

ルテニウム錯体触媒による 1-アルキンの *anti*-Markovnikov 水和を利用した第一級アルコールの選択的合成法の開発

川原田 文^{†,*}・鈴木 俊彰^{†,‡}

Selective Syntheses of Primary Alcohols Using *anti*-Markovnikov Hydration of 1-Alkynes Catalyzed by Ruthenium Complexes

Aya Kawarada, Toshiaki SUZUKI

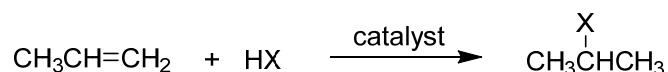
Abstract:

Highly regioselective, efficient, and substituent-tolerant *anti*-Markovnikov hydration of terminal alkynes and successive reduction of aldehyde occurs to give primary alcohol in the presence of formic acid by use of a catalytic amount of easily available cyclopentadienylruthenium complexes bearing appropriate bidentate phosphine ligands. Typically, RuCpCl(dppm) catalyzes the addition of water and the successive reduction by formic acid to phenylacetylene at 100 °C to give 2-phenylethanol quantitatively. In the reaction of 1-alkynes with water, acid catalyst gives ketones; ruthenium catalyst gave aldehydes in 2-propanol and gave primary alcohol in formic acid, respectively. The plausible reaction mechanisms are discussed.

1. はじめに

水は最も身近で安全な試薬の 1 つであり、これを利用した反応は経済性、安定性、環境への影響など多くの点で優れている。そのため、グリーンサステイナブルケミストリー (Green Sustainable Chemistry, GSC) ¹ の観点からも、水を利用した反応は有機合成においてきわめて重要な反応である。その中でも 1-アルケンの水和は合成的に重要な変換反応である。

『高等学校 化学』の教科書においては、発展的内容として「マルコフニコフの法則」が記載されている。これは、ロシアの化学者 Markovnikov が発表した「プロペンなどのように、分子構造が二重結合に対して対称でないアルケンに HX 型 (H-Cl, H-OH など) の分子が付加する場合、アルケンの二重結合を形成する炭素原子のうち、水素原子の多い方に H が、水素原子の少ない方に X が付加しやすい」(Scheme 1) という経験則である。したがって、酸触媒による 1-アルケン (エチレンを除く) への水の付加では、第一級アルコールを得ることはできない。



Scheme 1. Markovnikov addition of HX to double bond of asymmetric alkenes

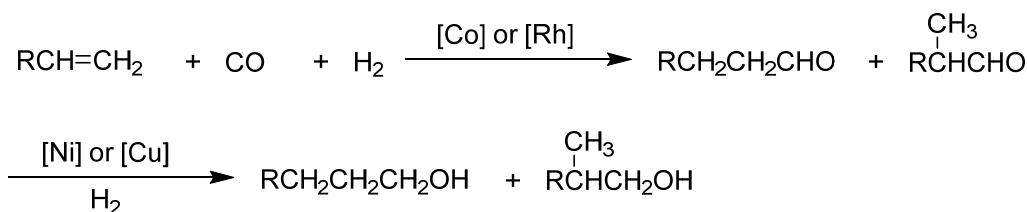
第一級アルコールを得るためには、工業的には、コバルトやロジウムのカルボニル触媒を用いてヒドロホルミル化によりアルデヒドを合成し、それを還元することにより生産されている (Scheme 2) ²。ヒドロホルミル化においては、直鎖アルデヒドと枝分かれのアルデヒドが生成するが、その比は反応条件により調節で

[†] 横浜国立大学教育学研究科

* 横浜創英中学高等学校

[‡] 横浜国立大学教育学部

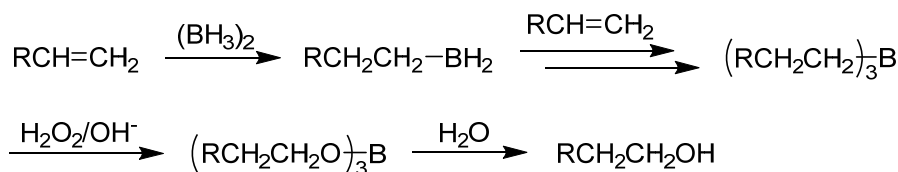
きる。ヒドロホルミル化は、通常、200~450 kg/cm², 100~200 °Cの高温・高圧の下で行われるため、耐圧装置がなければ合成することは困難である。



Scheme 2. Industrial method for producing primary alcohols

一方、実験室規模の実験において、1-アルケンを第一級アルコールに変換する方法として、ヒドロホウ素化を利用する方法が知られている。まず、1-アルケンをヒドロホウ素化してトリアルキルホウ素を合成し、それをアルカリ存在下で過酸化水素を用いて酸化した後、加水分解するものである (**Scheme 3**)。しかし、この方法は、量論反応であるため原子効率が悪いことや、大量のホウ酸塩が副生するなどの問題があった³。

