新しい反応によるヘテロクムレンからの ヘテロ環化合物の合成

阿 河 利 男*・大 城 芳 樹*

Novel Reactions of Heterocumulenes in the Synthesis of
Heterocyclic Compounds

Toshio AGAWA* and Yoshiki OHSHIRO*

I. はじめに

ヘテロ環化合物の化学の有機化学で占める割合は大きく、数々の重要な知見が報告されている。ヘテロ環化学を見る際にはヘテロ環の反応という立場とヘテロ環の合成という立場の2つに大別されるが、その後者の重要な出発原料の一つとしてヘテロクムレンがあげられる。ヘテロクムレンとはその基本骨格が1つ以上のヘテロ原子によって構成されているアレン同族体であって、たとえばイソシアナート、ケテン、カルボジイミドおよびイソチオシアナートなどがよく知られている。またスルホジイミドや *N*-スルフィニルアミン、二硫化炭素などもヘテロクムレンとして扱われている。

さてヘテロクムレンは、極性二重結合を持つので高い反応性が期待され、その中でもシクロ付加反応において dienophile や dipolarophile としての他、それ自身 dipole としての役割りを示す興味ある化合物である。そのためヘテロクムレンの多様な反応性を利用して各種のヘテロ環が合成されている。しかも、これらのヘテロ環に直接不飽和官能基が結合しておりその反応性を利用できるという特長がある。

これらの観点から、ヘテロクムレンを用いたヘテロ環合成の研究は古くから現在に至るまで数多くの報告があって、限られた紙面ではとても紹介しきれものではない。そこで本稿では、新しいタイプの反応という立場から、ヘテロクムレンのシクロ付加反応について概観する

ことにし、1) ヘテロクムレンとしては比較的新しいスルホジイミドやスルフィニルアミンのシクロ付加反応による含硫ヘテロ環の合成、2) 2ヶのヘテロ原子を含む3員環あるいは不飽和ヘテロ3員環化合物のヘテロクムレンへのシクロ付加反応、3) 有機金属錯体中間体とヘテロクムレンの反応によるヘテロ環の合成、4) アルデヒドとヘテロクムレンの環化反応、などに限って筆者らの研究を中心に紹介することとした。なお、これ以外の反応については、秀れた成書¹⁾や総説²⁻⁸⁾があるので参考にしていただきたい。ただ参考のためにここ1,2年の主な反応についてのみ末尾にまとめた。

II. *N*-スルフィニルアミン、*N*-スルホニルアミンおよびスルホジイミドのシクロ付加反応

近年、ヘテロクムレンの一種である *N*-スルフィニルアミンの反応性に興味を持たれ、多方面にわたる研究が行なわれつつあり、それらの一部は総説^{9,10)}に紹介されている。ここでは、最近の筆者らの研究を中心として、*N*-スルフィニルアミンやスルホジイミドとヘテロクムレンの付加反応によるヘテロ環化合物の合成を紹介する。

1. スルフィニルアミンの反応 *N*-スルフィニルアミンはイソシアナート、二硫化炭素、イソチオシアナート等と [2+2] シクロ付加反応を行ない、4員環中間体^{9,10)}を与えるが、この中間体は熱に不安定で容易に開裂し、交換反応が起る。しかしカルボジイミド、ケテンイミンとの反応では比較的安定なシクロ付加体^{11,12)}(1)、(2)が単離される。これらは熱開裂により、交換反応生

* 大阪大学工学部石油化学教室 ()

* Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University ()

成物を与える他、水分には非常に不安定で、容易に加水分解され、

定量的にグアニジンおよびアミジン誘導体になる。一方 H. Ulrich¹³⁾ らはメチル-*t*-ブチルカルボジイミドと *N*-スルフィニル-*p*-トルエンスルホンアミドとの反応で、シクロ付加体は単離されず交換反応の起ることを報告している。

2. *N*-スルホニルアミンのオレフィンへのシクロ付加反応 *N*-スルフィニルアミンと近い関係にある *N*-スルホニルアミン (3) はスルフェンと等電子構造を有

