ペリ環状反応による分子設計

佐々木 正*

Molecular Design by Pericyclic Reactions

Tadashi SASAKI*

I. はじめに

岩波の理化学辞典第3版によると化学構造式は“単体あるいは化合物の分子内において、それを構成する各原子が相互にどのように結合しているかを各原子の原子価を示す線を用いて表示した化学式”と定義され、化学結合の理論的基礎がまだ十分でなかった19世紀に、とくに有機化学の分野で提案されたものであることが付記されている。このことは、現在の主として物理的方法により構造を知るまでは、分子を構成する原子の組換えを行なう反応がとくに有機化合物構造決定の分野で大きな役割を演じてきたことを示している。以上の背景のもとに化学構造と化学反応との関係が有機化学の主軸の一つとなっていることは今も昔も変りはないが、その示す内容となると大きな変動がみられ、化学構造からは予測できないような反応に獨創性を求める傾向が増大してきた。一方これらの反応を用い一定構造のものをつくらうとする合成化学者は日々“at random”に増大する多くの反応例の整理にいとまがない。それにも関わらず既知の反応例が合成化学的に合目的なものとは限らず、自分に望ましい反応例の見出せぬ場合が余りにも多い矛盾をいつも痛感させられている。合成化学がまづ遭遇する問題は従来の反応の整理(分類)法が反応の側からいえば合理的であっても合成化学的に有用(便利)であることを意味しないことであろう。筆者はその意味で30年前の学生時代に読んだ Weygand の有機化学実験法¹⁾に述べられたその獨創的反應類別法に感銘をうけたことを想起するが、その思想が最近読んだその第4版²⁾にそのまま受継

がれていることに再び驚嘆させられた。有機化合物を炭素骨格の化合物とするとその炭素骨格に主体性をおくこの分類法が合成化学者にとって最も合理的とするのが筆者の個人的見解であり、有名な Theilheimer の合成化学シリーズの分類法もこれに基づいているのも宜なるかなと思っている³⁾。参考までにそれを表1に示す。

表1 有機合成分類法

- 1) 炭素骨格を変えない反応官能基の相互変換*
- 2) 新しい炭素-炭素結合形成=炭素骨格形成*
- 3) 炭素-炭素結合開裂
- 4) 転位

Hendrickson-Cram-Hammond の有機化学教科書⁴⁾(以下 H-C-H 教科書と略す。本書は有機化学における合成化学と反応化学の位置をわけて論じている意味で筆者は高く評価している)では、表中*印のごとく二大別して合成化学部門で述べ、反応の第一義的分类である i) 置換, ii) 付加, iii) 脱離, と対応させ、3) はフラグメンテーションとして脱離の変形と考え転位は前記3種類のどれかが連続したものとしている。筆者はかねてより複素環化合物の合成化学を研究対象としている⁵⁾が、この場合も研究は複素環骨格合成と側鎖変換に二大別され、その前者例が後者例に比しその数量において小であるのは、合成化学といえは兎かく官能基変換を意味することが多かったのと同じである。筆者は現任地着任以来骨格合成を研究の主体と考え、複素環骨格合成の立場から1,3-双極性環状付加反応を検討し1971年までの研究を総説として本誌に投稿⁶⁾した。本稿はその後現在にいたる研究内容の紹介であるが、ここでは双極性環状付加反応を拡張してペリ環状反応と一般化し、複素単環というよりは炭素環も含めた縮合環系を取り扱っている。後述のごとくペリ環状反応の理論の進歩とともに生成する環

* 名古屋大学工学部工業有機化学科 ()
Institute of Applied Organic Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University ()

系の構造をある程度予見しうるところから“分子設計”なる表現を付している点、前総説と異なっている。

II. ペリ環状反応

環状遷移状態を経るところからペリ環状反応と呼ばれるこの反応はこれまででも Diels-Alder 反応 (D-A, 反応と略), Cope 転位, Claisen 転位としてその例は知られていたが、大きく合成化学者の魅力となった源は Woodward-Hoffmann 則 (W-H 則と略) の発表で、これについては前総説⁹⁾でも触れた。H-C-H の教科書⁶⁾によるとペリ環状反応の基本的な特徴は、関与する原料の原子価軌道が生成物の原子価軌道になめらかに移行してゆく^{*1)}点であるが、この移行は両軌道のまざり合った環状遷移状態をへる。この反応を支配する基本原理は、原料の軌道の対称性が生成物のそれに移り変る際に保存される限りその遷移状態のエネルギー準位は比較的 low、反応が起り易いということで、軌道対称保存則とも呼ばれる。換言すれば原料と生成物の軌道の対称性が同一 (保存) である場合その反応を対称性許容 (エネルギー的に好ましい)、逆に対称性が保持されぬ場合その反応を対称性禁制 (エネルギー的に好ましくない) とよび、その前者は基底状態での加熱反応 (4)、後者は励起状態での光反応 ($h\nu$) で反応を開始させるのを原則^{*2)}とする。H-C-H の教科書⁶⁾によるとペリ環状反応が他の反応と異なる点は、1) その反応機構をしらべると、中間体がイオンであるのか遊離基であるのか判然としな。2) 親電子試薬も求核試薬も反応には関与しない。3) 反応は溶媒や触媒で大きな影響を受けない。4) 協奏反応で、環状遷移状態は唯一で、そこで2個またはそれ以上の結合の生成、開裂が起る。であるといっている。Kosower⁷⁾ は反応の遷移状態から反応を、極性 (電荷の分離、分散を含む)、遊離基性 (不対電子の生成、移動を含む)、イソ極性 (極性でも遊離基でもないもの) と三大別しているが、ペリ環状反応はそのイソ極性に属すると考えられるが、極性遷移状態をへる協奏的ペリ環状反応もよく知られている。Gill と Willis⁸⁾ はペリ環状反応の三大特徴として、1) 原料と生成物の中少なくとも1分子は不飽和化合物である。2) この反応では σ -結合の形成または開裂、 π -結合の消費または生成が起る。3) 電子再編成は関与原子中心の環状配列で起る、をあげているが、その3)からすべてのペリ環状反応は環状付加または逆環状付加となろう。以上の説明はペリ環状反応

の外郭を把握するのに便利であるが、それが合成化学の有用性とどのように結びつくかが問題である。H-C-H の教科書⁶⁾ではペリ環状反応が合成化学における実用性の点で非常に重要である理由として第一に、この反応により新しい炭素-炭素の σ -結合を形成することが可能になる。すなわち炭素骨格を作るのに便である。第二に、この反応は一般に外的条件の影響と無関係で、他の反応でしばしば複雑な因子となる溶媒、触媒、副反応などの予期しない効果をさけることができる。第三に、反応の立体特異性がきわめて高く、イオン反応とはちがった法則にしたがって反応する (したがってイオン反応では得難い型の生成物を得ることができる)^{*3)}をあげているが、筆者はさらに第四として、反応条件として問題になるのは熱と光であり、両者は相補の関係にある。第五として生成物の構造を (立体化学) W-H 則にしたがって解明予見することができ、分子設計が可能である、の2点をさらに付記したい。

