさいにみられるような 2 つの金属原子にまたがって配位している CO は橋かけカルボニルとよばれる。末端カルボニルと橋かけカルボニルとは赤外吸収スペクトルにより容易に見分けられる。すなわち、中性金属カルボニルにおいては 2050~1900cm⁻¹ に末端カルボニル、1900~1800cm⁻¹ に橋かけカルボニルによる吸収が現われる。金属カルボニルアニオンではその負電荷により CO 伸縮振動波数は 100cm⁻¹ ぐらい低くなり、金属カルボニルカチオンでは逆に正電荷により 100cm⁻¹ ほど高くなる。

3. 金属カルボニルの反応

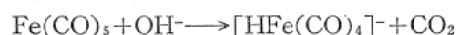
すべての中性金属カルボニルは還元によりカルボニラ

ート錯イオンを与え、この錯イオンはカルボニル自体よりも多様性にとんでいる。たとえば、ニッケルカルボニルは [Ni₂(CO)₆]²⁻, [Ni₃(CO)₈]²⁻, [Ni₄(CO)₉]²⁻ および [Ni₅(CO)₉]²⁻ を興える。還元は多核金属カルボニルのさいもとも容易であり、その結果、金属—金属結合が開裂する。たとえば、ナトリウムアマルガムを用いると、

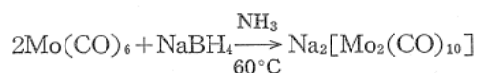


のようになる。

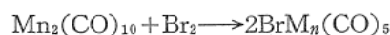
アルカリを用いて陰イオンと二酸化炭素に不均化させることもできる。



クロム、モリブデンおよびタングステンカルボニルは、液体アンモニア中で NaBH₄ により還元されて陰イオンを与える。



ハロゲンを用いて金属カルボニルを酸化すると、金属カルボニルハライドが得られる。たとえば、

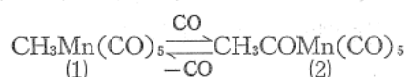


このほか、金属カルボニルの反応は数多く知られているが、それらについては成書^{5,6)}をみていただくとし、つぎに本稿の主目的である金属カルボニルを用いる有機合成反応について簡単にみていくことにする。金属カル

ボニルを用いる有機合成反応は金属カルボニルが触媒として用いられるか、試薬として化学量論的に用いられるかにより大きく分けられるので、それにしたがってのべていくことにする。

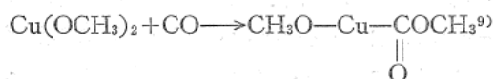
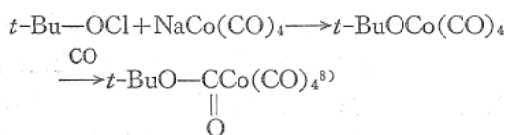
3.1 カルボニル化反応

一酸化炭素を有機合成面へ利用しようとの目的のもとでの研究は古くからなされており、すでに1930年代にオキソ法およびレッペ法アクリル酸合成法が工業的な合成反応として確立されたが、有機合成反応における一酸化炭素の多様かつ特異な反応性が明らかにされ、一酸化炭素が豊かな内容と体系をもつにいたったのは主として、ここ10年間の研究成果によるものである。とくに近年にいたっては有機遷移金属錯体を触媒として用いてのカルボニル化が一酸化炭素の有機合成面への利用という意味において有望であることが明らかにされている。ここでは金属カルボニルを触媒として用いてのカルボニル化をみていくことにする。カルボニル化とは一酸化炭素が分子中に導入されるすべてのプロセスを意味する。金属カルボニルあるいは他の有機金属錯体を触媒として用いてのカルボニル化において、もっとも重要な段階は炭素—遷移金属結合への一酸化炭素の挿入である。一酸化炭素の挿入についてはじめに明らかにされたのはメチルマンガナルカルボニル(1)からアシルマンガナルカルボニル(2)への移行であるが、



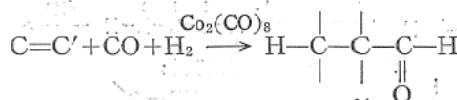
このとき、外部の一酸化炭素が直接的に遷移金属—アルキル結合間に挿入するのではなく、一酸化炭素が、まず金属に配位し、ついでアルキル基が配位しているCOの炭素へ移動してアシル錯体になることが明らかにされている⁷⁾。これは炭素—金属結合へのCOの挿入であるが、このほか酸素—金属あるいは窒素—金属結合間へのCOの挿入も知られている。