$\text{R}-\text{N}=\text{S}^+=\text{O}$ し、非常に高い求電子試薬で、オレフィンと容易に [2+2] シクロ付加反応¹⁴⁾を行ない、1,2-チアゼチジン誘導体 (4) を与える。また *N*-スルホニルベンズアミドやメチル *N*-

スルホニルウレタンはオレフィンと [2+2] および [2+4] の付加反応^{14,15)}をする。このように *N*-スルホニル

アミンは *N*-スルフィニルアミンの場合と同じ反応挙動を示している。

3. スルホジイミドとケテンの反応 *N*-スルフィニルアミンとケテンの反応で、[2+2] 環化付加反応することはすでに総説⁹⁾に紹介されている。これと比べて、スルホジイミドとケテンの反応では非常に複雑な興味深い現象が認められ、その反応生成物に対する反応条件、およびスルホジイミドやケテンの置換基の影響は大きい。筆者らは最初、ジフェニルスルホジイミドとジフェニルケテンの反応は、その生成物の分解反応より [2+2] シクロ付加体であると推察¹⁶⁾したが、しかし X-線回折により¹⁷⁾、その生成物は [4+2] シクロ付加体であることを明らかにした。同様な結果は Hörhold¹⁸⁾らによっても報告されている。これらの反応はいずれもベンゼン還流下の反応だが、Kresze¹⁹⁾らは、ジ-*p*-トルエンスルホニルスルホジイミドとジフェニルケテンの -15°C での反応で [2+2] シクロ付加体 (5) を得ている。しかしこの反応も 70°C では生成物としてやはり [4+2] シクロ付加体 (6) になり、また付加体 (5) は 70°C に加熱すると (6) に転位する。このことから筆者ら

と Hörhold らの結果も [2+2] シクロ付加体を通ったものと推察できる。さらにジフェニルスルホジイミドとジフェニルケテンとの低温 (6~8°C) での反応ではスルホジイミド 1 モルに対しケテン 2 モルが反応したオキサチアジゼピン誘導体 (7) が得られ、これはベンゼン還流下で加熱すると 1 モルのケテンが脱離し [4+2] シクロ付加体 (8) が生成する²⁰⁾。一方ジ-*t*-ブチルスルホジイミドとジフェニルケテンの反応では、Kresze らと同じ [2+2] シクロ付加体を与える。アルキルケテンや

ペンタメチレンケテンとの反応では、反応条件に関係なくシクロ付加生成物は単離されず、環化付加体よりプロトン転位により生成したと考えられるチオビスアミン誘導体 (9) が得られる。

一方フェニルケテンやフェニルクロケテンの反応²¹⁾ではジフェニルケテンとの反応と同様、スルホジイミド 1 モルに対しケテン 2 モルが反応したオキサチアジゼピン誘導体を与え、それがジフェニルケテンの場合と異なったタイプの転位反応を行ない、チアジゼピン誘導体 (10)、1,2-チアゾリジン誘導体 (11) ピロリン (12) およびピロリジン誘導体 (13) を与える。

このようにスルホジイミドとケテンの反応は複雑な挙動を示すが、これは最初に生成する〔2+2〕シクロ付加体の S=N 結合がイリドとしての性質を有しているところに起因しているものと考えらるならば、すべて統一的に理解できる。

スルホジイミドと同様なシクロ付加反応をするものと

して、チオン-S-イミド (14) とエナミンの反応^{22,23)}がある。

上に示したように、スルホジイミドやチオン-S-イミド等のヘテロクムレンへのシクロ付加反応は今後ますます研究されていくものと期待できる。

III. ヘテロクムレンとヘテロ三員環化合物のシクロ付加

ヘテロ三員環化合物は一般に、大きな環ひずみと、開裂しやすい極性結合をもつため、特異な反応性を示し、合成化学的にも理論有機化学の見知からも興味ある化合物である。ヘテロ三員環化合物の反応は通常、その 1,3-双極子構造の寄与により説明され、したがってヘテロクムレンのような反応性の高い dipolarophile との付加反応が期待できる²⁴⁾。