W-H 則のペリ環状反応に対する応用については多くの成書¹⁰⁻¹³⁾があり、ここでは触れないが、その理論的アプローチとして福井教授により発展させられたフロンテア軌道論と W-H により主に用いられた相関図によるアプローチが普通である。その前者では MO の知識を必要とし、反応種の相互作用をする方法 (たとえば反応種の HOMO (最高被占軌道) と LUMO (最低空軌道) の重なり合いが最大になる位置と方向に反応が進行する) が問題となり、LUMO-HOMO の相互作用の重要性を強調するのに対し後者は一つの軌道から他の軌道への移行をそれら軌道間 (反応物 $\leftrightarrow$ 生成物) の一つの相関々係としてとらえ、そのような反応物の軌道と生成物の軌道の相関々係を示す軌道エネルギー図 (これを相関図という) を用いて反応の解明を行なうもので図の片側に原料のだいたいのエネルギー準位、反対側には生成物のそれを記し、一つの接近の方向を仮定して接近の間中保持される対称性にしたがって両側の準位を分類、同じ対称性をもつ準位を結びつけることにより反応の遷移状態に関する知見を得る。Gill と Willis⁸⁾によるとこの相関図作成の際留意すべきこととして (1) 原料、中間体、生成物の原子中心の相対位置は一定でなければならぬ。(2) 1個以上ある可能性をもつ適当な対称因子を描くが、これらの因子は反応により生成または解裂する結合を切断しなければならず、それが実際価値を持つなら反応中存在しなければならぬ。(3) 反応物の適切な分子軌道と同数のものを生成物中に考えるが、それら分子軌道は反応過程により最大影響をうけるものを選ぶ。選ばれた

*1) 反応の立体化学的経路が原料と生成物との軌道の対称性に支配される

*2) 原則の意味は唯一の遷移状態をへる協奏反応ということで、一個以上の遷移状態をへる非協奏反応に対応する。

*3) 筆者加筆

分子軌道は軌道混成の変化の起る原子中心、隣接原子との結合関係を変える原子中心と必ず結合していなければならぬ、エネルギー準位に影響を与えるような結合の増大や短縮が反応中に起っても σ -骨格の分子軌道はこの一次取り扱いでは無視できる。これらのエネルギー変化は主結合再編成過程で起るエネルギー変化に比しずっと小さいと考えられる。(4) 選ばれた分子軌道は一定の対称因子に対し対称的(S)か非対称的(A)に分類される、もし2個の重要な対称因子が存在する場合はそれぞれにつき前記分類し、その順もまづ因子1ついで因子2について行なうがここで $SA \rightleftharpoons AS$ を留意すべきである。(5) 反応物における特定対称の準位数は生成物における同一対称の準位数と同一でなければならぬ、でないと選ばれた対称因子はなんら実質的価値を持たない。(6) S対称の最低エネルギー準位が反応物と生成物との間で相関しなければならぬが、このことはA対称の最低エネルギー準位でも同じで、これを図示するのが最良である、以上はW-Hの相関図作製に対する一般注釈、注意と併用すると便利であるので特に記した。

III. ペリ環状反応の種類と特徴

H-C-Hの教科書⁹⁾ではペリ環状反応として、電子環状反応、環状付加反応、シグマトロピー転位と三大別しているが、原報のW-H⁹⁾ではその他に原子団の転移および脱離、二次効果、キレトロピー反応とケテンの環状付加反応が加わり、Gill-Willis⁹⁾ではW-Hでの二次効果とケテンの環状付加反応がないがいはあるが全体として大差はない。本稿では次のIVの説明を容易ならしめるためにそれぞれの反応の定義、特徴、問題点について簡単に述べる。

1. 電子環状反応 これは分子内環状付加反応で、W-H⁹⁾によると k 個の π 電子をもつ鎖状系の両端間に1個の σ 結合が生成する反応およびその逆過程と定義され、H-C-Hの教科書⁹⁾では「2個の π 結合が1個の σ 結合と1個の π 結合に変換** (およびその逆反応)」*、GillとWillis⁹⁾は「同一分子内共役ポリエンの

末端間に1個の結合を形成する反応とその逆反応 ($1\pi \rightleftharpoons 1\sigma$)** と述べている。H-C-Hの教科書ではこの反応に関与する結合中の電子対の数(偶数か奇数か)と関

表2 電子環状反応

関与する電子対の数	熱反応許容	光反応許容
偶数	conrotatory	disrotatory
奇数	disrotatory	conrotatory

連づけ表2のようにまとめているが、それをGillとWillis⁹⁾の説明を借りると、図1で k が偶数なら(a)の閉環($\rightarrow$)、開環($\leftarrow$)が熱反応で許容であり、(b)は光反応で許容であることを意味する。しかしこの段階

図1

まで分子設計できても、この反応が現実には起るとは限らぬという問題があり、分子構造の立体特性、置換基の電子効果などに大きく支配され、しかも協奏的でなければ光許容反応でなくとも光反応することのあることを留意すべきである(反応条件の吟味)。

2. 環状付加反応 これは前記環状反応が別々の分子2個の中の二重結合間にかかる場合で、H-C-Hの教科書⁹⁾によると「二つの π 結合から生じた二つの σ 結合によって結合する分子間付加反応」と定義され、2個の不飽和分子のカップリングといえる。またGillとWillis⁹⁾の表現によれば $m\pi$ -結合 $\rightleftharpoons m\sigma$ -結合となる。環状遷移状態をへるので分子の自由度の減少を伴う反応となり $4S^*$ は負となる。(二成分反応の代表例としてのD-A反応では $\Delta H^* \sim 16$ kcal/mol, $\Delta S^* \sim 8$ cal/deg. mole)。反応に関与する原子中心の数の増大と共に $4S^*$ の負値は低下することから二成分環状付加反応では環の大きさが反応限定因子となっている。7員環、8員環ができにくいことや、3成分反応の起りにくいことがそれで説明される。同一分子内に2個のオレフィン部分があるとその立体配置は剛くなり、次の成分と環状遷移状態をとり易くなれば反応に好都合となるが、適当な金属原子やイオンがオレフィンのリガンドとなる場合の反応と似ている

$$k = K \frac{e^{\frac{eT}{h}}}{h} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \quad k: \text{速度定数}, \quad H^*: \text{活性化エンタルピー}, \quad S^*: \text{活性化エントロピー}$$

* カッコ内は筆者付記

** $2\pi \rightleftharpoons 1\pi + 1\sigma$

(これによる三量化、四量化が行なわれている)。この項については既述⁹⁾したので詳細は省く。

3. シグマトロピー転位 $W-H^{10)}$ によると本反応は「触媒の関与しない分子内過程において、一つあるいはそれ以上の π 電子系によってへだてられている σ 結合が、はじめに結合していた位置から $i-1$ 原子と $j-1$ 原子はなれた新しい位置に移動する反応を $[i, j]$ 次のシグマトロピー反応」と定義される。水素の $[1, 5]$ 移動では移動過程に2種あり suprafacial の (a) では移動水素が反応の全過程を通じ π 系の同一側にとどまっているのに対し、(b) の antarafacial では一つの炭素末端の上側から他端の下側に移っている (図 2)。H-C-H の教

図 3

科書⁶⁾ではこれが「加熱または光化学的に π と σ 結合が軌道の対称性を保持しながら協奏的に移動する同一炭素骨格内での σ 結合の転位」と定義され、図 3 で示すごとく共役した π 結合系の末端位にある1個の σ 結合が π 系の他の末端位に転位する場合の $[1, j]$ 移動 1) と二つの共役 π 結合系間で σ 移動の起る $[i, j]$ 移動 2) とに区別

図 4

される。

関与する結合 (電子対) の数が奇数のときは対称性が許容されているので熱的に起る (前記 $[1, 5]$ 移動や $[3, 3]$ 移動の場合) で、転位する σ 結合は π 電子系の同一側上を動く (suprafacial) という仮定が暗黙裡に含まれている。よく知られている Cope 転位や Claisen 転位は

いづれも $[3, 3]$ シグマトロピー転位で熱反応である。上記 $[1, j]$ 移動と $[i, j]$ 移動の区別はまた Gill と Willis¹¹⁾ によると、その前者では移動基は反応物、生成物で同じ原子中心を通して σ 結合しているが、それが異なるときは $[i, j]$ 移動であるというが、いづれも $1\sigma\text{-結合} + m\pi\text{-結合} \rightleftharpoons 1\sigma\text{-結合} + m\pi\text{-結合}$ で示される。いづれにせよその遷移状態*が前記環状付加反応のそれを思い出させるものであることは興味がある。ここで i と j が奇数の時は偶数個の電子数を有する中性系、偶数の時は電荷系となる。図 2 でも示したように $Z=H$ の $[1, j]$ 場合水素の関与する軌道は球対称の $1s$ レベルの σ 軌道であるので、その近接法は supra と antara との二種類しかないが、 $Z \neq H$ でその π 軌道が関与する場合は2成分上の相互作用の supra と antara がつけ加わり、その組合せから図 4 のごとき四種が可能となるが、 $Z=H$ のときは $(a)=(c)$, $(b)=(d)$ の場合である。ここで (a) と (b) の生成物は互にエナンチオマーの (c) と (d) の生成物

図 4 $[1, j]$ シグマトロピー転位の四種の可能なトポロジ的相互作用

したがって移動基が π 系にそって次第に移動するのではない。この遷移状態で Z の π -または σ 軌道と骨格の π 系軌道との相互作用である (Z が H のときは σ -軌道)

も同じエナンチオマーの関係にありZ上の supra 相互作用はその中心で光学活性保持であるが antara 相互作用は光学活性反転を伴う。

4. キレトロピー反応 W-H はこの反応を「一つの原子と結合している二つの結合が協奏的に生成したり切断する過程」と定義している。いま $m\pi$ 電子系をもつポリエンと小さな分子 $X \begin{smallmatrix} Y \\ Z \end{smallmatrix}$ とのこの反応を一般すると図5のごとくなる。

図5

Gill と Willis⁹⁾ の定義は「単一分子内の2個の末端の結合が協奏的に生成または切断する反応」で 2σ -結合 + $m\pi$ -結合 $\rightleftharpoons$ $(m+1)\pi$ -結合 + 1個の孤独電子対と表現されるが、 $X \begin{smallmatrix} Y \\ Z \end{smallmatrix}$ 分子として、一重項カルベン、一酸化炭素、窒素、二酸化硫黄で、そのポリエン分子との結合に用いられるのは充てん sp^2 軌道と空 p 軌道である。

5. 原子団転移反応 W-H⁹⁾ によるとそれぞれ m 個、 n 個の π 電子数をもつ分子間で原子団Rが二重に転移する反応(図6)と示され、Gill と Willis⁹⁾ によ

図6

ば $n\sigma$ -結合 + $m\pi$ -結合 $\rightleftharpoons$ $n\sigma$ -結合 + $m\pi$ -結合である。

6. 環状脱離反応 Gill と Willis⁹⁾ も述べているように n 個の σ -結合と m 個の π -結合が $(n-1)$ 個の σ -結合と $(m+1)$ 個の π -結合になる反応 ($n\sigma$ -結合 + $m\pi$ -結合 $\rightleftharpoons$ $(n-1)\sigma$ -結合 + $(m+1)\pi$ 結合)であるが、W-H⁹⁾ は原子団転移反応と並べて同一項内で論じている。

7. 総括 ペリ環状反応といわれるものを1~6で説明したが、これらすべての反応の共通点は、環状の遷移状態をとり一組の π あるいは σ 結合が他の組合せに変化する平衡反応であることである。協奏的に進行するすべてのペリ環状反応に関する一般則は H-C-H の教科書によると、反応に関与する結合の supra で再結合する全数が奇数ならばその反応は対称性許容(エネルギー的に好都合)=熱許容反応である。このことは全数が偶数ならば光化学許容であることを示す。確かにすべて平衡的であるペリ環状反応に対する対称保存則は許容反応の立体電子的必要条件、または立体化学的経路に関して教えるところは多いが、反応速度や平衡の位置すなわち自由エネルギー図表の性質については何も教えてくれない

ことは留意すべきで、筆者はここであつて風靡した定性的電子論を想起するとともに福井らのフロンティア MO の抬頭に注目したい。何人も首肯するとく W-H 則は熱反応に対しては劇的成功を収め得たのに対し光化学反応で余り成功していない理由としては最初の励起状態から安定な生成物を与える機構が必ずしも協奏的な経路だけによるものでなく、むしろ現実には段階的にいくつかのラジカル中間体を経て行なわれる励起状態からの分解反応が多いことを示している。

一方見方を変えペリ環状反応に対する W-H 則の効用はわかっている、それを応用する立場にある合成化学者にとって W-H 則の完全な理解は難事で、その結論だけが必要である立場からその簡易化の努力が払われている^{12,13)} ことはいうまでもない、表3は、Wollenberg と Belloli¹⁴⁾ により考えられたもので反応に関与する電

表3 ペリ環状反応許容の一般則

基底状態(熱的)	
再結合する電子対の全数	立体化学*
偶数	antarafacial-conrotatory
奇数	suprafacial-disrotatory
励起状態(光学的)	
偶数	suprafacial-disrotatory
奇数	antarafacial-conrotatory

* ここで conrotatory と disrotatory は電子環状反応, suprafacial と antarafacial は環状付加とシグマトロピー反応に用いられるのが一般である

子対の数が偶数か、奇数かを見ればよいだけで、これが遷移状態での可動電子数に相当し、それぞれ $4n$ (antiaromatic) $4n+2$ (aromatic) に相当することは興味がある。ほとんどすべての環状付加反応とシグマトロピー反応は suprafacial に起るときエネルギー的に好都合であるところからもしその反応で含まれる電子対移動の数が偶数であればこの二種の反応は起らぬと考えられよう。また電子環状反応でその含まれる電子対移動の数が偶数か奇数かでその立体化学は異なることが指摘されよう。現実には対称性許容であると見出された反応に期待される立体化学を決めるよりは、立体化学的必要条件を知ってからいかなる反応が許容されるかを定める方がずっと容易で速いことはわれわれのよく遭遇することである。

さきに協奏的ペリ環状反応が分子設計に役立つ根拠として立体特異性をあげた。しかしその逆が真でないところに問題がある、換言すれば協奏的でない立体特異反応が存することで、多段反応でもその中間体の寿命が非常に短いなら立体特異的になるであろう。また光化学反応や金属触媒存在下の反応でも多段的立体特異反応が知ら

れている。いづれにせよ今後ともペリ環状反応の許容性に関する一般則の平易化に伴う予想の立て易さは実験結果の集積とともに増大することが期待される。

IV. われわれの研究

1. 環状付加反応 (ヘテロ芳香族性の研究) 不飽和環状化合物の安定性を考える場合芳香族性を無視することはできない。われわれが環状付加反応の第1報¹⁹⁾を報告したときそれをヘテロ芳香族性の研究第1報としたのは日頃ヘテロ環化合物の合成を手がけていた関係上炭素環の芳香族性に対しヘテロ芳香族性なる概念の確立を願ったからに他ならないが、同時に新しいヘテロ環化合物の簡単な合成法を見出すことも考えた。前総説⁹⁾後の報告としては第43報¹⁹⁾でピリダジン、ピラジン、ピリジンのイリドとアセチレン系親双極子成分と1,3-の双極性環状付加による縮合ヘテロ環のピロロ [1,2-b]ピリダジン、ピロロ [1,2-a]ピラジンの10 π アザインドリジンとインドリジンの合成を、第47報¹⁷⁾では3-ピリダインとフラン、N-フェニルシドノン、1,3-ジフェニルニトリルイミンとの同様環化付加による縮合ヘテロ環の合成を報告した。第48報¹⁹⁾では4-フェニル-1,2,4-トリアズリン-3,5-ジオンと不飽和七員環であるトロポン、N-エトキシカルボニルアゼピン、N-エトキシカルボニル-1,2-ジアゼピンとの [4+2] 環状付加体をつくり、そのトロポン付加体については光照射により新しい

10 π ヘテロ環系トリアザアズレン骨格 (1) の合成を報告、第49報¹⁹⁾はヘテロ芳香族化合物のテトラゾール $\rightleftharpoons$ アジド平衡のその1に相当し、その2²⁰⁾その3²¹⁾その4²²⁾までである。シアノアセチレンの研究では第8報²³⁾でアミノ、チオクライゼン転位、報9第²²⁾でジアゾメタン、N-フェニルシドノン、ジフェニルニトリルイミンとの1,3-双極性環状付加反応、第10報²⁵⁾でシアノイナミンの開発と反応性の吟味、第13報²⁶⁾第14報²⁷⁾が続いている。ヘテロ芳香族の研究第57報²⁷⁾はトロポン、N-エトキシカルボニルアゼピンその他とクロロスルホニルイソシアネート (CSI) との反応を取り扱ったもので、シフェニルフルベンとヨウ化アジドとの反応²⁸⁾も報告した。ベンゾヘテロ環化合物の研究 (その1) としてオキサベンゾノルボルナジエン (2) とアゾジカルボン酸エステルと N-フェニルトルアゾールジオン、クロルシアノアセチレンとの環状付加反応による縮合型ヘテロ環化合物の合成、ヘテロ芳香族性の研究第56報³⁰⁾として1-ベンゾイルイミノピリジニウムイリドとアセチレンジカルボン酸メチルエステル

との1,3-双極性環状付加反応生成物が転位生成物であると説明、同第58報³¹⁾としてN-エトキシカルボニルイミノピリジニウムイリドとフマル酸エステル、マレイン酸エステル、無水マレイン酸のような α, β -不飽和カルボニル化合物との求核反応を取り扱い、同第59報³²⁾では第48報¹⁹⁾の応用範囲拡張としてトロポンとフトラジン-1,4-ジオン、4,4-ジエチルピラゾリン-3,5-ジオン、マレイミドとの正常 [4+2] 付加体 (2), (3), (4), をつ

くり、その光照射によりいずれもケテン中間体をへてそれに溶媒として用いたメタノールの付加した生成物が得られることを報告、その生成機構を軌道で説明、第60報³³⁾では不飽和中員環としてのシクロオクタトリエン、1-エトキシカルボニル-(1H)-アゼピン、トロポンエチレンケタールと“*in situ*”で発生させたヨウ化アジドとの付加をシクロオクタ-1,3-ジエン、-1,5-ジエンの場合と比較、第62報³⁴⁾ではN-ビニルイミノピリジニウムイリドをへるピラゾロ [1,5-a]ピリジン誘導体の合成、第63報³⁵⁾では縮合10 π アザ芳香族化合物としてのジアザナフトキノ類合成の試み、第64報³⁶⁾ではピリジニウム-N-アリリドの分子内環化、またはアセチレン系化合物との環状付加によるインドリジン誘導体の合成、第65報³⁷⁾ではシクロノナテトラエン、*trans*-7,8-ジブromoシクロオクタ-1,3,5-トリエン、7-エトキシシクロヘプタトリエンの原子価異性体とヨウ化アジドとの反応、第66報³⁸⁾ではアジドケトン部分構造をもつヘテロ環化合物の熱的、光的挙動を取り扱い、第67報³⁹⁾ではN-ビニルイミノピリジニウムイリドとアセチレン誘導体との分子間環状付加反応を取り扱い、ビシクロ [6,1,0]ノナトリエンに対する親電子付加を報告⁴⁰⁾した。ベンゾヘテロ環化合物の研究 (その2)⁴¹⁾ではエポキシ架橋環状オレフィンとして (5), (6) を考えこれとトロポン、トロポロンとの環状付加で [4+2] *endo*, *exo* 付加体 (7) と *exo*,

exo 付加体 (8) を単離した。その付加体に光を照射すると (9), (10) の型の化合物が得られ、その生成機構を論じている。同 (その 3)⁴²⁾ はふたたび (5) をとり上げ、これとフェニルグリオキシロニトリルオキサイド、1-メチルピリジニウム-3-オレイト、アザイド、フラン、6,6-ジメチルフルベンとの環状付加反応と付加体の熱分解反応を行なっているが、その生成物中には興味ある構造のものも少なくない。

2. ペリ環状反応による分子設計 表題のごときテーマがわれわれの間に自然と提案されたのは 1973 年で、その源となった環状付加反応の第 1 報¹⁹⁾を報告したのが 1967 年であるから、6 年間へテロ芳香族性の研究に取り組んだことになる。この間その名目での報告が 65 報、その他も含めると関連報告数も 100 報にほんんとする。この段階でこれまでの経験をもとに一層の飛躍を期待し将来計画の再検討をはかった結果ペリ環状付加反応が剛い三次元構造の骨格合成に最適であるとの確信を持った。そこでモデルとして 図 7 のようなもの考えた。これがペリ環状付加反応の一般式と異なっているのは X という脱離基の導入で W-H 則にしたがって一度環状付加体をつくっても、X を脱離させて再び活性点をつくり、ついで分子内環状付加を行なわせるという考えで、X をうまく選択すれば三次元構造を一段階で合成できる可能性もでてくる。またオレフィン成分として始めより環状オレフィンを取り上げ、それが中員環であれば原子価異性化も同時に起こって興味ある化合物が得られるかも知れない、ここに W-H²⁰⁾ のいう二次効果の応用も兼ね、表題の研究が主に 兼松 顕 博士を中心に計画され、進められていった。

以上の考えの最初の試みは前述の架橋ベンゾヘテロ環化合物に相当する。そこでベンゾヘテロ環化合物の研究 (その 1)²⁹⁾ を表題の第 1 報に読みかえ (その 2) を第 2 報⁴¹⁾ (その 3) を第 3 報⁴²⁾ とした。第 4 報⁴³⁾ では不飽和中員環としてシクロヘプタトリエンを取り上げ、これとクマリン酸およびそのメチルエステル、4,6-ジメチルクマ

リン酸とそのエチルエステルとの環状付加反応を行なったが、ここでは脱離基としての炭酸ガスを考えた。生成物中の新規共通骨格 (11) は最終的には X 線 回折で決定した。第 5 報⁴⁴⁾ ではアントラセンを過剰のシクロヘプタトリエンの存在下光照射したときの生成物を検討したもので、光として pyrex フィルター (>290 nm) の場合の生成物はアントラセン二量体の他に [6+4] 付加体 (12) と [4+4] 付加体 (13) であること

が確認され、その生成機構として励起 $\pi-\pi^*$ 一重項状態をへるビラジカル中間体をへると推論した。同じ原料の熱反応生成物は [4+2] 付加体 (14) のみで、その光反応では quartz (>220 nm) の場合原料のアントラセンに cycloreversion することは (12), (13) も同じであるが pyrex (>290 nm) のときはその原子価異性体 (15)

図 7

に変換したが (1), (13) では全然変化しないことを報告,

(16)

a, R=H
b, R-NH₂
c, R-NHCOCH₃
d, R-OH
e, R=OCOCH₃
f, R=OCH₃

第6報⁴⁵⁾では (5) と種々の 2-置換トロポン誘導体 (16a-f) との熱反応 (トルエン中 130°C) 生成物分布をしらべ表 4

を得た。これらの付加体には共通構造としてエノン-π-メタン部分を有するとこ

表 4

原料				
	<i>endo-exo</i>	<i>exo-exo</i>	<i>endo-exo</i>	<i>exo-exo</i>
(16a)	100			
(16b)	50.2			
(16c)	9.3	5.5	6.5	
(16d)	49			
(16e)	27.1		17.4	
(16f)	63		16.5	6.8

ろからこれに照射すると [1, 3], [3, 3] シグマトロピー転位生成物を与えることを示した。第7報⁴⁶⁾は 4, 4-ジメチル-3, 5-ジフェニルイソピラゾールとジフェニルシクロプロペノンの熱反応によりダイアゼピン (17) と

(17)

(18)

(18) の 1:1 混合物を 50% の収率を得たというもので、その生成機構を論じている。第8報⁴⁷⁾では不飽和中員環としてシクロオクタテトラエン、トロポンエチレンケ

タール、N-エトキシカルボニル-1 (1H)-2, 3-および 4, 5-ホモアゼピンに相間移動触媒存在下発生させたジクロロカルベンを付加させると立体特異反応が起こり, all-trans 付加体を与えることを報告, 第9報⁴⁸⁾では前報^{34, 36, 39)}の追加報告, 第10報⁴⁹⁾では 1, 3-ジフェニルイソベンゾフランとシクロヘプタトリエンとの光交叉環状付加反応, 第11報⁵⁰⁾ではトロポンとジフェニルフルベンとの加熱による [4+2] 付加体 (19) の生成と, その光 [3, 3]

(19)

(20)

転位体 (20) への変換, 第12報⁵¹⁾はフロランセン, ジアザフロランセン骨格の一段合成に関するもの, 第13報⁵²⁾は 1, 3-ジフェニルイソベンゾフランと cis-ビスクロ [6, 1, 0] ノナ-2, 4, 6-トリエンとの熱的環状付加反応, 第14報⁵³⁾はビスクロ [3, 2, 2] ノナジエン骨格の化学変換, 第15報⁵⁴⁾はシクロオクタテトラエン-無水マレイン酸付加体の親電子試薬による trans-annular 交差環化反応, 第16報⁵⁵⁾はシクロヘプタトリエンと 1, 3-ジフェニルイソベンゾフランの環状反応を熱と光で吟味したもの, 第17報⁵⁶⁾はトリシクロ [4, 2, 2, 0^{2,5}] デカ-3, 7-ジエンとその関連化合物と酢酸水銀との反応, 第18報⁵⁷⁾と第19報⁵⁸⁾が引き続き第20報⁵⁹⁾が (5) と 1, 3-ジフェニルイソベンゾフランとの環状付加を取り扱っている。

3. アダマンタン誘導体, ヘテロかご状化合物その他の環状付加反応

アダマンタン誘導体の第1報⁶⁰⁾を報告したのが 1968 年, この研究の動機が

ヘテロ芳香族化合物の研究として環化付加反応を始めた動機と同じく, 1967年アメリカで第1回ヘテロ環化合物の国際討論会に出席の際, Du Pont の連中と話合ったときのことであるから 1 と同じ歴史的背景をもつことになる。この方面の研究は江口昇次博士中心に行なわれており, アダマンタン誘導体⁶¹⁾→ヘテロアダマンタン誘導体⁶²⁾→ヘテロかご状化合物の思想が一連の流れとなり骨格変換を含む骨格合成が手法となっている。1971年代でのアダマンタン誘導体の研究は第13報⁶³⁾, ヘテロかご状化合物の研究は第1報⁶⁴⁾で同一研究者により報告されているところを見ても両者に密接な関係のあることが了解できよう。さてその前者では, プソイドペレチエリントシ

(21)

(22)

a R=O
b R=NNHTs
c R=NN(Na)Ts

ルヒドラゾンの Na 塩 (21c) の熱分解 (カルベン発生) による 9-アザノルアダマンタン骨格 (22) に関するもので, そのカルベン発生の条件を変えて生成物を検討した。ヘテロかご状化合物の研究第1報⁶⁴⁾では 3, 10-

ジアザビスシクロ [4, 3, 1] デカン系 (23), その 7, 9-exo-エタノ誘導体 (24) 10-メチル-3, 10-ジアサトリシクロ [4, 3, 1, 1^{3,10}] ウンデカン系 (25) を (21a) から誘導したもの。その第2報⁶⁵⁾ではかかる環系の pK 値に関する

ものである。アダマンタン第15報⁶⁵⁾(第14報は70年⁶⁷⁾)では4-アザビスアダマンタン骨格合成をホモアダマンタン-4-オンの Beckmann 転位, Schmidt 転位で成功, 第16報⁶⁸⁾は2,4-二置換アダマンタンのエルートの立体化学, 第17報⁶⁹⁾はアダマンタン誘導体のフラグメンテーションに関するもの, 第18報⁷⁰⁾は1,3-ホモアダマンタンカルボン酸の臭素化に関するもの, 第19報⁷¹⁾はN-クロロ-1-アダマンチルアミン誘導体の塩化アルミニウム触媒存在下での環拡大の試み, 第20報⁷²⁾ではホモアダマンタン骨格の環拡大によるビスホモアダマンタン骨格合成, 第21報⁷³⁾ではホモアダマンタン-4-オンオキシムの Beckmann 転位物を LAH 還元することによる4-アザトリシクロ[5,3,1,1^{3,9}]ドデカン骨格(26)合成とそのフラグメンテーションの研究, 第22報⁷⁴⁾では4-アザホモアダマンタン-5-オン, 4-アザ-1,1-ビスホモアダマンタン-5-オンの PMR でのシフト試薬の応用, 第23報⁷⁵⁾は4-ホモアダマンタンに種々の条件下で発生させたジクロロカルベン付加を調べたもの, 第24報⁷⁶⁾は4-ホモアダマンタンの光照射フラグメンテーションの研究, 第25報⁷⁷⁾は1,2-アダマンチルイソシアナイドの合成と反応, 第26報⁷⁸⁾は8-シアノデルタサイクレンとジアゾエタンとの環化付加体(27)の熱分解物と光分解物の検討, 第27報⁷⁹⁾は1,2-アダマンチルジアゾメタンの合成と反応(環状付加性を含む), 第28

報⁸⁰⁾も引き続き報告された。一方ヘテロかご状化合物の研究第3報⁸¹⁾ではシクロペンタジエンと *p*-ベンズキノンとの $[\pi 2s + \pi 2s]$ 付加で容易に得られる(28)からモノオキサトリかご状化合物(29)の合成には成功したが, モノアザトリかご状化合物としては(30)まで成功したことを報告, 第4報⁸²⁾は1,3-ジアザアダマンタン-6-オン系と3,6-ジアザアダマンタン-9-オン系の β -アミノケトン部分の through の結合相互作用と反応との関係をしらべたもの, 第5報⁸³⁾は *endo*-5-ヒドロキシメチル-2-ノルボルネンから5-オキサホモブレンダン(31), 5-オキサプロトアダマンタン(32)の誘導, 第6報⁸⁴⁾は

第3報⁸¹⁾での transannular 環化(による(29)合成)を(33)→(34)の同反応と比較し, その差をその Dreiding モデルでの transannular 距離の差から説明したもの,

第7報⁸⁵⁾は(28)の4と10の間の切断により容易に得られる(35)の transannular 環化性をしらべたもので, 種々の誘導体を得ているが, その中で興味あるものとして高分子化合物(36)とアザ化合物(37)の2例を示した。第8報⁸⁶⁾は1,3-ジアザアダマンタン-6-オン系の基底状態での through σ -結合相互作用を PES(photoelectron spectroscopy)で証明したものである。

その他環化付加に関する報告ではイソプレノイドの反応研究があり、矢張り前総説⁹⁾でもふれているので、ここでも1971年以降の報告につき説明する。その第13報⁸⁷⁾はアロオシメンの1,4-環状付加反応性、第14報⁸⁸⁾はシクロペンタジエンのD-A反応によるノルボルネン誘導体の合成と反応、第15報⁸⁹⁾は*cis*- β -オシメンの熱的1,5-水素移動の速度論的研究、第16報⁹⁰⁾はネオアロオシメンの1,4-環状付加反応、第17報⁹¹⁾はノルボルナシエンと不対称置換アセチレン誘導体やヘテロ親ジエン($RCH=NCOOEt$, $R=H$, C_6H_5 , CCl_3)との環状付加反応、第18報⁹²⁾は α -ピネン、 β -ピネン、カンフエン、 4^3 -カレンとクロルスルホニルイソシアネイトとの環状付加に関するもので、3-アザトリシクロ[5,1,1,0^{3,5}]ノナン骨格(38)、4-アザトリシクロ[4,2,1,0^{3,7}]ノナン骨格(39)が α -ピネンから、アゼチジン-4-スピロビシクロ[3,1,1]ヘプタン骨格(40)が β -ピネンから、アゼチジン-4-スピロビシクロ[3,3,1]ヘプタン骨格(41) 4-

アザトリシクロ[5,2,1,0^{1,6}]デカン骨格(42)がカンフエンより、4-アザトリシクロ[6,1,0,0^{3,6}]ノナン骨格(43)が 4^3 -カレンより合成された。第19報⁹³⁾は相間移動触媒を用いて3-クロロ-3-メチル-1-ブテンより発生

させたジメチルビニリデンカルベン(44)の反応性に関するもので、この報告ではオレフィン類との付加によるシクロプロパン誘導体の合成を取り扱い、第20報⁹⁴⁾ではアゾベンゼンとの環状付加によるベンツイミダ

ゾール誘導体(45)の生成機構を考察している。

V. おわりに

前にも述べたように本稿は筆者の1971年に書いた「環化付加反応」の総説⁹⁾のつづきの意味を含め、その後現在にいたる筆者の研究室でなされた報告を紹介するために書かれたものである。報告の筆者名からも明らかなごとく本研究の原動力としての兼松頭博士、江口昇次博士

の功績はじんと、両博士の援助なしにはこれほどの成果を望めなかったであろう。またこれらの研究を通して教室から若い博士が幾人か誕生していった。1971年の融健博士(帝人中研)、72年の年の大野正富博士(カナダアルバータ大学留学後現在帰国)、小島淳之博士(住友化学宝塚研)、73年の寛昭一博士(信州大工学部助教授)、桐山勉博士(帝人)、村田正好博士(ミシガン癌研留学中)、74年の早川謙二博士(チューリッヒ大留学中)、行本裕介博士(第一製薬中研)がそれらの人々で、その他に教室で修士論文までやった学生、卒業論文のみで社会に出ていった学生諸君の研究の集約を筆者が本稿で行なったに過ぎず、これらの人々に本稿を了るに当り深甚の謝意を表したい。いままで合成されたものの中筆者のいうファインケミカルス⁹⁶⁾として結実するものがあるかどうかは時を待つより他はないが、ペリ環状反応による分子設計の研究はようやくその緒についた感じをしながら筆をおく。(昭和50年4月14日受理)

文 献

- 1) C. Weyand, "Organisch Chemische Experimentierkunst"
- 2) Weyand/Hilgetag, "Preparativ Organic Chemistry" G. Hilgetag, S. Martini, Ed., John-Wiley & Sons, New York (1972)
- 3) 佐々木 正, 化学の領域 **26** 497 (1972); **27** 361 (1973)
- 4) 佐々木 正, "複素環式化合物の化学" 東京化学同人 (1972)
- 5) R.B. Woodward, R. Hoffmann, "The Conservation of Orbital Symmetry" Academic Press, New York 1969
- 6) Hendrickson-Cram-Hammond, "Organic Chemistry" 3rd Ed McGraw-Hill New York (1970)
- 7) E.M. Kosower, "An Introduction to Physical Organic Chemistry" Wiley (1968)
- 8) G.B. Gill M.R. Willis, "Pericyclic Reactions" Chapman Hall, London (1974)
- 9) 佐々木 正, 有合成 **29** 819 (1971)
- 10) T.L. Gilchrist R.C. Storr, "Organic Reactions and Orbital Symmetry" Cambridge University Press (1972)
- 11) R.E. Lehr, A.P. Marchand, "Orbital Symmetry" (A Problem-Solving Approach) Academic Press (1972)
- 12) M.C. Caserio, *J. Chem Educ.* **48** 782 (1971)
- 13) C.L. Perrin, *Chem. Brit* **8** 163 (1972)
- 14) R.H. Wollenberg, R. Belloli, *Chem. Brit* **10** (3) 95 (1974)
- 15) 佐々木 正, 吉岡利幸, 日化 **88** 1122 (1967)
- 16) 佐々木 正, 兼松 頭, 行本裕介, 落合茂男, *J. Org. Chem.* **36** 813 (1971)
- 17) 佐々木 正, 兼松 頭, 内出政之, *Bull. Chem.*

- Soc. Japan* **44** 858 (1971)
- 18) 佐々木 正, 兼松 顕, 早川謙二, *J. Chem. Soc. (c)* **1971** 2142
- 19) 佐々木 正, 兼松 顕, 村田正好, *J. Org. Chem.* **36** 446 (1971)
- 20) 佐々木 正, 兼松 顕, 村田正好, *Tetrahedron* **27** 5121 (1971)
- 21) 佐々木 正, 兼松 顕, 村田正好, *Tetrahedron* **1971** 5359
- 22) 佐々木 正, 兼松 顕, *J. Chem. Soc. (c)* **1971** 2147
- 23) 佐々木 正, 兼松 顕, *Syn. Commun.* **1** 273 (1971)
- 24) 佐々木 正, 小島淳之, 大田正文, *J. Chem. Soc. (c)* **1971** 196
- 25) 佐々木 正, 小島淳之, *J. Chem. Soc. (c)* **1971** 3056
- 26) 佐々木 正, 小島淳之, *Tetrahedron Lett.* 4593 (1971)
- 27) 佐々木 正, 兼松 顕, 落合茂男, 旭硝子工業技術奨励会研究報告 **18** 77 (1971)
- 28) 佐々木 正, 源 勝磨, 宇佐美建, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44** 3471 (1971)
- 29) 佐々木 正, 兼松 顕, 内出政之, *Tetrahedron Lett.* 4855 (1971)
- 30) 佐々木 正, 兼松 顕, 笥 昭一, 伊藤銀一, *Bull. Chem. Soc. Japan* **45** 2050 (1972)
- 31) 佐々木 正, 兼松 顕, 笥 昭一, *Tetrahedron* **28** 1469 (1972)
- 32) 佐々木 正, 兼松 顕, 村田正好, *Tetrahedron* **28** 2383 (1972)
- 32) 佐々木 正, 兼松 顕, 早川謙二, *J. Chem. Soc. (Perkin I)* **1972** 783
- 33) 佐々木 正, 兼松 顕, 行本祐介, *J. Org. Chem.* **37** 890 (1972)
- 34) 佐々木 正, 兼松 顕, 笥 昭一, *J. Org. Chem.* **37** 3106 (1972)
- 35) 佐々木 正, 兼松 顕, 落合茂男, *Tetrahedron Lett.* **1972** 1885
- 36) 佐々木 正, 兼松 顕, 笥 昭一, 伊藤銀一, *Tetrahedron* **28** 4947 (1972)
- 37) 佐々木 正, 兼松 顕, 行本祐介, *J. Chem. Soc. (Perkin I)* **1973** 375
- 38) 佐々木 正, 兼松 顕, 村田正好, *Tetrahedron* **29** 529 (1973)
- 39) 佐々木 正, 兼松 顕, 笥 昭一, *Tetrahedron Lett.* **1972** 5245
- 40) 佐々木 正, 兼松 顕, 行本祐介, *Chemistry Lett.* **1972** 1005
- 41) 佐々木 正, 兼松 顕, 早川謙二, *J. Chem. Soc. (Perkin I)* **1972** 1951
- 42) 佐々木 正, 兼松 顕, 早川謙二, 内出政之, *J. Chem. Soc. (Perkin I)* **1972** 2750
- 43) 佐々木 正, 兼松 顕, 行本祐介, 平松俊行, *J. Amer. Chem. Soc.* **96** 2536 (1974)
- 44) 佐々木 正, 兼松 顕, 早川謙二, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 5632 (1973)
- 45) 佐々木 正, 兼松 顕, 早川謙二, 近藤昭裕, *J. Org. Chem.* **38** 4100 (1973)
- 46) 佐々木 正, 兼松 顕, 行本祐介, 加藤栄次, *Syn. Commun.* **3** 249 (1973)
- 47) 佐々木 正, 兼松 顕, 行本祐介, *J. Org. Chem.* **39** 455 (1974); *Heterocycles* **1** 1 (1973)
- 48) 佐々木 正, 兼松 顕, 笥 昭一, 伊藤銀一, *J. Chem. Soc. (Perkin I)* **1973** 2089
- 49) 佐々木 正, 兼松 顕, 早川謙二, *Tetrahedron Lett.* **1974** 343
- 50) 佐々木 正, 兼松 顕, 片岡隆博, *Chemistry Letters* **1973** 1183
- 51) 佐々木 正, 兼松 顕, 平松俊行, *J. Chem. Soc. (Perkin I)* **1974** 1213
- 52) 佐々木 正, 兼松 顕, 行本祐介, *Heterocycles* **2** 1 (1974)
- 53) 佐々木 正, 兼松 顕, 飯塚欣二, *J. Chem. Soc. (Perkin I)* **1974** 933
- 54) 佐々木 正, 兼松 顕, 近藤昭裕, *J. Org. Chem.* **39** 2246 (1974)
- 55) 佐々木 正, 兼松 顕, 早川謙二, 杉浦確人, *J. Amer. Chem. Soc.* **97** 355 (1975)
- 56) 佐々木 正, 兼松 顕, 近藤昭裕, 西谷義敬, *J. Org. Chem.* **39** 3569 (1974)
- 57) 佐々木 正, 兼松 顕, 飯塚欣二, *Tetrahedron* **31** 1671 (1975)
- 58) 佐々木 正, 兼松 顕, 近藤昭裕, *Tetrahedron* **31** 2215 (1975)
- 59) 佐々木 正, 兼松 顕, 飯塚欣二, *Heterocycles* **3** 109 (1975)
- 60) 佐々木 正, 江口昇次, 融 健, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41** 236 (1968)
- 61) 佐々木 正, 石油学会誌 **13** 801 (1970)
- 62) 佐々木 正, 化学の領域 **25** 835 (1971)
- 63) 佐々木 正, 江口昇次, 桐山 勉, *Tetrahedron* **27** 893 (1971)
- 64) 佐々木 正, 江口昇次, 桐山 勉, *J. Org. Chem.* **3** 2061 (1971)
- 65) 佐々木 正, 江口昇次, 融 健, *J. Org. Chem.* **36** 2454 (1971)
- 66) 佐々木 正, 江口昇次, 桐山 勉, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44** 3410 (1971)
- 67) 佐々木 正, 江口昇次, 融 健, *Chem. Commun.* **1970** 1239
- 68) 佐々木 正, 江口昇次, 融 健, *Tetrahedron Lett.* **1971** 1109
- 69) 佐々木 正, 江口昇次, 融 健, *J. Org. Chem.* **36** 3460 (1971)
- 70) 佐々木 正, 江口昇次, 融 健, 伊藤克己, *Syn. Commun.* **2** 115 (1972)
- 71) 佐々木 正, 江口昇次, 桐山 勉, 鈴木寛治, *Syn. Commun* **1** 267 (1971)
- 72) 佐々木 正, 江口昇次, 融 健, 伊藤克己, *J. Amer.*

- Chem. Soc.* **95** 1357 (1972)
- 73) 佐々木 正, 江口昇次, 水谷理人, *J. Org. Chem.* **37** 3961 (1972)
- 74) 佐々木 正, 江口昇次, 水谷理人, *Chem. Letters* **1972** 991
- 75) 佐々木 正, 江口昇次, 水谷理人, *Syn. Commun.* **3** 369 (1973)
- 76) 佐々木 正, 江口昇次, 水谷理人, *Org. Prepr & Proc. Int.* **6** 57 (1974)
- 77) 佐々木 正, 江口昇次, 堅田友則, *J. Org. Chem.* **39** 1239 (1974)
- 78) 佐々木 正, 江口昇次, 日比文夫, *Chem. Commun.* **1974** 227
- 79) 佐々木 正, 江口昇次, 柳日馨, 平子慶之, *Tetrahedron Lett.* **1974** 2011
- 80) 佐々木 正, 江口昇次, 日比文夫, 広明修, *J. Org. Chem.* **40** 845 (1975)
- 81) 佐々木 正, 江口昇次, 桐山 勉, *Tetrahedron Lett.* **1971** 2651
- 82) 佐々木 正, 江口昇次, 桐山 勉, 先砥庸治, *J. Org. Chem.* **38** 1648 (1973)
- 83) 佐々木 正, 江口昇次, 桐山 勉, *J. Org. Chem.* **38** 2230 (1973)
- 84) 佐々木 正, 江口昇次, 桐山 勉, 広明修, *Tetrahedron* **30** 2707 (1974)
- 85) 佐々木 正, 江口昇次, 広明修, *Heterocycles* **2** 177 (1974)
- 86) 佐々木 正, 江口昇次, 桐山 勉, 先砥庸治, *Chem. Commun.* **1974** 725
- 87) 佐々木 正, 江口昇次, 山田悠人, *J. Org. Chem.* **36** 1584 (1971)
- 88) 佐々木 正, 江口昇次, 杉本道雄, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44** 1382 (1971)
- 89) 佐々木 正, 江口昇次, 山田悠人, *Tetrahedron Lett.* **1971** 99
- 90) 佐々木 正, 江口昇次, 山田悠人, *Tetrahedron* **27** 4511 (1971)
- 91) 佐々木 正, 江口昇次, 杉本道雄, 日比文夫, *J. Org. Chem.* **37** 2317 (1972)
- 92) 佐々木 正, 江口昇次, 山田悠人, *J. Org. Chem.* **38** 679 (1973)
- 93) 佐々木 正, 江口昇次, 小川哲夫, *J. Org. Chem.* **39** 1927 (1974)
- 94) 佐々木 正, 江口昇次, 小川哲夫, *Heterocycles* **3** 193 (1975)
- 95) 佐々木 正, 江口昇次, 杉本道雄, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46** 540 (1973)
- 96) 佐々木 正, “ファインケミカルズ” 化学の領域 選書 4 南江堂 (1972)

次 号 予 定

巻 頭 言

化学工業の難局に際して……………阿 部 一 男

総 説

液晶状態と有機反応……………田 中 芳 雄

光電子分光法とその化学への応用……………小 林 常 利

報 文

α -アミノ酸 *N*-カルボン酸無水物の新合成法……………小 岩 洋 一ら

ベンゼンとアセトニトリルの高周波放電反応……………吉 川 彰 一ら

資 料

高圧ガス容器の取り扱い……………増 田 昭 三

Meyers のアルデヒド合成……………鍋 谷 愛 子

化合物合成法

cis および *trans*-2-アミノシクロヘキサンカルボン酸……………野 平 博 之ら

新しい反応 他