たとえば



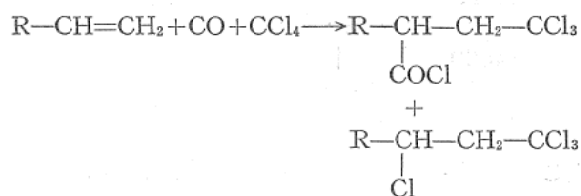
金属カルボニルとアミンとの反応¹⁰⁾あるいは塩化パラジウム存在下におけるアミンとCOとの反応¹¹⁾から尿素誘導体あるいはイソシアナートの生成することが知られているが、これは窒素—金属結合間へのCO挿入によるものとされている。

つぎにオレフィンのカルボニル化についてみていくと、代表的なものはオキソ法である。これは1937年 Roelen ににより発見されたものであり、コバルトカルボニルを触媒に用いている。

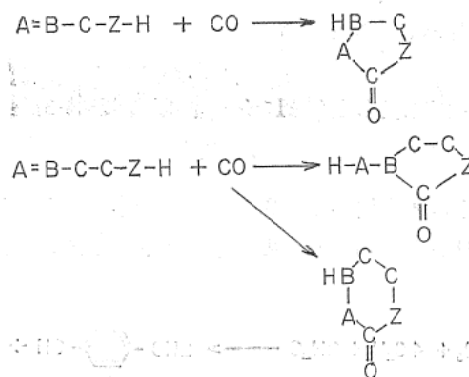


このほか、オレフィンからの飽和のカルボン酸の合成も多く行なわれているが、これらの反応からケトンあるいはラクトンが少量副生することが知られていた。ところが近年にいたってオレフィンのカルボニル化によるケトンあるいはラクトンの合成が好収率で行なわれている。たとえば、無極性の溶媒(ベンゼンなど)中で炭酸コバルトを触媒として用い、さらに少量のテトラメチルグアニジンを共存させて、エチレンのカルボニル化を行なうとジエチルケトンが単一生成物として得られる¹²⁾。また、アセトニトリル中で臭化パラジウムを触媒に用い、エチレンのカルボニル化をおこなうとホモアンゲリカラクトンの異性体の混合物が得られる¹³⁾。

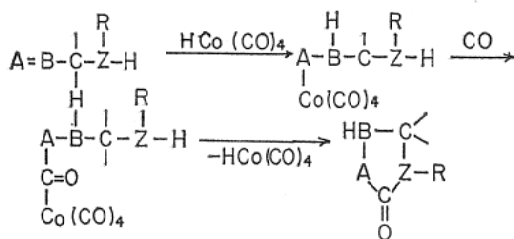
四塩化炭素中で、触媒として多核の金属カルボニル錯体 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を用いて、オレフィンのカルボニル化を行なうと、オレフィンの二重結合に $-\text{CCl}_3$ と $-\text{COCl}$ とが同時に導入される¹⁴⁾。このとき、 $-\text{CCl}_3$ はつねに末端に付加する。



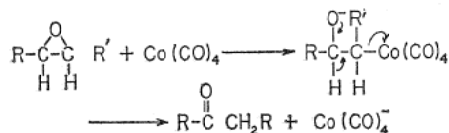
COを用いての環形成反応について活発な研究がなされている¹⁵⁾。触媒として $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ などを用い、不飽和化合物として二重結合から β -位または γ -位に活性な水素をもつものを $170\sim 280^\circ$, CO $100\sim 300\text{atm.}$ で反応させると好収率で環化をとまうカルボニル化生成物を与える。



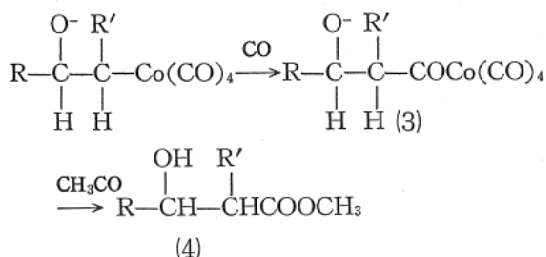
本反応の条件下では金属カルボニルから水素化金属カルボニルが生成しうるので、つぎのような反応機構が提案されている。