すでにオキシラン、アジリジンなどとのシクロ付加については多くの報告がある。^{25,26)}

そこで筆者らは比較的新しく、未だ合成化学的研究がほとんどなされていない、1) ヘテロ原子を2ヶ以上含む、あるいは2) ヘテロ原子と官能基をあわせ持つようなヘテロ三員環化合物との反応を系統的に検討した。

1. オキサジリジンの反応 ジフェニルケテンとの反応では *N*-アルキルオキサジリジンはカルボニル化合物を脱離してあたかもナイトレン源として反応したような結果を与える³⁰⁾。

しかし *N*-*t*-ブチルオキサジリジンの場合にはオキサジリジンの転位のみが見られ、シクロ付加物は得られない。アリルイソシアナートとの反応³⁰⁾

では収率よく、1:1 シクロ付加物であるオキサジアゾリジノン誘導体を生成する。アルキルイソシアナートでも同じ反応が見られるが収率は低い。二官能性のイソシアナートおよびビスオキサジリジンを用いるとオキサジアゾリジノン環を含むポリマーの合成も可能である³¹⁾。

ジフェニルカルボジイミドとの反応では³⁰⁾イソシアナートやケテンの場合と異なり、オキサジリジンの *N*-置換基が大きく反応に影響する。すなわち置換基が *n*-ア

ルキル基の場合、ケテンの脱離および *N*-アルキル基の α -水素の転位を伴って高収率でヘキサヒドロトリアジン環を、一方 *t*-ブチルの場合には1:1シクロ付加物であるオキサジアゾリジンを与える。

N-イソプロピルオキサジリジンの場合はトリアジン環は単離されず、その分解生成物と思われるグアニジン誘導体の生成を見るにとどまった。含硫ヘテロクムレンの一つであるイソチオシアナートとの反応では³²⁾、ケテンとの反応の場合と同様カルボニル化合物を脱離してヘ

テロ環化合物を与える。ただし、この反応では *N*-*t*-ブチルの場合にケテンと異なり1:1シクロ付加物が得られる。

二硫化炭素の場合は中間にヘテロ環化合物を経由して分解したと考えられるイソチオシアナートを収率よく生成する³²⁾。

オキサジリジンの異性体としてニトロゲンがあるが、これはオキサジリジンの1,3-双極子構造と見なすことができる。したがってニトロゲンとヘテロクムレンの反応はオキサジリジンとヘテロクムレンとの反応と対比する上で興味深い。

ニトロンとケテンとの反応では³³⁾, ニトロンの酸素引き抜きが特異な反応の要因となってオキサジリジンの場合と全く異なる結果が得られる。

Rがフェニル基の場合には核置換生成物であるオキシインドールの生成が見られ, 一方カルボジイミドとの反応では³⁴⁾ケテンの場合と異なり収率よく 1:1 シクロ付加物が得られる。

これらの結果からオキサジリジンとヘテロクムレンとの反応ではニトロンを通過していないことが明らかである。

2. ジアジリジンの反応 ジフェニルケテンとの反応では環炭素上のアルキル基の水素が転位し³⁵⁾, シクロ付加物を与えないが, 置換基がない場合にはアゼチジンを生成する³⁶⁾。

フェニルイソシアナートとは複雑な反応のためヘキサヒドロ-S-トリアジンの他, 多種の生成物を与えるが, ベンゾイルイソシアナートとは 1:1 シクロ付加をする³⁶⁾。特に後者の反応はジアジリジンのシクロ付加の最初の例である。

3. ジアジリジンの反応 F.D. Greene らはこれまで単離されているジ-*tert*-アルキル置換ジアジリジンと多種の不飽和化合物との付加反応を検討し, 立体障害のためシクロ付加は困難であると報告している³⁷⁾。しかし筆者らはより強い dipolarophile であるヘテロクムレンとの反応で初めてシクロ付加することを明らかにした³⁸⁾。