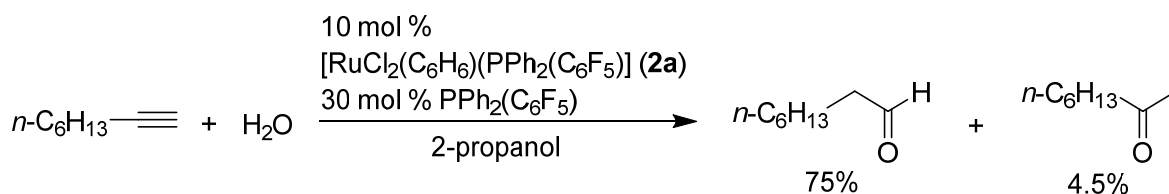
そこで、本研究では、1-アルキンの *anti*-Markovnikov 水和によるアルデヒドの合成反応を利用した第一級アルコールの合成について検討する。



Scheme 3. Hydroboration of 1-alkenes and oxidative hydration to primary alcohols

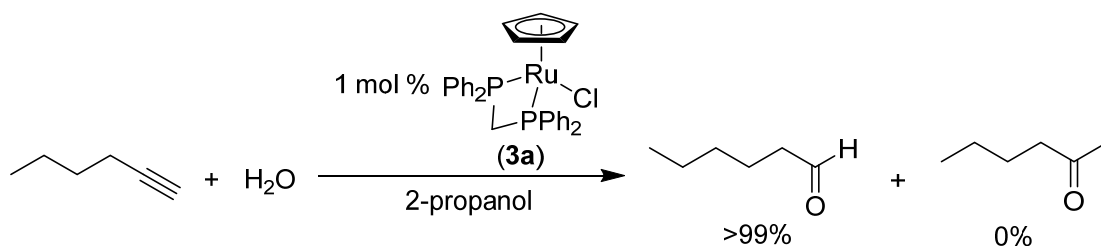
2. 1-アルキンへの水の *anti*-Markovnikov によるアルデヒドの合成

アルデヒドを主生成物とする1-アルキンの水和反応は1998年に若槻、徳永らによって初めて報告された⁴。徳永らは、触媒として [RuCl₂(C₆H₆){PPh₂(C₆F₅)}] (**1a**) と PPh₂(C₆F₅)、あるいは [RuCl₂(C₆H₆)₂ (**1b**) と P(3-C₆H₄SO₃Na)₃ を組み合わせた触媒系を用いており、副生成物としてケトンができていたものの、アルデヒドを主生成物として得ることに世界で初めて成功した。例えば、1-オクチンへの水の付加反応において、RuCl₂(C₆H₆){PPh₂(C₆F₅)} と PPh₂(C₆F₅) を触媒として用いて反応を行った場合、1-オクタナールを収率75%で得ることに成功している (**Scheme 4**)。しかし、この反応は10 mol %のルテニウム触媒、30 mol %のホスフィンが必要とし、触媒のターンオーバー数もわずか7.5という問題点があった。また、副生成物としてケトンも生成するため、反応の選択性についても問題点が残されていた。



Scheme 4. First *anti*-Markovnikov hydration of 1-alkyne to aldehyde

その後、鈴木のがわった研究グループにおいて研究が重ねられた結果、二座ホスフィン配位子をもつ RuCpCl(Ph₂P(CH₂)_nPPH₂) (*n* = 1 (**2a**), 2 (**2b**), 3 (**2c**), 4 (**2d**)) や少なくとも1つのアルキル基をもつモノホスフィ

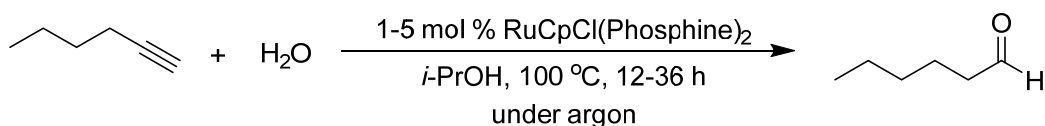


Scheme 5. Exclusive *anti*-Markovnikov hydration of 1-alkyne to aldehyde

ン配位子を2つもつ $\text{RuCpCl}(\text{P}(\text{CH}_3)_n\text{Ph}_{3-n})_2$ ($n = 1$ (**3a**), 2 (**3b**), 3 (**3c**))などのシクロペンタジエニルルテニウム(II)錯体を用いることにより、世界で初めて、ケトンを全く副生することなくアルデヒドのみを得ることに成功した (Scheme 5)⁵。これにより、課題とされていたターンオーバー数は100を超え、反応の選択性についても解決された。様々なルテニウム触媒を用いた1-ヘキシンの水和反応の結果について Table 1 に示す。

また、鈴木らは、 $\text{RuCpCl}(\text{dppm})$ (**2a**) を触媒として用い、種々の1-アルキンの水和反応について検討を行っている。直鎖脂肪族アルキンだけではなく、かさ高い*t*-ブチル置換基をもつアルキン、芳香族アルキンや、エーテル、エステル、ニトリルのような官能基をもつアルキンでも比較的高い収率でアルデヒドのみを高収率で得ることに成功している (Table 2)。

Table 1. Ruthenium complex-catalyzed *anti*-Markovnikov hydration of 1-hexyne^a



ruthenium complex ^b	mol %	time (h)	yield (%) ^c
$\text{RuCpCl}(\text{dppm})$ (2a)	1.0	12	>99
$\text{RuCpCl}(\text{dppe})$ (2b)	4.0	12	>99
$\text{RuCpCl}(\text{dppp})$ (2c)	5.0	36	73
$\text{RuCpCl}(\text{dppb})$ (2d)	5.0	36	97
$\text{RuCpCl}(\text{dppbts})$ (2e)	5.0	12	84
$\text{RuCpCl}(\text{dmpm})$ (2f)	5.0	36	38
$\text{RuCpCl}(\text{depe})$ (2g)	5.0	36	47
$\text{RuCpCl}(\text{PMePh}_2)_2$ (3a)	5.0	12	>99
$\text{RuCpCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ (3b)	1.5	12	97
$\text{RuCpCl}(\text{PMe}_3)_2$ (3c)	3.0	12	97

^a Conditions: alkyne or dialkyne, 1.0 mmol; $\text{RuCpCl}(\text{dppm})$, 1–5 mol %; H_2O , 0.75 mL; 2-propanol, 2.5 mL in a sealed tube under argon at 100 °C for 12–36 h. ^b dppm = bis-(diphenylphosphino)methane, dppe = 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane, dppp = 1,3-bis-(diphenylphosphino)propane, dppb = 1,4-bis(diphenylphosphino)butane, dppbts = 1,2-bis-(di-4-sulfonatophenylphosphino)benzene tetrasodium, dmpm = bis(dimethylphosphino)-methane, depe = 1,2-bis(diethylphosphino)ethane. ^c Determined by GC.

3. 1-アルキンへの水の *anti*-Markovnikov を利用した第一級アルコールの合成

アルコールは有機合成においても重要な化合物である。アルコールはアルケン、ハロゲン化アルキル、ケトン、エステル、アルデヒドなど、多くの有機化合物から合成することができ、かつ、逆にアルコールから他の有用な化合物へ変換することも可能である。

アルコールの合成法の1つに、アルデヒドとケトンを還元する方法がある。近年では、有機金属触媒を用

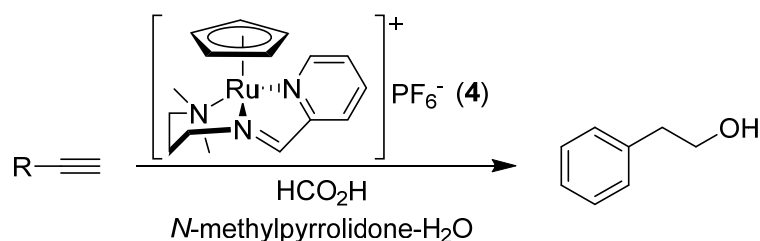
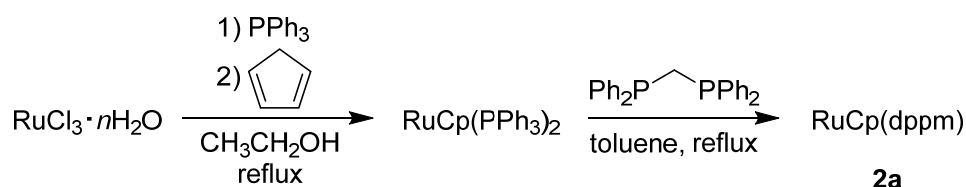
Table 2. *anti*-Markovnikov hydration of 1-alkyne catalyzed by RuCpCl(dppm)^a

$$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{under argon}]{\substack{2-10 \text{ mol } \% \text{ RuCpCl(dppm)} \\ i\text{-PrOH, } 100^\circ\text{C, } 12 \text{ h}}} \text{R}-\text{CH}_2-\text{CHO}$$

1-alkynes	products	2a , mol %	yield (%) ^b
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ -C≡C	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅ CHO	2.0	93
<i>n</i> -C ₁₀ H ₁₂ -C≡C	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃ CHO	3.0	94
≡C-(CH ₂) ₆ -C≡C	OHC(CH ₂) ₈ CHO	10.0	89
<i>t</i> -Bu-C≡C	<i>t</i> -BuCH ₂ CHO	10.0	81 ^c
PhCH ₂ -C≡C	PhCH ₂ CH ₂ CHO	3.0	93
PhCH ₂ O(CH ₂) ₂ -C≡C	PhCH ₂ O(CH ₂) ₃ CHO	3.0	94
PhCO ₂ (CH ₂) ₂ -C≡C	PhCO ₂ (CH ₂) ₃ CHO	8.0	85
NC(CH ₂) ₃ -C≡C	NC(CH ₂) ₄ CHO	10.0	88 ^d

^a Conditions: alkyne or dialkyne, 1.0 mmol; RuCpCl(dppm), 2–10 mol %; H₂O, 0.75 mL; 2-propanol, 2.5 mL in a sealed tube under argon at 100 °C for 12 h. ^b Isolated yield, except entry 4 which shows GC yield. ^c Heated for 24 h. ^d At 130 °C in 2-methoxyethanol.

いて1-アルキンの *anti*-Markovnikov 水和反応により第一級アルコールを合成する研究がされている。2014年, Seth B. Herzon らは, ルテニウム触媒 **4** 用いて1-アルキンから第一級アルコールを選択的に合成することに成功した (**Scheme 6**)⁶。この反応では, アルキンに対して4当量のギ酸および過剰の水を加えて反応を行っている。この反応で用いているルテニウム錯体触媒は, 配位子も合成しなければならず, 市販の RuCl₃ から合成するには, [RuCl₂(C₆H₆)₂]⁷, [RuCp(C₆H₆)]PF₆⁸, [RuCp(CH₃CN)₃]PF₆⁹等を経由する多段階の合成を要する。錯体合成に関しては RuCl₃ から2段階で合成できる RuCpCl(dppm) (**2a**)の方が優位性をもつ (**Scheme 7**)¹⁰。

**Scheme 6.** Syntheses of primary alcohols using *anti*-Markovnikov hydration of 1-alkynes by Herzon (2014)**Scheme 7.** Synthesis of chloro(ctclopentadienyl)(bis(diphenylphosphino)methane)ruthenium (II)

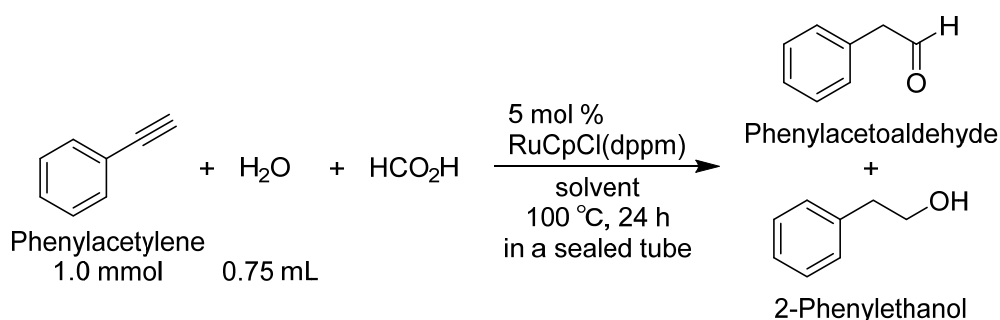
そこで, 本研究では, シクロペンタジエニル配位子を有し, 15 族のリンを含有するホスフィン化合物, 特に二座ホスフィン配位子を有するルテニウム錯体触媒 RuCpCl(dppm) (**2a**) を用いて1-アルキンから第一級アルコールの合成反応について検討を行った。錯体 **2a** は, **Scheme 7** に示すように合成が比較的容易であり, 空気中でも安定な錯体である。前述のように, 錯体 **2a** を触媒とした1-アルキンの *anti*-Markovnikov 水和反応

では、100%の選択率でアルデヒドを合成することができ、カチオン性の反応中間体を安定化させる PF_6^- や $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ などの塩を加える必要はない。この反応に、還元剤であるギ酸を加えるだけで第一級アルコールを合成できるとすれば、錯体 **2a** の触媒としての有用性が広がり、かつ、実験室規模の第一級アルコールの有用な合成法となり得る。

そこで、本研究では、1-アルキンへの水の *anti*-Markovnikov を利用し、反応系に還元剤であるギ酸を共存させることにより第一級アルコールの合成を試みた。

(1) 代表的な実験方法 (Scheme 8)

磁気回転子を入れた 20 mL 栓付き試験管に 5 mol % の $\text{RuCpCl}(\text{dppm})$ (**2a**) を入れ、窒素で置換した後、窒素雰囲気下で 2-プロパノール 2.5 mL, ギ酸 0.15 mL (4.0 mmol), 蒸留水 0.75 mL, フェニルアセチレン 1.0 mmol を加えた。密栓した後、攪拌しながら、オイルバス中、所定温度で所定時間反応させた。収率は GC 分析の結果より算出した。



Scheme 8. Syntheses of primary alcohols using *anti*-Markovnikov hydration of 1-alkynes catalyzed by $\text{RuCpCl}(\text{dppm})$ (**2a**)

(2) 反応溶媒とギ酸量の収率および選択率に及ぼす影響

1-アルキンの *anti*-Markovnikov 水和によるアルデヒドの合成では、錯体 **2a** を触媒として用い、溶媒として 2-プロパノールを用いて検討してきた (Table 1, 2)。そこで、① 2-プロパノールを溶媒として用い、ギ酸を 1-アルキンに対して 4 当量加える、② 溶媒として 2-プロパノールを用いず、過剰のギ酸を溶媒兼還元剤として用いる、という 2 つの方法を検討した。1-アルキンとしてフェニルアセチレンを用いて実験を行った結果を Table 3 に示す。

2-プロパノールを溶媒とし、4 当量のギ酸を用いた場合、フェニルアセチレンは 100% 転化したものの、アルデヒドが主生成物として収率 91% で得られ、アルコールの収率はわずか 9% であった。一方、大過剰のギ酸を溶媒兼還元剤として用いた場合には、アルコールが主生成物として収率 78% で得られ、アルデヒド収率は 21% であった。この結果から、まず、フェニルアセチレンと水が反応してフェニルアセトアルデヒドが生成し、次いで、ギ酸が水素源となって生成したアルデヒドが還元されて 2-フェニルエタノールが生成したと推測される。

本実験の結果と、 $\text{RuCpCl}(\text{dppm})$ (**2a**) がギ酸に可溶性なことから、以降の実験では、ギ酸を反応基質兼

Table 3. Effects of the amounts of solvent and formic acid for yields^a

amounts of solvent and formic acid		yield (%) ^b	
2-propanol	formic acid	PhCH_2CHO	$\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
2.5 mL	0.15 mL (4.0 mmol)	91	9
0.0 mL	2.0 mL (53 mmol)	21	78

^a Conditions: phenylacetylene, 1.0 mmol; $\text{RuCpCl}(\text{dppm})$, 5 mol %; H_2O , 0.75 mL; 2-propanol; formic acid in a sealed tube at 100 °C for 24 h. ^b Determined by GC.

溶媒として検討を行った。

(3) 反応時間の検討

前記の推測を裏付けるため、ギ酸を溶媒兼還元剤として用い、反応時間の影響を検討した。その結果を **Table 4** に示す。反応時間を 24 時間から 48 時間に延ばすと、フェニルアセトアルデヒドは検出されず、2-フェニルエタノールがほぼ定量的に得られた (**Table 4**)。この結果から、フェニルアセチレンと水が反応してフェニルアセトアルデヒドが生成し、次いで、ギ酸が水素源となって生成したアルデヒドが還元されて 2-フェニルエタノールが生成するという反応機構が確認された。

化学反応では、反応時間を長くすると収率が高くなる一方で、副生成物を生成したり、生成物が分解したりするリスクがあるが、この反応では、生成した 2-フェニルエタノールが分解したり、他の物質に変換したりすることはなかった。

Table 4. Effects of reaction time.^a

reaction time (h)	yield (%) ^b	
	PhCH ₂ CHO	PhCH ₂ CH ₂ OH
24	21	78
48	0	100

^a Conditions: phenylacetylene, 1.0 mmol; RuCpCl(dppm), 5 mol %; H₂O, 0.75 mL; 2-propanol; formic acid in a sealed tube at 100 °C for 24–48 h. ^b Determined by GC.

(4) 開放系での検討

磁気回転子を入れた 50 mL ニロナスフラスコに錯体 **2a** 185 mg (0.25 mmol) を入れ、ジムロート冷却器を付けて窒素置換した後、窒素雰囲気下でギ酸 10 mL、水 3.75 mL、フェニルアセチレン 0.55 mL (5 mmol) を入れた。窒素ラインにつないで開放系にした状態で、攪拌しながら 100 °C のオイルバス中で 24 時間反応させた。反応終了後、GC 分析の結果から収率算出した。その結果を **Table 5** に示す。

密閉系では、24 時間の反応ではアルコールが 78% しか得られず、定量的に得るのには 48 時間を要した。これに対し、開放系では 24 時間で定量的にアルコールに変換された。このことから、ギ酸による還元では二酸化炭素が発生するため、開放系の方がギ酸による還元が有利であると推測される。

(5) 脂肪族 1-アルキンへの水の *anti*-Markovnikov を利用した第一級アルコールの合成の検討

脂肪族 1-アルキンとして、1-ヘキシシンおよび 1-オクチンを用いて検討したところ、いずれからでも対応するアルデヒドのみが得られ、アルコールは検出されなかった。

Table 5. Effects of equipment^a

equipment	yield (%) ^b	
	PhCH ₂ CHO	PhCH ₂ CH ₂ OH
in a sealed tube	21	78
opened flask	0	100

^a Conditions: phenylacetylene, 1.0 mmol; RuCpCl(dppm), 5 mol %; H₂O, 0.75 mL; 2-propanol; formic acid at 100 °C for 24 h. ^b Determined by GC.

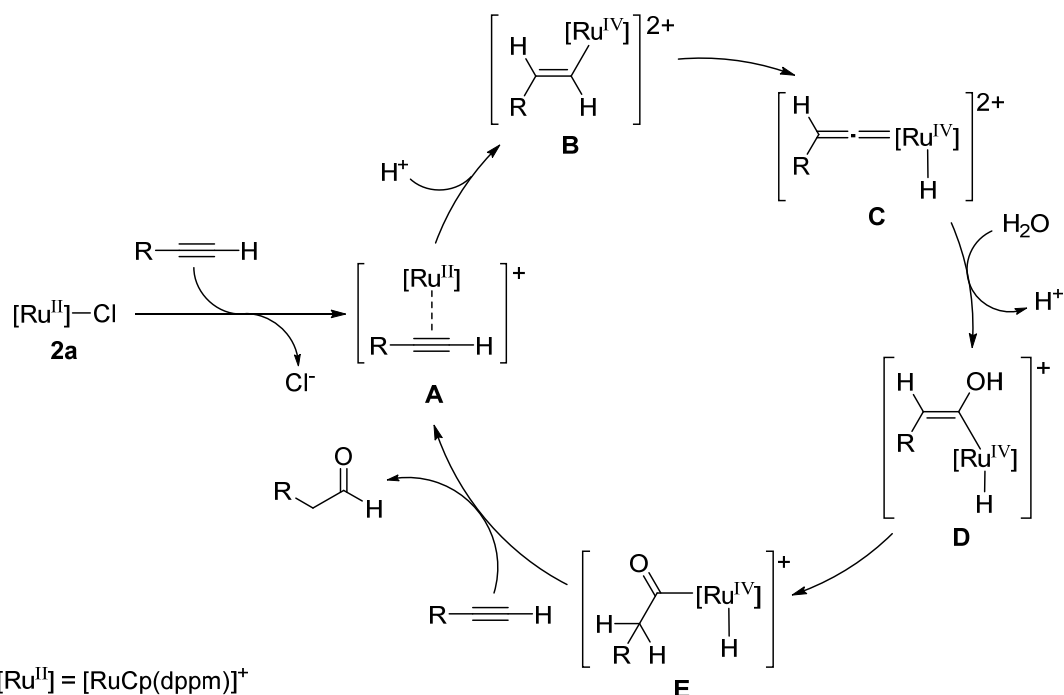
4. 1-アルキンの *anti*-Markovnikov 水和反応を利用した第一級アルコールの生成機構

二座ホスフィン配位子をもつシクロペンタジエニルルテニウム錯体 **2a** を触媒とする 1-アルキンの *anti*-Markovnikov 水和反応の反応機構系の反応機構については、実験結果および計算科学による考察から、

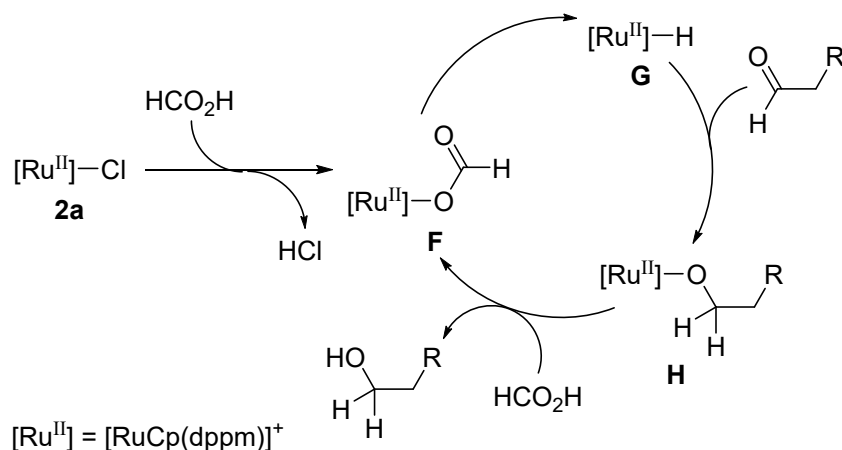
鈴木らの研究グループによってすでに報告されている¹¹。研究結果から、本反応においては、アルデヒドが生成した後、第一級アルコールが生成すると考えられることから、**Scheme 9**に示す反応機構によってアルデヒドが生成し、次いで、ギ酸による還元が進む(**Scheme 10**)と推測される。

まず、錯体 **2a** から塩化物イオンが解離してカチオン性ルテニウム(II)錯体となり、その空いた配位座に1-アルキンが配位してアルキン配位錯体 **A** が生成する。次いで、プロトン化されてアルケニルルテニウム(IV) **B** となり、ヒドリドがルテニウム上に転移してビニリデンルテニウム(IV) **C** が生成する。続いて、カルベン炭素がヒドロキシイオンによる求核付加を受けてヒドロキシアルケニルルテニウム(IV) **D** が生成すると、すぐにアシルルテニウム(IV) **E** に異性化する。最後に、アルデヒドが還元的脱離をし、空いた配位座に1-アルキンが配位するとアルキン配位錯体 **A** が再生し、触媒サイクルが完成する。

また、**Scheme 10**に示すように、錯体 **2a** はギ酸存在下でアルデヒドの還元触媒としても働くものと推測さ



Scheme 9. Plausible mechanism for hydration of 1-alkyne to aldehyde catalyzed by $\text{RuCpCl}(\text{bppm})$ (**2a**)



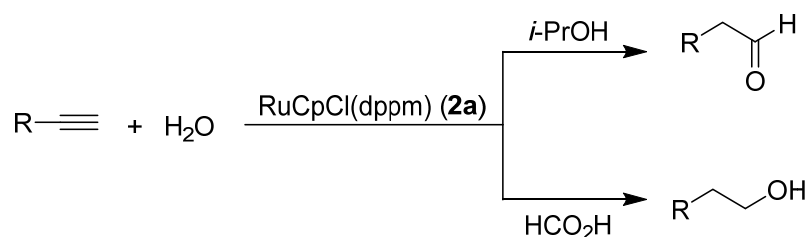
Scheme 10. Plausible mechanism for reduction of aldehyde in the presence of formic acid and catalytic amount of $\text{RuCpCl}(\text{bppm})$ (**2a**)

れる。錯体 **2a** は塩化物イオン配位子が容易に解離するため、ギ酸と反応してホルメート錯体 **F** が生成し、脱カルボニルによりヒドリド錯体 **G** となる。この錯体 **G** がアルデヒドと反応してアルコキシド錯体 **H** が生成し、ギ酸との反応によりアルコールが解離するとともに錯体 **F** が再生する。

5. まとめ

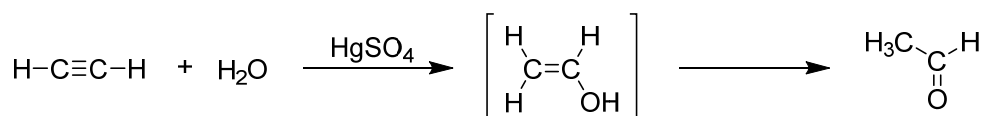
有機化合物に水を反応させてアルコールやカルボニル化合物に変換する反応は、極めて重要な反応である。1-アルキンへの水の付加反応では、通常、Markovnikov 則にしたがってケトンが優先して生成するが、近年、RuCpCl(dppm) (**2a**) 触媒を用いると *anti*-Markovnikov 付加が進行し、アルデヒドのみが得られることが報告された⁴。そこで、本研究では、1-アルキンと水の反応においてギ酸を溶媒兼還元剤として用いることにより、第一級アルコールを選択的に合成する方法について検討し、その結果、フェニルアセチレンから 2-フェニルエタノールを 100%収率で得ることに成功した。

この反応は、見方を変えると、RuCpCl(dppm) (**2a**) 触媒を用いて 1-アルキンと水を反応させるとき、溶媒を 2-プロパノールとギ酸を使い分けることで、アルデヒドと第一級アルコールを作り分けることができる方法を提供するものである (Scheme 11)。



Scheme 11. Syntheses of aldehyde and primary alcohol from 1-alkyne

本研究は「不飽和炭化水素の水和反応」を扱っているという点で、『高等学校 化学』の「有機化合物の性質と利用」の単元の内容と関連がある。高等学校では、有機化学においてアセチレンの種々の反応を学ぶ。高等学校「化学」の教科書においては、「硫酸水銀(II)などを触媒としてアセチレンに水を付加させると、不安定なビニルアルコールを経て、ただちに異性体のアセトアルデヒドに変わる」(Scheme 12)と記載されている。



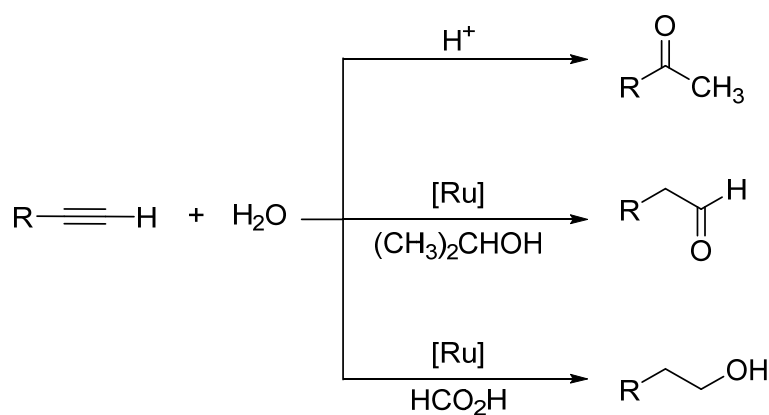
Scheme 12. Hydration of acetylene catalyzed by HgSO₄

また、アルケンやアルキンの様々な反応に加え、発展的な内容として Markovnikov 則を扱う。これは、ロシアの化学者 Markovnikov が発表した「プロペンなどのように、分子構造が二重結合に対して対称でないアルケンに HX 型 (H-Cl, H-OH など) の分子が付加する場合、アルケンの二重結合を形成する炭素原子のうち、水素原子の多い方に H が、水素原子の少ない方に X が付加しやすい」(Scheme 1) という経験則である。したがって、酸触媒による 1-アルケン (エチレンを除く) への水の付加では、第一級アルコールを得ることはできない。

以上の内容に本研究の内容を関連させることが可能である。本研究では置換基をもつ 1-アルキンを用いているため、アセチレンの水和反応に加えて、ケトンを合成する反応とアルデヒドを合成する反応を関連させることができる。Markovnikov 則にしたがって水が付加すれば、不安定な中間体のビニルアルコールを経て、

ケトンが主生成物として得られる。しかし、ルテニウム触媒を使うことによってアルデヒドが主生成物として得られ、さらにはギ酸存在下で反応を行うことにより第一級アルコールが得られることから、触媒の有用性の理解にもつながる (Scheme 13)。

本研究では、有機金属触媒と用いており、窒素雰囲気下で実験を行っているため、生徒実験として扱うのは困難である。しかし、アセチレンの反応や Markovnikov 則を指導する際には、本研究を通してアルキンの水和反応や *anti*-Markovnikov 付加反応などを例として示しながら授業で伝えることで、教科書で学ぶ反応がより具体的になると考えられる。



Scheme 13. Syntheses of ketone, aldehyde, and primary alcohol from 1-alkynes

参考文献

- Anastas, P. T.; Warner, J. C. 「グリーンケミストリー」日本化学会・科学技術戦略推進機構 訳編; 渡辺 正, 北島 昌夫 訳; 丸善(株), 1999; p.29.
- Weissermel, K.; Arpe, H.-J. 「工業有機化学—主要原料と中間体—」向山 光昭 監訳; (株)東京化学同人, 1978; p.119.
- 近藤 輝幸 *科学と教育* **2006**, *54*, 212–213.
- Tokunaga, M.; Wakatsuki, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2867.
- (a) Suzuki, T.; Tokunaga, M.; Wakatsuki, Y. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 735-737; (b) 鈴木 俊彰, 若槻 康雄, 徳永 信 日本国特許庁公開特許公報特開 2002-114730, 特許公報特許第 3624312 号.
- Zeng, M.; Li, L.; Herzon, S. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7058.
- Bennet, M. A.; Smiyh, A. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233.
- Robertson, I. W.; Stephenson, T. A.; Tocher, D. A. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228*, 171.
- Gill, T. P.; Mann, K. R. *Organometallics* **1982**, *1*, 485.
- (a) Bruce, M. I.; Windsor, N. J. *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 1601; (b) Ashby, G. S.; Bruce, M. I.; Tomkins, I. B.; Wallis, R. C. *Aust. J. Chem.* **1979**, *32*, 1003; (c) Treichel, P. M.; Komar, D. A.; Vincenti, P. J. *Synth. React. Met.-Org. Chem.* **1984**, *14*, 383; (d) Ballester, L.; Gutiérrez, A.; Perpiñán, M. F. *J. Chem. Educ.* **1989**, *66*, 777.
- Tokunaga, M.; Suzuki, T.; Koga, N.; Fukushima, T.; Horiuchi, A.; Wakatsuki, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11917.