

# 吸着剤を利用した有機合成

小 川 治 雄

東京学芸大学化学教室 〒184 東京都小金井市貫井北町 4-1-1

(1989年10月3日 受理)

## Organic Synthesis by Use of Adsorbents

Haruo OGAWA

Department of Chemistry, Tokyo Gakugei University  
Nukuikita-machi, Koganei-shi, Tokyo 184

(Received October 3, 1989)

シリカゲル、アルミナ、ゼオライトなどの吸着剤がファインケミカルズ合成を指向して利用される。利用のされ方を吸着剤と反応分子のかかわりから観ると、反応分子が弱い相互作用で吸着するものから強い相互作用で吸着するものまであり、その強さにより吸着剤は、(1)弱い相互作用による吸着を伴う反応の場として、(2)酸塩基触媒として、(3)強い相互作用による吸着(新たな化学種の生成)を伴う反応場として、あるいは(4)分子固定の担体として用いられる。吸着剤上に吸着する反応分子の濃度や吸着姿勢、化学的性質、集合状態などが制御されることから、反応が分子面の一方からのみ起こる効果や、溶液反応における溶媒の“かご効果”、吸着分子の化学種の変化により新たな反応性が発現する効果が生じ、高選択的合成が行われる。

### 1. はじめに

反応を固体表面で行うと、触媒反応での反応物質の程よい強さでの吸着ばかりでなく、弱い相互作用での吸着や、新たに安定な化学種が生じるような強い相互作用での吸着も積極的に利用することができる。これにより、固体表面上の反応分子の濃度や吸着姿勢、化学的性質、集合状態などが制御され得ることから、反応が分子面の一方からのみ起こる(不均一系触媒によるアセチレンの水素化によりシス付加物を与えるような)効果や、通常の溶液反応における溶媒の“かご効果”、化学種の変化により新たな反応性が発現する効果などが期待できる。

ファインケミカルズ合成を指向して、不均一系での反応の利点を生かすべくシリカゲル、アルミナ、ゼオライト、粘土などの吸着剤を利用する研究が多く報告されるようになった<sup>1)</sup>。これらの吸着剤を反応分子とのかかわりから観ると、反応分子が弱い相互作用で吸着するものから強い相互作用で吸着するものまであり、その強さにより吸着剤は、(1)弱い相互作用による吸着を伴う反応の場として、(2)酸塩基触媒として、(3)強い相互作用による吸着(新たな化学種の生成)を伴う反応場とし

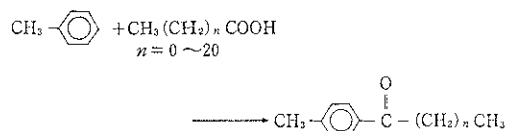
て、あるいは(4)安定な結合による分子の固定の担体として用いられる。ここでは吸着剤の形状や性質から引き出される機能を巧みに利用した高選択的反応に焦点を絞り、最近の研究を紹介する。

### 2. 酸塩基触媒として

アルミナ、シリカ、ゼオライトなどの吸着剤は固体酸塩基として知られており、それ自体触媒としてあるいは担体として古くから多用され、その成果が工業触媒として数多くプロセス化されている。一方、これらの吸着剤は比較的温和な条件でも酸塩基性をもつため、積極的に有機合成に取り込まれ、その形状や性質を生かした選択的反応が行われている。

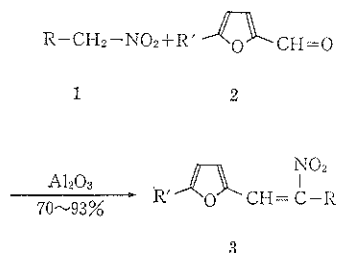
アルキルアニリンはアルキルベンゼンのニトロ化と引き続く還元反応により合成されるが、この方法では *o*-や *p*-異性体を与える。これを ZSM-5 存在下で 250~450°C に加熱すると異性化が起こり、平衡論的に優位な *m*-体が得られる。この反応における H-ZSM-5 の有効な細孔径は 6.55~6.75 Å 付近とされ、ジメチルアニリン(DMA)の異性化反応では、基質分子の有効最小径がこれより大きな 2,6-DMA, 2,3-DMA, 3,5-DMA