ジフェニルケテンとの反応ではジアジリジンは C-N および N-N 間で開環して二種の 1:1 シクロ付加体を与える。

しかし, ベンゾイルイソシアナートとの反応では一種類の付加生成物のみを生成する。

4. アジリンの反応 ジフェニルケテンとの反応ではまず C=N への付加で (15) が生成し, これは容易に環拡大してジオキサゼピンになる^{39,40)}。

イソシアナートとの反応では C-N への 1:1 シクロ付加, またイソチオシアナートとの反応ではアジリンの開環付加生成物が見られる⁴¹⁾。

なおアミノアジリンとケテンおよび *N*-スルフィニルアミンとのシクロ付加反応も報告されている¹⁰²⁾。

IV. 有機金属錯体とヘテロクムレンの反応

有機金属錯体の分野でのヘテロクムレンの反応は主にヘテロクムレンを配位子とする有機金属錯体の合成に関するもので、有機金属錯体とヘテロクムレンの反応という立場からのヘテロ環合成の例は少ない。筆者はこの点から金属カルボニル存在下アセチレン化合物とヘテロクムレンの反応を検討し、種々のヘテロ環を合成しようことを見出した。アセチレン化合物と金属カルボニルとから有機金属錯体が生成することはすでに知られている。これにイソシアナートおよびカルボジイミドを反応させることにより、アセチレン置換基の違いにより異なった反応挙動を示すことが明らかにされた⁴²⁾。

まずイソシアナートとフェニルアセチレンの反応では次式にしたがってヒダントイン誘導体が生成する。

この反応では $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の代りに $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ を用いても同じ結果を与え、また $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cu}$ 錯体とイソシアナートとの反応でも同じ生成物を与える。フェニルアセチレンとカルボジイミドの反応でも同じ機構によりイミダゾリジンが得られる⁴²⁾。

これらの反応でアセチレン水素の転位が重要な要因となしている。そこでこの水素をハロゲンに置換すればハロゲンの金属との親和性の異なることから異質の反応が期待される。

フェニルブロモアセチレンとジフェニルカルボジイミドとの反応では閉環前までは上の反応と同じであるが、閉環段階でハロゲンが戻らずカルボジイミド置換基のフェニル基へ核置換し、ジアゼピン環が形成される⁴³⁾。

なおこの反応の特長は最終段階でフェニルプロモアセチレンのカップリングが見られることである。

このことはイソシアナートとの反応でも見られる（この反応では本質的にはフェニルアセチレンの場合とあまり大きな差はない）。

イソシアナートとカルボジイミドとの違いは (16) ↗

↗に相当する中間体の安定性に起因すると考えられる。

以上の反応はいずれもアセチレン基-水素あるいはアセチレン基-ハロゲン間への鉄カルボニル挿入からはじまる。したがってこの可能性のないジフェニルアセチレンとの反応では違った結果が得られ、1:1の付加ならびにCO挿入反応が見られる⁽⁴²⁾。

同じような反応がジアセチレンとでも見られ、この場合1:1および1:2付加物が得られる⁽⁴²⁾。

なお鉄カルボニル存在下のモノ置換アセチレンとケテンとの反応ではアセチレン-ケテン間の反応性が高いので鉄カルボニルの関与は認められず、生成物はナフタレン誘導体となる⁽⁴³⁾。またジフェニルアセチレンの場合は鉄カルボニルの場合でもニッケルカルボニルの場合でも

金属錯体を通してCO挿入も見られるが、主生成物はヘテロ環でなくシクロペンテン誘導体となる⁽⁴⁵⁾。

石井らは有機スズ化合物とヘテロムレンとの間でつぎのような反応を報告したが⁽⁴⁶⁾、一連の研究の中で最近、N-トリメチルスタニル（ジフェニルメチレン）ア

ミンとイソシアナートとの反応でトリアジン誘導体が得られることを報告している⁴⁷⁾。この反応はまず 1:1 付加物が生成、これと第二のイソシアナート分子と〔4+2〕シクロ付加をする。しかしイソチオシアナートとの反応生成物はヘテロ環にならない。

コバルト錯体との反応例も報告されている⁴⁸⁾。

以上のように有機金属錯体へのヘテロクムレンの付加はヘテロ環合成の立場から見ても興味ある反応であると思われる。したがってこの分野での発展が今後大いに期待されるところである。

V. アルデヒドとヘテロクムレンの反応

芳香族アルデヒドとヘテロクムレンの反応は〔2+2〕のシクロ付加を通してその分解生成物であるイミンあるいはオレフィンを与えるが^{1,49)}、フタルアルデヒドとイソシアナートの反応では、イミノ基の *o*-位のカルボニル基への攻撃によりフタルイミジンを生成する⁵⁰⁾。この反応は *o*-アロイルベンズアルデヒドにも適用される⁵¹⁾。

C=C=O

一方脂肪酸アルデヒドとジフェニルカルボジイミドの反応ではキノリン誘導体が得られる⁴⁹⁾。

この反応でオクタナールとカルボジイミドのモル比を 1:2 にした場合キノリン (17), (18) の他ピリミジン (19) が生成する。

最近ベンズアルデヒドとクロロスルホニルイソシアナートとの反応や、クロラルとペンタメチレンケテンの反応で、イミンやオレフィンにならず、ヘテロ環が得られるという報告がなされている。

VI. その他最近の反応例

ヘテロクムレンを用いたヘテロ環合成の反応例は毎年数多く報告されているが、都合により全部を紹介できないのは残念である。そこでこの一年間で目についた反応例を以下に拾い上げてみた。これ以外にもいろいろ興味ある反応もあるが、主として一段階反応で閉環するものにとどめ、付加→閉環プロセスを経るものは割愛せざるを得なかった。

表 1 ヘテロクムレンの最近の反応例

C=C=N **N=C=O**

N=C=S

N=C=N

S-C-S **C=S=O** **C=S(=O)** **N=S-S**

VI. おわりに

以上、ヘテロクムレンの特徴ある反応についてそのほんの一面しか眺められなかった。これから類推しても、合成化学、とくにヘテロ環合成の立場から見れば、ヘテロクムレンは非常に有効な化合物であり、今後ますます応用され、さらに新しいヘテロクムレンの登場により、この分野の化学が大いに発展するものと期待される。

また、すでによく知られているヘテロクムレンでもその反応性を系統的に詳しく検討すれば、新しい面が見出されるであろう。残念ながらまだこの点に欠けるところがあるように思われ、ヘテロクムレンの反応を系統的に取り扱うという努力が必要なのではないかと考える。

(昭和50年3月7日受理)

文 献

- 1) H. Ulrich, "Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes" Academic Press, New York, N.Y. (1967)
- 2) 尾崎庄一郎, 有合化 **28** 17 (1970)
- 3) G. Kresze, A. Maschke, R. Albrecht, K. Bede-rke, H.P. Patzschke, H. Smalla, A. Trede, *Angew. Chem.* **74** 135 (1962)
- 4) G. Kresze, W. Wucherpennig, *ibid.* **79** 109 (1967)
- 5) B.A. Arbuzov, N.N. Zobova, *Synthesis* **1974** 461
- 6) E.V. Loock, *Ind. Chim. Belge* **39** 661 (1974)
- 7) G.R. Krow, *Angew. Chem. Intl. Ed.* **10** 435 (1971)
- 8) 柘植乙彦, 又賀駿太郎, 有合化 **29** 933 (1971)
- 9) 南享, 三木久也, 阿河利男, 工化 **70** 1831 (1967)
- 10) T. Minami, T. Agawa, *Tetrahedron Lett.* **1968** 2651
- 11) T. Minami, M. Fukuda, M. Abe, T. Agawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46** 2156 (1974)
- 12) 南享, 滝本 太, 阿河利男, 日化第30春季年会 (1974)
- 13) H. Ulrich, B. Tucker, A.A.R. Sayigh, *J. Amer. Chem. Soc.* **94** 3484 (1972)
- 14) G.M. Atkins, Jr., E.M. Burgess, *ibid.* **94** 6135 (1972)
- 15) E.M. Burgess, W.M. Williams, *ibid.* **94** 4386 (1972)
- 16) T. Minami, O. Aoki, H. Miki, Y. Ohshiro, T. Agawa, *Tetrahedron Lett.* **1969** 447
- 17) N. Yasuoka, N. Kasai, T. Minami, Y. Ohshiro, T. Agawa, M. Kakudo, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43** 1905 (1970)
- 18) H.H. Hoerhold, H. Eibisch, *Tetrahedron* **25** 4277 (1969)
- 19) H. Frill, G. Kresze, *Tetrahedron Lett.* **1970** 1427
- 20) T. Minami, K. Yamataka, Y. Ohshiro, T. Agawa, N. Yasuoka, N. Kasai, *J. Org. Chem.* **37** 3810 (1972)
- 21) T. Minami, T. Agawa, *ibid.* **39** 1210 (1974)
- 22) E.M. Burgess, H.R. Penton, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 279 (1973)
- 23) E.M. Burgess, H.R. Penton, Jr., *J. Org. Chem.* **39** 2885 (1974)
- 24) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **67** 439 (1955)
- 25) K. Gulbins, K. Hamann, *Chem. Ber.* **94** 3287 (1961)
- 26) R. Oda, S. Muneimiya, M. Okano, *J. Org. Chem.* **26** 1341 (1961)
- 27) Y. Ohshiro, T. Minami, K. Yasuda, T. Agawa, *Tetrahedron Lett.* **1969** 259
- 28) G. Speranza, W. Peppel, *J. Org. Chem.* **23** 1922 (1958)
- 29) K. Gulbins, K. Hamann, *Ann. Chem.* **698** 180 (1966)
- 30) M. Komatsu, Y. Ohshiro, H. Hotta, M. Sato, T. Agawa, *J. Org. Chem.* **39** 948 (1974)
- 31) M. Komatsu, Y. Ohshiro, S. Hayami, T. Agawa, *J. Heterocyclic Chem.* **11** 437 (1974)
- 32) M. Komatsu, Y. Ohshiro, K. Yasuda, S. Ichijima, T. Agawa, *J. Org. Chem.* **39** 957 (1974)
- 33) 小松満男, 木村幸司, 大城芳樹, 阿河利男, 日化第32春季年会 (1975)
- 34) M. Komatsu, Y. Ohshiro, T. Agawa, *J. Org. Chem.* **37** 3192 (1972)
- 35) M. Komatsu, Y. Ohshiro, T. Agawa, *Tetrahedron Lett.* **1972** 3999
- 36) M. Komatsu, N. Nishikaze, M. Sakamoto, Y. Ohshiro, T. Agawa, *J. Org. Chem.* **39** 3198 (1974)
- 37) F.D. Greene, J.C. Stowell, W.R. Bergmark, *ibid.* **34** 2254 (1969)
- 38) Y. Ohshiro, M. Komatsu, Y. Yamamoto, K. Takaki, T. Agawa, *Chem. Lett.* **1974** 383
- 39) F.P. Woerner, H. Reimlinger, R. Mereni, *Chem. Ber.* **104** 2786 (1971)
- 40) A. Hassner, A.S. Miller, M.J. Haddadin, *Tetrahedron Lett.* **1972** 1353
- 41) V. Nair, K.H. Kim, *J. Org. Chem.* **39** 3763 (1974)
- 42) Y. Ohshiro, K. Kinugasa, T. Minami, T. Agawa, *ibid.* **35** 2136 (1970)
- 43) A. Baba, Y. Ohshiro, T. Agawa, *J. Organometal. Chem.* in press
- 44) K. Kinugasa, T. Agawa, *J. Organometal. Chem.* **51** 329 (1973)
- 45) K. Kinugasa, T. Agawa, *Organometal. Chem. Syn.* **1** 427 (1972)

- 46) S. Sakai, Y. Kobayashi, Y. Ishii, *Chem. Commun.* **1970** 235
- 47) H. Suzuki, K. