

25 有機合成 VII

有機金属試薬による合成

1 有機金属化合物を用いる合成反応の実験法1

- 1・1 反応装置1
- 1・2 不活性雰囲気の設定4
- 1・3 有機金属試薬の濃度決定6

2 1族有機金属化合物を用いる合成9

- 2・1 リチウム9
 - 有機リチウム化合物のつくり方 (9)
 - 有機リチウム化合物による炭化水素の合成 (11)
 - 有機リチウム化合物によるハロゲン化合物の合成 (13)
 - 有機リチウム化合物によるアルコールの合成 (13)
 - 有機リチウム化合物によるエーテルの合成 (19)
 - 有機リチウム化合物によるアルデヒドの合成 (20)
 - 有機リチウム化合物によるケトンの合成 (23)
 - 有機リチウム化合物によるカルボ

ン酸およびその誘導体の合成 (31)

有機リチウム化合物による含窒素化合物の合成 (36)

有機リチウム化合物による含硫黄・含セレン化合物の合成 (42)

- 2・2 ナトリウム51
 - 有機ナトリウム化合物のつくり方 (51)

有機ナトリウム化合物による合成 (51)

- 2・3 カリウム54
 - 有機カリウム化合物のつくり方 (54)

有機カリウム化合物による合成 (54)

3 2族有機金属化合物を用いる合成59

マグネシウム59

- 3・1 Grignard 試薬を用いる付加反応60
 - 炭素-酸素二重結合への付加反応 (60)

炭素-窒素多重結合 (65)	
炭素-炭素多重結合 (67)	
3・2 Grignard 試薬を用いる求核置換反応	68
炭素-炭素結合生成反応 (68)	
炭素-ヘテロ原子結合生成反応 (68)	
3・3 他の有機マグネシウム化合物	70
4 12 族有機金属化合物を用いる合成	73
4・1 亜鉛	73
Reformatsky 反応 (73)	
Simmons-Smith 反応 (76)	
他の反応 (77)	
4・2 カドミウム	79
4・3 水銀	80
5 13 族有機金属化合物を用いる合成	83
5・1 ホウ素	83
有機ホウ素化合物のつくり方と反応の概観 (83)	
有機ホウ素化合物による飽和炭化水素の合成 (85)	
有機ホウ素化合物によるアルケンの合成 (87)	
有機ホウ素化合物によるアセチレン, クムレンの合成 (93)	
有機ホウ素化合物によるハライドの合成 (95)	
有機ホウ素化合物によるアルコールの合成 (96)	

有機ホウ素化合物によるアルデヒド, ケトンの合成 (110)	
有機ホウ素化合物によるカルボン酸およびその誘導体の合成 (121)	
有機ホウ素化合物による含窒素化合物の合成 (127)	
有機ホウ素化合物による含硫黄化合物の合成 (129)	
5・2 アルミニウム	134
アルミニウム化合物のつくり方と反応の概観 (134)	
アルミニウム化合物を用いた炭化水素の合成 (135)	
アルミニウム化合物を用いたハライドの合成 (139)	
アルミニウム化合物を用いたアルコールの合成 (139)	
アルミニウム化合物を用いたエーテルの合成 (144)	
アルミニウム化合物を用いたアルデヒド, ケトンの合成 (145)	
アルミニウム化合物を用いたカルボン酸およびその誘導体の合成 (149)	
アルミニウム化合物を用いた含窒素化合物の合成 (150)	
アルミニウム化合物を用いた含硫黄・含セレン化合物の合成 (153)	

6 14 族有機金属化合物を用いる合成

- 157
- 6・1 ケイ素 157
- はじめに (157)
- ビニルシラン (158)
- アリルシラン (162)
- アルキニルシラン, 2-プロピニルシランおよびアレニルシラン (167)
- アリールシラン (169)
- α -シリルカルボアニオンの生成と反応 (170)
- アシルシラン (173)
- シリルエノールエーテルおよびケテンシリルアセタール (174)
- ヨードシランおよび関連ハロシラン (178)
- アルキルシリルエーテルおよびケイ素-ヘテロ原子化合物 (180)
- ヒドロシラン (184)
- 高配位有機ケイ素化合物 (185)
- フッ化物イオンによる炭素-ケイ素結合切断反応 (188)
- その他のケイ素試薬および反応 (191)
- 6・2 スズ 198
- はじめに (198)
- アリルスズ (199)
- ビニルスズ, アルキニルスズおよびアリールスズ (208)
- アレニルスズおよびプロパルギルスズ (214)

- アルキルスズ (215)
- α -ヘテロ原子置換スズ (219)
- スズエノラート (223)
- スズヒドリド (226)
- スタンニルメタルおよびスタンニルメチルリチウム (230)
- スズ-ヘテロ原子化合物 (235)
- スズカチオンの脱離しやすさを利用した反応 (239)

6・3 鉛 245

7 3 族有機金属化合物を用いる有機合成 251

- 7・1 セリウム 252
- 有機セリウム試薬の調製とカルボニル化合物との反応 (252)
- RMgX-CeCl₃ 系試薬とカルボニル化合物との反応 (255)
- 7・2 サマリウム 256
- SmI₂ を用いる有機官能基の還元 (257)
- 低原子価サマリウムを用いる炭素-炭素結合形成反応 (257)
- 7・3 3 族有機金属化合物を触媒とする合成 261

8 4 族有機金属化合物を用いる合成 263

- 8・1 チタン 264
- 有機チタン化合物とカルボニル化合物との付加反応 (264)
- アリルチタンおよびプロパルギルチタンとカルボニル化合物との

	付加反応 (268)
	求核置換反応 (271)
	Wittig 型 オレフィン 化 反 応 (273)
8・2	ジルコニウム……………276
	有機ジルコニウム化合物とカルボ ニル化合物との付加反応 (276)
	ヒドロジルコニウム化反応 (277)
8・3	アルドール反応……………279
8・4	Ziegler 型 反 応 剤 を 用 いる 合 成 反 応 ……………280
	ヒドロアルミニウム化反応 (280)
	カルボアルミニウム化反応 (282)
	ヒドロマグネシウム化反応 (282)
8・5	不斉酸化反応……………284
	不斉エポキシ化反応 (284)
	不斉酸化反応 (286)
8・6	低原子価チタン化合物を用いる合成 反応……………287
8・7	Lewis 酸としての利用……………289
	酸素官能基を有する化合物と求核 試薬の反応 (289)
	光学活性チタン化合物を触媒とす る反応 (290)
8・8	官能基変換反応……………291
9	5, 6, 7 族有機金属化合物を用い る合成 ……………293
9・1	ニオブ, タンタル……………293
9・2	クロム, モリブデン, タングステン ……………295
	クロム-アレーン錯体 (295)
	クロム-カルベン錯体 (297)

クロム-炭素 σ 結合をもつ化合物
(300)

9・3	マンガン……………302
-----	--------------

10 8, 9, 10 族有機金属化合物を用 いる量論的合成 ……………305

10・1	鉄……………305
	鉄カルボニル錯体 ($\text{Fe}(\text{CO})_5$ と $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$) (305)
	(η^5 -シクロペンタジエニル) 鉄 (η^1 -炭素配位子) 錯体 (311)
	カルベン鉄錯体を用いるオレフ インのシクロプロパン化反応 (314)
	η^2 -オレフィン鉄錯体を用いる合 成反応 (314)
	η^1 -アリル鉄錯体 (321)
	η^3 -アリル鉄錯体 (322)
	カチオン性 η^2 -アセチレン鉄錯 体 (323)
	η^4 -ジエン鉄錯体 (323)
	η^5 -ペンタジエニル鉄カチオン錯 体の合成とその反応 (326)
10・2	コバルト……………331
	オクタカルボニルニコバルト $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を用いる反応 (331)
	$\text{ClCo}(\text{PPh}_3)_3$ を用いるキノンの 合成 (342)
	$\text{CpCo}(\text{PPh}_3)_2$ および CpCo $(\text{CO})_2$ を用いる反応 (344)
10・3	ロジウム……………349
	$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ によるアルデヒド および酸ハロゲン化物の脱カル

	ボニル化 (349)	
	RhCl(PPh ₃) ₃ を用いるジインの 環化反応 (352)	
10・4	ニッケル353	
	ニッケル(0)錯体による有機ハロ ゲン化物などのカップリング 反応 (354)	
	η^1 -アルキルニッケル錯体と求電 子試薬との反応 (361)	
	η^3 -アリルニッケル(II)錯体 (362)	
	ニッケル(0)錯体とオレフィン, アセチレン類との反応 (364)	
10・5	パラジウム367	
	η^1 -アルキルパラジウム錯体を経 由する反応 (367)	
	η^2 -アルケン-パラジウム(II)錯 体を経由する反応 (372)	
	η^3 -アリルパラジウム(II)錯体を 經由する反応 (381)	

11 8, 9, 10族有機金属化合物を用 いる触媒的合成389

11・1	はじめに389
11・2	ニッケル390
11・3	パラジウム396
11・4	白金428
11・5	コバルト430
11・6	ロジウム, イリジウム433
11・7	ルテニウム, オスミウム440

12 11族有機金属化合物を用いる 合成447

12・1	銅447
	試薬の調製について (447)
	炭素-炭素結合生成反応 (452)
	炭素-ヘテロ原子結合生成反応 (478)
12・2	銀, 金486