は生成してこない<sup>2)</sup>。トルエンのアシル化は通常  $\text{AlCl}_3$  触媒により行われるが、これを Ce-Y 型ゼオライト触媒で、脂肪族直鎖カルボン酸を用いて行くと 94% 以上の高い選択性で p-体を与える。この反応でのアシル化物の収率はカルボン酸のメチレン鎖の炭素数が 16 を越えると急激に落ちる。反応がゼオライトの細孔内で起こるため、かご効果が現れると解釈される<sup>3)</sup>。

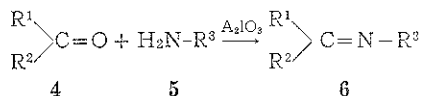


シリカゲルに酵素反応類似の働きを持たせる試みがなされている<sup>4)</sup>。複数の炭素-炭素二重結合 ( $\text{C}=\text{C}$ ) を有する  $\alpha, \beta$ -不飽和カルボニル化合物の還元反応において、シリカゲルに酸触媒としての機能と、水素供給源としての化合物 (1,4-ジヒドロピリジン誘導体) を捕捉しておく機能を持たせることにより、 $\alpha, \beta$  位の  $\text{C}=\text{C}$  結合のみの位置選択的還元反応を行わせている。また、この反応でD化ピリジン誘導体を水素供給源とすると、 $\beta$  位炭素のみ重水素が付加した還元体の合成も可能となる。

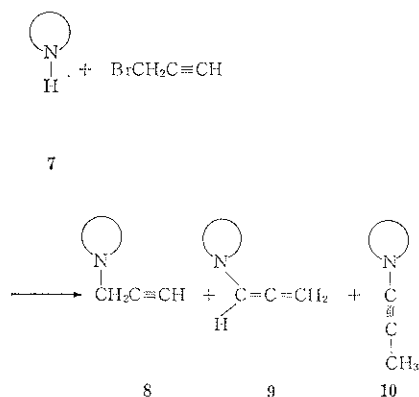
吸着剤に反応性の高い反応物質や反応生成物が捕捉されることにより、併発する反応や逐次反応を抑え、収率を上げることができる。ニトロアルケン **3** は反応性が高く重合しやすいため、収率よく合成するのが難しい化合物であるが、アルミナ存在下でニトロ化合物 **1** とアルデヒド **2** を室温でかくはんするだけで 70~90% の高収率で得ている<sup>5)</sup>。この反応は中間体として 2-ニトロアルカノールを経て進み、アルミナが脱水触媒として働く。また同時にアルミナは生成物 **3** を捕捉し、不活性化する機能も持ち合わすと解釈される。



また同様に反応性が高く不安定なイミン **6** もアルミナを用いて定量的に合成されている<sup>6)</sup>。カルボニル化合物 **4** とアミン **5** をアルミナ存在下、室温付近で反応させる



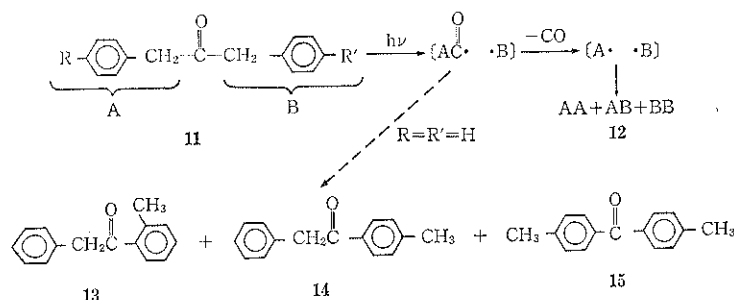
ことにより、**6** が定量的に得られる。ここでもアルミナは脱水触媒やイミンの捕捉剤として機能すると解釈される。ヘテロ環化合物 **7** からの化合物 **8** の合成は、通常の条件下ではアレン **9** やアルキニルアミン **10** が副生する。これを固-液相間移動触媒 (PTC: Alquat 336) とアルミナ、シリカを共存させることにより **8** の収率を高める試みがなされ、選択的に **8** を得ることに成功している<sup>7)</sup>。この反応では必ずしも PTC は必要でなく、**7** を単にアルミナに含浸し反応させるだけでも選択的合成を達成でき、イミダゾールで 76%、アクリドンで 42% の収率で **8** を得ている。アルミナが塩基触媒として機能すると同時に反応分子を捕捉しているためであろう。