オレフィンオキサイドはメタノール中、室温でコバルトカルボニルにより接触的にケトンに転換させられる。これは $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ の触媒的な作用により、つぎのような機構で進行するとされている^{16,17)}。

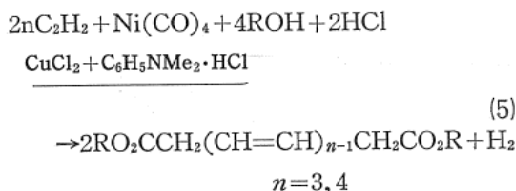


この反応系に CO が存在すれば中間錯体の C-Co 結合間へ CO の挿入がおこりアシル錯体(3)となり、その分解によりオキシカルボン酸エステル(4)を与える。



ところが、溶媒としてメタノールの代わりにベンゼンを用いると、生成物は α, β -不飽和カルボン酸となる¹⁸⁾。

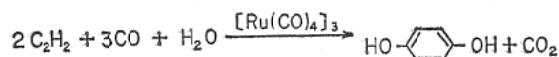
つぎに、アセチレンの酸性不溶液あるいはアルコール溶液に $\text{Ni}(\text{CO})_4$ を作用させることによるレッペ法アクリル酸合成反応は工業的にも実施されているが、この反応系へ塩化銅(II)およびアミン塩酸塩を共存させると、長鎖の不飽和ジカルボン酸(5)が得られる¹⁹⁾。



鉄カルボニルを用いて96%アルコール中でアセチレンを反応させると、20~30%の収率でヒドロキノンが得られる²⁰⁾。

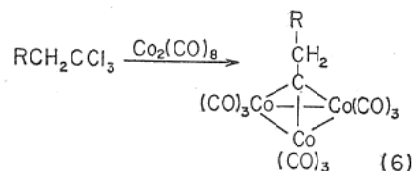


この反応では鉄カルボニルは触媒として作用するのではなく、試薬として化学量論的に必要とされる。ところが、ルテニウムカルボニルを用いると、これは触媒的に作用し、アセチレン、CO、水から好収率でヒドロキノンが得られる²¹⁾。

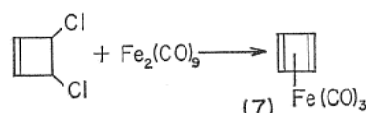


3.2 金属カルボニルと有機ハロゲン化物との反応

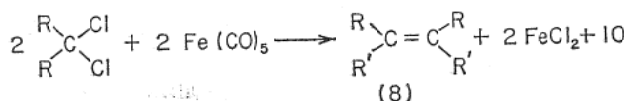
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ や $\text{Mo}(\text{CO})_6$ のような単核のカルボニルはオレフィンと四塩化炭素あるいはクロロホルムとのテロメリ化の触媒となりうる²²⁾。金属カルボニルが脱ハロゲン化剤として用いられる例は多い。同一炭素原子に三つのハロゲン原子が結合しているときには、脱ハロゲン化により三核錯体(6)を与える²³⁾。



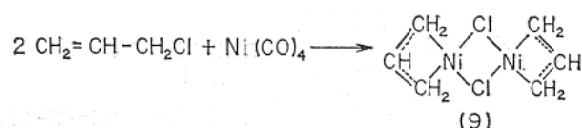
vicinal-ジハロゲン化物も金属カルボニルにより容易に脱ハロゲン化されてオレフィンを与えるが、これは現在では有機合成における脱ハロゲン化の常用の方法のひとつとなっている。シクロブタジエン鉄カルボニル錯体(7)の合成もこの利用例のひとつである²⁴⁾。



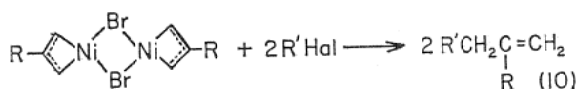
gem-ジハロゲン化物のさいは脱ハロゲン化二量化によるオレフィン(8)を与える²⁵⁾。



モノハロゲン化物のさいはハロゲン化物の有機部分の種類によって反応性は顕著な影響をうける。たとえば、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ や $\text{Fe}(\text{CO})_5$ に対しては沃化アリールをのぞいてはハロゲン原子から β, γ -位に不飽和結合 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ など) をもつハロゲン化物のみが反応性にとんでいる。これはハロゲン化物が金属カルボニルに酸化的に付加したとき、有機基が π -アリルあるいは擬 π -アリルの形で金属に配位、安定化され、活性化エネルギーが小さくなるためと考えられる。アリルハライドと $\text{Ni}(\text{CO})_4$ との反応から π -アリルニッケル錯体(9)が生成する。

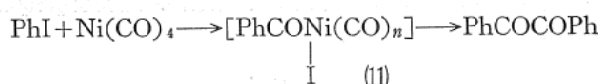


この π -アリルニッケル錯体とハロゲン化物とのカップリングを用いて合成的に興味のある反応が行なわれている。たとえば π -アリルニッケル錯体のジメチルホルムアミド溶液にハロゲン化物を加えるとカップリング生成物(10)が高収率で得られる²⁶⁾。

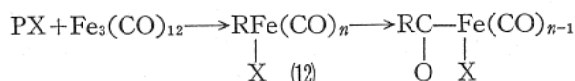


この反応を用いて薬学的に古来より重要視されている α -Santalene および *epi*- β -Santalene も合成された。

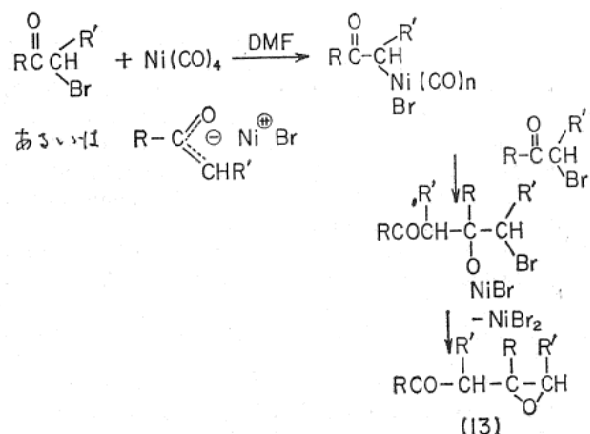
ハロゲン化アリの代りに沃化アリアルを用い、HF 中で $\text{Ni}(\text{CO})_4$ と反応させると α -ジケトンが生成する²⁸⁾。



反応中間体としてヨードベンゼンの $\text{Ni}(\text{CO})_4$ の酸化的付加による沃化ベンゾイルニッケルカルボニル(11)の生成が考えられている。さらに、ヨードベンゼンあるいはハロゲン化ベンジルと $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ とを反応させると、対応する対称ケトンが得られる。この反応においてもケトンへの前駆物質としてハロゲン化アルキル鉄カルボニル(12)の生成が考えられる¹⁷⁾。

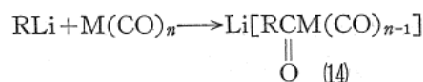


つぎに、 α -プロモケトンと $\text{Ni}(\text{CO})_4$ との反応を DMF 中で行なうと、他の方法では合成困難な β -エポキシケトン(13)が好収率で生成する。機構は図2のように考えられる²⁹⁾。

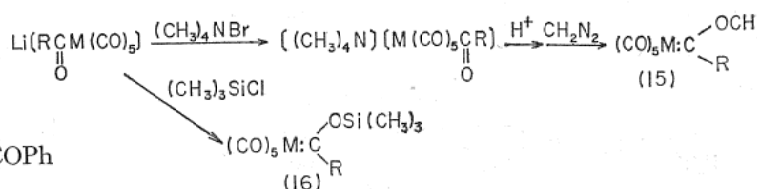


3.3 金属カルボニルと有機リチウム化合物との反応

このようにハロゲン化物は金属カルボニルに酸化的付加を行ない、不安定中間錯体をへて、種々のケトン類を与えるが、有機リチウム化合物は金属カルボニルに還元付加を行ないリチウムアシル金属カルボニラート(14)を生成する。



Mo, W, Cr のカルボニルのさいはプロトン化してジアゾメタンで処理するか、あるいはトリメチルシリルクロリドと反応させると、遷移金属カルベン錯体(15), (16)が得られる。これは安定に単離された最初のカルベン錯体である³⁰⁾。



Cr, Mo, W のカルボニルは有機リチウム化合物と 0°C 付近で反応するが、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ はさらに反応性にとみ、 -70°C で発熱しながら反応が進行する。 $\text{Ni}(\text{C}(\text{Ni}(\text{CO})_4), \text{Fe}(\text{CO})_5)$ からの錯体は Cr, Mo, W からの錯体に比して不安定であるため、構造研究には不向であるが、有機合成への利用には適している。リチウムアロイルメタルカルボニラートを用いての有機合成反応を図3a, b にまとめて示す。

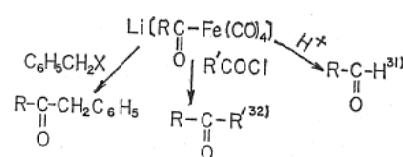


図3. a

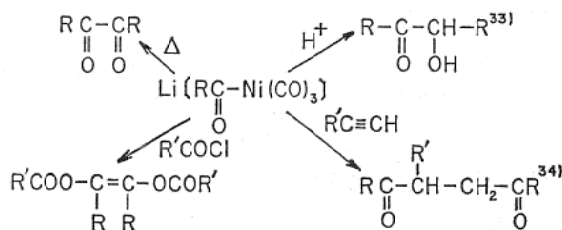
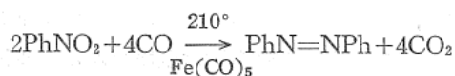


図3. b

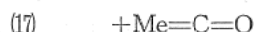
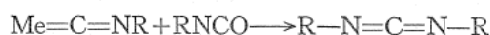
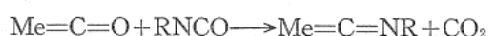
3.4 金属カルボニルとニトロ化合物との反応

つぎに、金属カルボニルはニトロ化合物の還元剤としても用いられる。たとえば、触媒量の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の存在

下に、ニトロベンゼンに CO を作用させると、還元的二量化が進行しアゾベンゼンが生成する³⁵⁾。

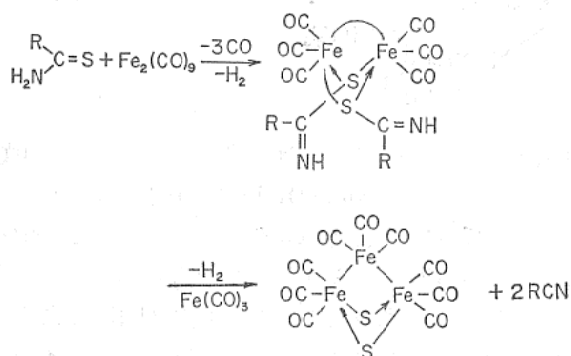


ロジウムを触媒とし、FeCl₃ を助触媒としてベンゼン中でニトロベンゼンをカルボニル化するとフェニルイソシアナートが生成する³⁶⁾。つぎにイソシアナートを Fe(CO)₅, W(CO)₆, Mo(CO)₆ などと反応させるとカルボジイミド(17)が生成する³⁷⁾。



また、Fe(CO)₅ はアミドあるいはチオアミドの脱水あるいは脱 H₂S を行ない、ニトリルを与える³⁸⁾。

たとえば、



3.5 有機遷移金属錯体と不飽和化合物との反応

有機遷移金属 σ-錯体が不飽和結合に付加して合成的に興味のある反応を行なうことはよく知られている。たとえばアシルコバルトテトラカルボニルのアセチレンあるいはジェンへの付加反応は5員環不飽和ラクトンおよびアシルジェンのすぐれた合成法である³⁹⁾。またハロゲン化アリール水銀と塩化パラジウムとの反応により生成するフェニルパラジウム錯体もオレフィン類と合成的に有用な反応を行なう⁴⁰⁾。いままでみてきたように金属カルボニルの多種類の反応からも不安定な σ-錯体が中間体として生成する。金属カルボニルの有機合成への利用法のひとつはこれらの不安定 σ-錯体の不飽和化合物への付加反応を用いることである。たとえば、アセチレンおよび CO の加圧下にアリールハライドあるいは酸ハライドと Ni(CO)₄ との反応を行なうと図4に示すような反応がおこる⁴³⁾。

オレフィン共存下にハロゲン化ベンジルあるいはヨードベンゼンと Fe₃(CO)₁₂ との反応を行なうとオレフィンのベンジル化あるいはフェニル化がおこる^{41,42)}。

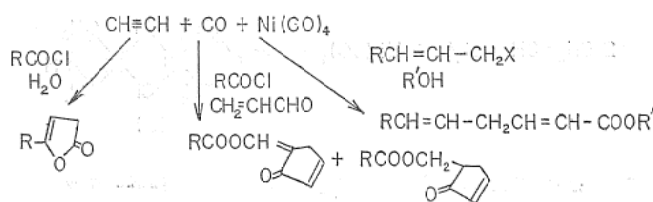
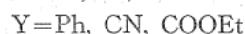
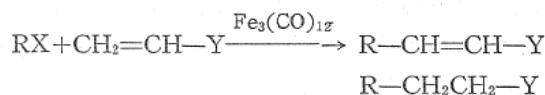
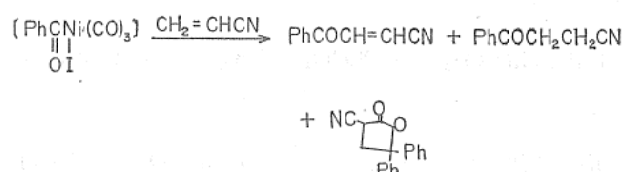


図 4



ヨードベンゼンと Ni(CO)₄ との反応における中間体とされる沃化ベンジルニッケルカルボニル(II)もアクリロニトリルなどのオレフィンと反応して付加物を与える⁴⁴⁾。



おわりに

以上、金属カルボニルの化学について有機合成反応を中心として最近の研究をみてきたが、紙面の制限もあり断片的にしか述べる事ができなかった。この限られた内容からでも、金属カルボニルを用いての有機合成は、いまだ草創期にあるが、今後大きな発展の可能性をもっていることが推察されるものと考えられる。

文 献

- 1) E. W. Abel, "The Metal Carbonyls," Quart. Rev. 17, 133(1963).
- 2) I. Wender, P. Pino, ed., "Organic Synthesis via Metal Carbonyls", Vol. 1, Interscience, New York and London (1968).
- 3) 若松, "有機金属の化学。化学増刊23 (1966)。化学同人, p. 109.
- 4) W. Hieber, W. Beck, G. Brown, "Anionic Carbon Monoxide Complexes" Angew. Chem., 72, 795 (1960).
- 5) R. B. King, "Reaction of Alkali Metal Derivatives of Metal Carbonyls and Related Compounds", in "Advances in Organometallic Chemistry", ed. by F. G. A. Stone and R. West, Vol II, Academic Press, New York and London (1964).
- 6) W. Strohmeier, "Photochemische Substitution an Metallcarbonylen und deren Derivaten", Angew. Chem., 76, 873 (1964).
- 7) K. Noack, F. Calderazzo, J. Organometal. Chem., 10, 101 (1967).
- 8) R. F. Heck, J. Organometal. Chem., 2, (1964) 195.
- 9) T. Saegusa, T. Tsuda, K. Isayama, K. Nishizima, Tetrahedron Letters 1968, 831.

- 10) F. Calderazzo, *Inorg. Chem.*, **4**, 293 (1965).
 11) E. W. Stern, M. L. Spector, *J. Org. Chem.*, **31**, 596, (1966). ; J. Tsuji, N. Iwamoto, *Chem. Comm.*, 380, (1966).
 12) E. A. Swakon, E. Field, U. S. Pat, **3**, 257, 459; *Chem. Abs.*, 1966, **65**, 8764.
 13) Imperial Chemical Industries Ltd., *Neth. App.*, **6**, 511, 995(1966); *Chem. Abs.*, 1966, **65**, 7064.
 14) T. Susuki, J. Tsuji, *Tetrahedron Letters*, 1968, 913.
 15) J. Falbe *Angew. Chem.*, **78**, 532 (1966).
 16) J. L. Eisenmann, *J. Org. Chem.*, **27**, 2706 (1962).
 17) J. L. Eisenmann, R. L. Yamortino, J. F. Howard, *J. Org. Chem.*, **26**, 2102 (1961).
 18) W. A. McRae, J. L. Eisenmann, U. S. Pat., **3**, 024, 275 (1962).
 19) W. Reppe, A. Magin, *Ger. Pat.*, **1**, 215, 139; *Chem. Abs.*, 1966, **65**, 8766.
 20) W. Reppe, *Ann.*, 582, 135 (1953).
 21) P. Pino, G. Braca, G. Sbrana, A. Cuccuru, *Chem. Ind. (London)*, 1968, 1732.
 22) E. T. Chukovskaya, A. A. Kamyshova, R. Kh. Freidlina; *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, **164**, 602 (1965).
 23) W. T. Dent, L. A. Duncanson, R. G. Guy, H. W. B. Reed, B. L. Shaw, *Proc. Chem. Soc.*, (1961), 169.
 24) G. D. Burt, R. Pettit, *Chem. Comm.*, 1965, 517.
 25) C. E. Coffey, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1623 (1961).
 26) E. J. Corey, M. F. Semmelhack, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2755 (1967).
 27) I. Rhee, M. Ryang, S. Tsutsumi, *J. Organometal. Chem.*, **9**, (1967) 361.
 28) N. L. Bauld, *Tetrahon Letters*, 1963, 1841.
 29) E. Yoshisato, S. Tsutsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4488(1968).
 30) E. O. Fischer, A. Maasbol, *Angew. Chem.*, **76**, 645 (1964); *Ger. Pat.*, **1**, 214, 233 (1966).
 31) M. Ryang, I. Rhee, S. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **37**, 341 (1964).
 32) 沢, 久保田, 梁, 堤, 日化第21年会 (1968). 東京講演予稿集 **III**. p. 1986.
 33) M. Ryang, K. Song, Y. Sawa, S. Tsutsumi; *J. Organometal. Chem.*, **5**, 305 (1966).
 34) Y. Sawa, I. Hashimoto, M. Ryang, *J. Org. Chem.*, **33**, 2159 (1968).
 35) J. E. Kmiecik, *J. Org. Chem.*, **30**, 2014 (1965).
 36) W. B. Hardy, R. P. Bennet, *Tetrahedron Letters*, 1967, 961.
 37) H. Ulrich, B. Tucker, A. A. R. Sayigh, *Tetrahedron Letters*, 1667, 1731.
 38) H. Alper, J. T. Edward, *Can. J. Chem.*, 1968, **46**(9), 3112,
 39) R. F. Heck, "Advances in Organometallic Chemistry", Vol. 4, edited by F. G. A. Stone, R. West (1966), Academic Press, New York, London, p.243.
 40) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5518, 5526, 5531, 5535, 5538, 5542 (1968).
 41) I. Rhee, N. Mizuta, M. Ryang, S. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 1417 (1968).
 42) I. Rhee, M. Ryang, S. Tsutsumi, *J. Organometal. Chem.*, **9**, 361 (1967).
 43) G. P. Chiusoli, *Angew. Chem., internat. Edit.*, **6**, 124 (1967).
 44) E. Yoshisato, M. Ryang, S. Tsutsumi, *J. Org. Chem.*, in press.

8頁より続く

- 16) R. G. Pearson et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 16, 4607 (1962)
 17) H. F. Zimmerman et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 108 (1959)
 18) G. B. Payne, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6461 (1958); *ibid* **81**, 4901 (1959)
 19) G. B. Payne, *J. Org. Chem.*, **26**, 250, 2984 (1961)
 20) G. B. Payne, *J. Org. Chem.*, **24**, 1354 (1959)
 21) G. B. Payne et al., *J. Org. Chem.*, **26**, 651 (1961); *ibid*, **26** 659 (1961); *ibid.*, **26**, 663 (1961); *Tetrahedron* **18**, 763 (1962)
 22) Y. Ogata, Y. Sawaki, *Tetrahedron*, **20**, 2063 (1964); *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 194 (1965)
 23)a) G. B. Payne, C. W. Smith, *J. Org. Chem.*, **22**, 1682 (1957)
 b) Z. Raciszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1267 (1960)
 24) G. B. Payne, *J. Org. Chem.*, **24**, 54 (1959)
 25) H. S. Schultz et al., *J. Org. Chem.*, **28**, 1140 (1963)
 26) K. Kahr, C. Berther, *Ber.*, **93**, 132 (1960)
 27) N. A. Milas et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4730 (1959)
 28) 園田, 堤, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 958 (1965)
 29) 山崎, 有合化誌, **27**, 243 (1969)