### 3. 弱い相互作用による吸着を伴う反応場として

Na-Y 型ゼオライトへのベンゼンの取り込みが粉末中性子回折により調べられ、スーパーケージ中に取り込まれるものと窓で捉えられているものが報告されている<sup>8)</sup>。室温での吸着等温線により、その数はスーパーケージ当り、細孔内に 4 分子、窓に 1 分子吸着すると見積られている<sup>9)</sup>。カーボンブラックでは表面や細孔内部の炭素にフェノールのベンゼン環が疎水基間の弱い相互作用で吸着することが報告されている<sup>10)</sup>。このような比較的弱い相互作用による吸着を合成反応に利用した例を紹介する。

有機光化学反応を吸着剤を用いて行くと、吸着剤自身は反応に直接関与せず、得られる結果は鑄型としての役割を反映したものとなる。この分野では、窪川、安保らの多孔性バイコールガラス上のカルボニル化合物の挙動の先駆的な研究がある<sup>11)</sup>。最近になり de Mayo らのシリカゲル<sup>12)</sup>、Turro らのゼオライト<sup>13)</sup>での種々の有機光反応が報告されている。ケトンの Type I 反応は溶



液中では初期三重項ラジカル対は速やかに拡散され、脱カルボニル化しジフェニルエタン **12** を与える。ジベンジルケトン誘導体 **11** ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'=\text{OCH}_3$ ) ではその生成比  $\text{AA}:\text{AB}:\text{BB}$  は 2-プロパノール中では 1:2:1 であるが、シリカゲル上-58°C では 1:9:1 となり、溶媒のかご効果と同じ効果が見られる<sup>12)</sup>。生成ジフェニルエタン **12** 中の  $\text{AB}$  の生成しやすさは、“% かご効果” (%CE) により表わされている。p-メチルベンジルベンジルケトン **11** ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'=\text{H}$ ) のシリカ表面での光反応では、% CE はシリカの細孔径と相関があり、径の小さいものほどかご効果が大きい<sup>14)</sup>。例えば、22 Å の細孔径での % CE は、**11** の被覆率と共に減少し 0.05 以上で漸近的に一定値をとり約 20% となる。0.05 以下では約 35% を最高値とする。

最近 Turro らは **11** の光反応を、かご効果がより期待されるゼオライト上で行っている。ゼオライトのかご内での再結合により生ずる **12** の % CE がゼオライトチャンネル (孔路) 径の大きさやキャビティー (空洞) の広さに関連があることを明らかにした<sup>13)</sup>。例えば空洞の径は大きい (~11 Å) が孔路径が小さい (~4 Å) Na-A 型ゼオライトでは % CE はほとんどゼロであるが、孔路径が約 6 Å と大きいシリカライトでは % CE は 80% 以上と非常に高い。前者では **11** が孔路内に入り込めないため溶媒中と同様の結果となり、後者では孔路内で優先して反応が起こるため、生成したラジカル対が捕捉された状態で再結合するものと思われる。孔路径が広すぎても % CE は低く、8 Å の孔路径をもつ Na-X や Na-Y 型 (共に空洞径が ~13 Å) ゼオライトではシリカライトと Na-A の中間の値となる。細孔内に入ることができる p-メチルベンジルベンジルケトン (p-DBK) と入り難い o-DBK を用いて、Si/Al 比の異なる ZSM-5 と水の添加による反応場の推移の研究も行われている<sup>15)</sup>。p-DBK は細孔内で反応するため % CE は大きい、Si/Al 比が 20 以下の Al リッチなゼオライトでは水添加により細孔内に水が取り込まれるため、細孔内に入り難くなり % CE が小さくなる。しかし Si/Al 比が 40 以上では水の添加にあまり左右されず、細

孔内で反応が起こる。o-DBK では細孔内での反応は起こり難く % CE は低い。

ジベンジルケトン **11** の反応で副生する **13**~**15** の生成分布にもかご効果が見られる。初期三重項ラジカル対の拡散を抑えればラジカルの再結合により **13** や **14** が生成し、**12** の生成を抑えることになる。Si/Al 比の異なる X 型、Y 型ゼオライトやそれらをイオン交換 ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) したものをを用いてこの反応を行うと、Si/Al 比が小さい程、交換カチオン半径の小さい程初期生成ラジカルの脱カルボニル化によるジフェニルエタンの生成量が減少する<sup>16)</sup>。すなわち、生成ラジカルがゼオライトに束縛される結果を与える。またベンゼンや水の添加効果が調べられ<sup>17)</sup>、無添加の場合は Na-X や Na-Y ではそれぞれ 60% と 85% の **12** が生成し **13** が副生するが、ベンゼン添加では **12** の生成がそれぞれ 6% と 37% に減少し、Na-X の場合は **13** (52%) が、Na-Y の場合は **15** (33%) が得られる。一方ベンゼンより小分子の水の添加は光反応に大きな影響を与えない。細孔内に存在する水では影響を与える割合が少ないが、大きな分子のベンゼンではラジカル対 ( $\text{ACO}\cdot + \cdot\text{B}$ ) の動きが抑えられるためであろう。ジベンジルケトン **11** のゼオライトへの吸着やその光分解反応は拡散反射赤外分光法により追跡されており、反応が主に孔路内部で起こることが明らかにされている<sup>18)</sup>。すなわち、細孔内の **11** の吸着量が表面のそれに較べて担持量と共に相対的に増すことや、拡散の問題を残すものの、孔路内の **11** のカルボニルの吸収  $1719\text{ cm}^{-1}$  が反応の進行により顕著に減少する結果を得ている。

α-アルキルデオキシベンゾインの溶液中での光分解反応は、ケトンの Type I 反応と Type II 反応が競争的に起こり、**21** を除く **17**~**20** の生成物を与える。しかしながら、Li-X 型ゼオライトにあらかじめ担持しておき、固相で反応を行うと様相を異にする。すなわち、ゼオライトを用いることにより、Type I 反応から生じるラジカルの転位により誘導される **21** を選択的に与える<sup>19)</sup>。この選択性は、ゼオライトに置換した Li に **16** のカルボニル基やベンゼン環が配位することによる γ 位

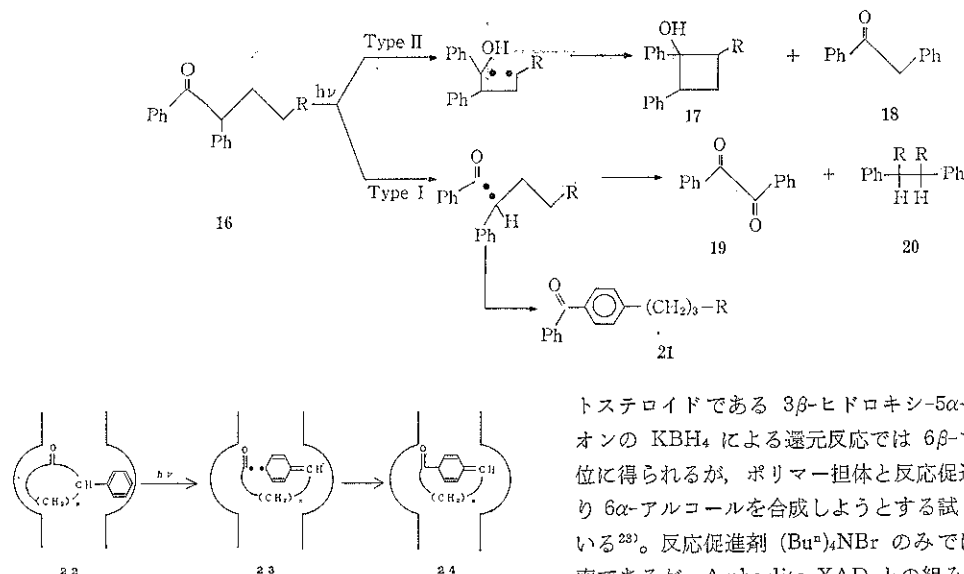


図 1 ゼオライト細孔内での“a ship in bottle”合成。

水素の引き抜きの阻止 (Type II 反応の阻止) と, Type I 反応で生成するラジカル種の並進, 回転の抑制により生じると解釈される。

n-アルカンをペンタシルゼオライトに吸着させ光塩素化すると, ゼオライトを用いない場合に較べて 20 倍近く末端メチル基がモノ塩素化される。この選択性はゼオライトのまっすぐな孔路にアルカンが取り込まれることにより生じ, その際構成原子の Al が密接に関係しているとされる<sup>20)</sup>。ゼオライトの細孔内での“a ship in bottle”合成も行われている。シクラノン 22 を Na-X 型ゼオライト (孔路径 8 Å, 空洞径 13 Å) に吸着させて光反応を行うと, ビラジカル 23 を經由してシクロファン 24 が空洞中に合成される (図 1)<sup>21)</sup>。この合成を空洞内に入り難い 15 員環の 22 により行っても 24 が空洞中に合成される。これより生成ビラジカル 23 のゼオライト表面での移動が窺える。

通常の熱的反応に吸着剤を用いることにより位置選択的な反応を行わせた例を紹介する。

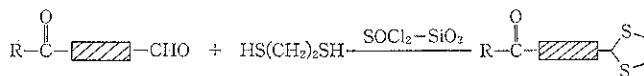
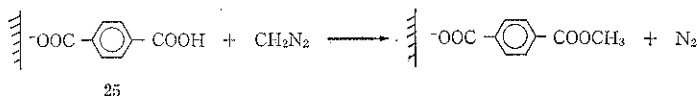
ステロイドジオンやステロイドトリオンの  $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$  試薬による還元反応を,  $\text{FeCl}_3$  を含浸させたシリカゲルを用いて行うことにより, 選択的に C-3 位のカルボニル基の還元体を得ている<sup>22)</sup>。反応が阻止される C-17, C-20 の位置のカルボニル基の FT-IR の吸収スペクトルは, C-3 のそれに較べて, シリカゲルへの吸着により大きくシフトする。これよりシリカゲルが保護基として機能し, 比較的弱い相互作用しか持たない C-3 位のカルボニル基のみが選択的に反応すると解釈される。ケ

トステロイドである 3β-ヒドロキシ-5α-コレストラン-6-オンの  $\text{KBH}_4$  による還元反応では 6β-アルコールが優位に得られるが, ポリマー担体と反応促進剤の添加により 6α-アルコールを合成しようとする試みがなされている<sup>23)</sup>。反応促進剤  $(\text{Bu}^n)_4\text{NBr}$  のみでは 18% の選択率であるが, Amberlite XAD との組み合わせで 90% の高選択率で 6α-アルコールを得ている。選択率は低いものの, シリカゲルのみでも効率よく 6α-アルコールを生成し, 62% の選択率となる。これは原料ケトステロイドが立体障害の小さい α 側で吸着することにより β 側からの  $\text{H}^-$  による攻撃が優先的に起こるため, 6α-アルコールが優位に生成するものと解釈される。このような効果はステロイドエノンに対するエチレンやアレンの [2 + 2] 光付加反応にも見られる。溶媒中では立体障害の少ない α 側から起こるのが通常であるが, シリカゲルやアルミナ上での吸着状態では β 側からの付加がかなりの比率で起こるようになる<sup>24)</sup>。吸着が立体障害の少ない α 側で優先的に起こるため, β 側からのアレンの付加が優先する。

2, 3-エポキシアルコールの開環反応に Ca-Y 型ゼオライトを用い, 種々の求核試薬により液相不均一反応を行うと 3 位炭素に求核試薬が優先的に置換する<sup>25)</sup>。例えば求核試薬  $\text{PhSNa}$  をゼオライトに担持し, これをエポキシアルコールと共にヘキサン中で懸濁させ室温で反応を行うと, 94% の選択性が得られる。この反応では  $\text{Ca}^{2+}$  によるアルコール部位を含む 5 員環の生成がゼオライト細孔内で関与し選択性を引き出していると解釈されている。

#### 4. 強い相互作用による吸着 (新たな化学種の生成) を伴う反応場として

ニトロ安息香酸やニトロフェノールはアルミナの表面水酸基の水素により還元されアミノ基となって吸着し, その過程の中間体は XPS によりニトロ化合物であることが明らかにされている<sup>26)</sup>。このように吸着により新



たな化学種が生成するような強い相互作用を利用することにより、目的とする選択的反応の実現が可能となる場合について紹介する。

アルミナに担持したテレフタル酸 25 をヘキサン中に懸濁させ、ジアゾメタンを通じると、片方のカルボキシル基のみエステル化されたテレフタル酸モノメチルが定量的に得られる<sup>27)</sup>。アルミナに吸着した側のカルボキシル基はプロトンを失い陰イオンになり反応性が低下するが、立体的に吸着できないもう一方のカルボキシル基の反応性は保存される。このような吸着状態 25 の可能性は非弾性電子トンネルスペクトル分光法からも推定されている<sup>28)</sup>。この吸着試料にジメチル硫酸を作用させても高収率でモノメチルエステルが得られる<sup>29)</sup>。この反応を通常の溶液中で行う場合はカルボン酸塩にしておき、メチル化を行うが、ここでは吸着したカルボン酸陰イオンよりもむしろ吸着していないカルボキシル基の反応性が高くなる。吸着姿勢が規制されるため、溶液や結晶中での存在形態である酸二量体構造を取れず反応性が発現するのであろう。

カルボニル化合物のチオアセタール化にはプロトン酸やルイス酸などを必要とするが、これをシリカゲル表面で行わせた例がある<sup>30)</sup>。あらかじめ  $\text{SOCl}_2$  で処理したシリカゲル表面には  $\text{Si-Cl}$  結合が形成され、カルボニル化合物はこれと反応しカルベニウムイオンとなる。これはジチオールと容易に反応し、チオアセタールを与える。アルデヒドとケトンでは反応の速さの異なりから選択的に前者をアセタール化する。 $\beta$ -オキシアミドの  $\delta$ -水素引き抜きによる光環化反応の5員環ラクタム合成を無溶媒でシリカゲル表面で行うと、溶液中で低い反応性をもつ一部の化合物で、反応性が相対的に30倍近く増す<sup>31)</sup>。これは、反応にかかわるケト体の濃度が、溶液中のケト-エノール互変異性によるものにくらべシリカゲル表面の極性のため著しく増すためと解釈される。反応機構の詳細は今後の研究を待たねばならないが、アルミナに担持したハロゲン化銅(II)はアルキルベンゼン<sup>32)</sup>やアルコキシベンゼン<sup>33)</sup>などのベンゼン誘導体のハロゲン化を促進し、しかも側鎖アルキル基へのハロゲン化や二量体の生成を抑える。またアルコキシベンゼンでは *p*-位が優先的にクロル化され、特にプロポキシベンゼンで

は95%の収率で *p*-置換体を与え、*o*-位のクロル化物は0.5%以下となる。

## 5. 分子固定の担体として

最近、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  の  $\gamma$ -アルミナへの固定<sup>34)</sup> や、 $\text{Mo}$  二量体のシリカへの固定<sup>35)</sup>、 $\text{Rh}_4\text{Fe}_2$  バイメタリッククラスターのゼオライト細孔内での合成<sup>36)</sup> に見られるように吸着剤を分子固定のための土台とし、分子・原子レベルで表面設計することにより、活性成分の解明や制御を行う試みが触媒研究でなされている。ここでは吸着剤を土台にし、そこに機能性分子あるいは集合体を修飾固定し、選択的反応を行う例を紹介する。

まず分子認識の系を吸着剤上に構築する例を紹介する。高分子ポリマー担体を化学修飾し分子認識の系を作り出す試みがなされている<sup>37)</sup>。しかし高分子ポリマー担体では溶媒による膨潤のため再現性に問題があるとされ、シリカゲルでの試みがなされている<sup>38)</sup>。シリカゲル表面の約15%をジイミノシラン化合物を用いてシリル化しシリカ表面にループを作り、残る表面をトリメチルシリル化した後、イミン部位の加水分解により図2のようにアミノ基が特定位置に固定される。この表面はアミノ基を無作為に固定した表面に較べて取り込む基質を選択する。例えば基質を26と27の混合物としたとき、26の取り込まれ方は無作為表面にくらべて1.7倍となる。ベンゼン環をメチレン鎖に替えてアミノ基を表面の5%導入し、残る表面を  $\text{C}_{18}$  シリル化すると、5.7倍となる<sup>39)</sup>。これらの分子集合体は必ずしも単純な配列をとっているとは思われないが、その機能からモデル化した配列の寄与が窺える。

1, 10-デカンジカルボン酸とそれより短い炭素鎖を持つジカルボン酸の混合物をアルミナに吸着させジアゾメ

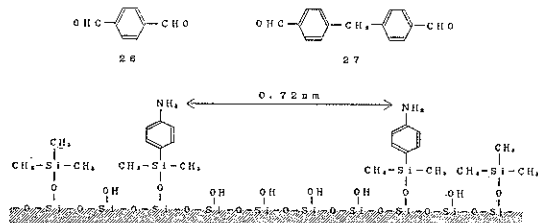


図2 シリカ表面上の分子認識系の設計。

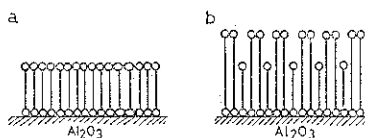


図 3 1, 10-ドデカンジカルボン酸の吸着状態(a)と 1, 10-ドデカンジカルボン酸とそれより短い炭素鎖を持つカルボン酸の吸着状態(b)。

タンによりメチルエステル化を行うと、1, 10-デカンジカルボン酸が優先的にモノメチルエステル化される<sup>40)</sup>。アルミナに吸着する脂肪酸直鎖ジカルボン酸は飽和吸着量付近では単分子膜で一方のカルボキシル基のみが酸陰イオンで吸着し、2種のジカルボン酸混合物系では図 8 のように短い直鎖の酸のカルボキシル基が長い方のメチレン鎖により反応を阻害されるために選択性が生じると解釈される。このように、吸着剤を土台とした分子集合体の選択反応への展開が期待される。

ルイス酸としての機能をもつアルミナをシリカゲルにドーブし、そこへあらかじめ酸無水物やアミド、スルホン酸アミドを担持しておくと、カルベニウムイオンの生成により、求核試薬との反応が容易となる。また、あらかじめスルホン酸アミドを担持しておき種々の酸無水物とジニトロフェノール異性体を反応させると反応に選択性が生じる<sup>41)</sup>。このように構造や化学組成の規制される化合物を担持しておくと、そこへの基質の吸着や試薬の攻撃に選択性が生まれる。

この他、Mn テトラフェニルボルフィリン塩化物<sup>42)</sup>、クラウンエーテル<sup>43)</sup>、 $\beta$ -シクロデキストリン<sup>44)</sup>、などの機能性分子をシリカゲルに固定・安定化する試みがなされ、固定法に改善の余地を残しながらもこれらは触媒として、あるいは反応場として用いられている。

## 6. おわりに

吸着剤の持つ特性である多孔質で大きな比表面積、均一の細孔が積極的に有機合成に利用され、従来の溶液反応では困難を要した選択的な反応が実現され始めた。吸着剤による反応では、吸着と表面反応が個別に設計できる利点をもつ。例は少ないながらも、吸着剤の吸着サイトの立体的な特性が明らかとなり、そこに吸着する分子の状態を予測し、分子・原子レベルで反応系の設計を行うまでに至っている。また、最近になりシリカ表面疑似の化合物を、例えばシクロヘキサントリクロロシランの加水分解縮合により、デザインして行く研究がなされている<sup>45)</sup>。非晶質な吸着剤の表面性状が解明されればこの方面の進展が期待される。吸着サイトや吸着種の構造が明らかにされ、登場する化学種と吸着サイトとの相互作用

用の必然性が理解されるとき、吸着剤上の反応の全体像を描くことができよう。

## 文 献

- 1) A. McKillop and D. W. Young: *Synthesis* **1979**, 401. A. Cornelis and P. Laszlo: *Synthesis* **1985**, 909. J. K. Thomas: *Acc. Chem. Res.* **21**, 275 (1988). 北条 卓: 有合成 **42**, 635 (1984). 安藤喬志, 市原潤子, 花房昭静: 化学総説 **47**, 166 (1985). 千原貞次, 小川治雄: 触媒 **28**, 519 (1986).
- 2) F. J. Weigert: *J. Org. Chem.* **52**, 3296 (1987).
- 3) B. Chiche, A. Finiels, C. Gauthier and P. Geneste: *J. Org. Chem.* **51**, 2128 (1986).
- 4) S. Yasui, M. Fujii and A. Ohno: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60**, 4019 (1987). M. Fujii, K. Nakamura, S. Yasui and S. Oka: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60**, 2423 (1987).
- 5) G. Rosini, R. Ballini, M. Petrini and P. Sorrenti: *Synthesis* **1985**, 515.
- 6) F. T. -Boullet: *Synthesis* **1985**, 679.
- 7) H. Galons, I. Bergerat, C. C. -Farnoux, M. Miocque, G. Decodts and G. Bram: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1730.
- 8) A. N. Fitch, H. Jobic and A. Renouprez: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 284.
- 9) A. de Mallmann and D. Barthomeuf: *J. Phys. Chem.* **93**, 5636 (1989).
- 10) T. Asakawa, K. Ogino and K. Yamabe: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 2009 (1985).
- 11) M. Anpo, T. Wada and Y. Kubokawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 31 (1977).
- 12) P. de Mayo: *Pure Appl. Chem.* **54**, 1623 (1982).
- 13) N. J. Turro and P. Wan: *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 678 (1985).
- 14) N. J. Turro: *Tetrahedron* **43**, 1589 (1987).
- 15) N. J. Turro, C. -C. Cheng, L. Abrams and D. R. Corbin: *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 2449 (1987).
- 16) N. J. Turro and Z. Zhang: *Tetrahedron Lett.* **28**, 5637 (1987).
- 17) N. J. Turro, C. -C. Cheng and X. -G. Lei: *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3739 (1985).
- 18) P. W. Yang and H. L. Casal: *J. Phys. Chem.* **90**, 2422 (1986).
- 19) D. R. Corbin, D. F. Eaton and V. Ramamurthy: *J. Org. Chem.* **53**, 5384 (1988).
- 20) N. J. Turro, J. R. Fehlner, D. P. Hessler, K. M. Welsh, W. Ruderman, D. Firnberg and A. M. Braun: *J. Org. Chem.* **53**, 3731 (1988).
- 21) X. Lei, C. E. Doubleday, Jr., M. B. Zimmt and N. J. Turro: *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 2444 (1986).
- 22) S. Gohzu and M. Tada: *Chem. Lett.* **1986**, 61.
- 23) J. C. Briggs and P. Hodge: *J. Chem. Soc.*

- Chem. Commun. **1988**, 310.
- 24) R. Farwaha, P. de Mayo, J.H. Schauble and Y.C. Toong: *J. Org. Chem.* **50**, 245 (1985).  
V. Dave, R. Farwaha, P. de Mayo and J. B. Stothers: *Can. J. Chem.* **63**, 2401 (1985).
  - 25) M. Onaka, K. Sugita, H. Takeuchi and Y. Izumi: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1173.
  - 26) H. Monjushiro, K. Murata and S. Ikeda: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 957 (1985).
  - 27) H. Ogawa, T. Chihara and K. Taya: *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1365 (1985).
  - 28) M. Higo, S. Mizutaru and S. Kamata: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62**, 1829 (1989).
  - 29) H. Ogawa, Y. Ichimura, T. Chihara, S. Teratani and K. Taya: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59**, 2481 (1986).
  - 30) Y. Kamitori, M. Hojo, R. Masuda, T. Kimura and T. Yoshida: *J. Org. Chem.* **51**, 1427 (1986).
  - 31) T. Hasegawa, J. Moribe and M. Yoshioka: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 1437 (1988).
  - 32) M. Kodomari, H. Satoh and S. Yoshitomi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 4149 (1988).
  - 33) M. Kodomari, S. Takahashi and S. Yoshitomi: *Chem. Lett.* **1987**, 1901.
  - 34) K. Asakura, Y. Iwasawa and H. Kuroda: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59**, 647 (1986).
  - 35) Y. Iwasawa, N. Ito, H. Ishii and H. Kuroda: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 827.
  - 36) 市川 勝: 触媒 **30**, 537 (1988). L.-F. Rao, A. Fukuoka and M. Ichikawa: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 458.
  - 37) Y. Fujii, K. Matsutani and K. Kikuchi: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 415. K. J. Shea and T.K. Dougherty: *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1091 (1986).
  - 38) G. Wulff, B. Heide and G. Helfmeier: *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1089 (1986).
  - 39) Y. -T. Tao and Y. -H. Ho: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 417.
  - 40) H. Ogawa, N. Hiraga, T. Chihara, S. Teratani and K. Taya: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 2383 (1988).
  - 41) K. Morihara, E. Tanaka, Y. Takeuchi, K. Miyazaki, N. Yamamoto, Y. Sagawa, E. Kawamoto and T. Shimada: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62**, 499 (1989).
  - 42) T. Tatsumi, M. Nakamura and H. Tominaga: *Chem. Lett.* **1989**, 419.
  - 43) J.S. Bradshaw, R.L. Breuning, K.E. Krakowiak, B.J. Tarbet, M.L. Bruening, R.M. Izatt and J.J. Christensen: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 812.
  - 44) S. Shiraishi, M. Komiyama and H. Hirai: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59**, 507 (1986).
  - 45) F.J. Feher, D.A. Newman and J.F. Walzer: *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 1741 (1989).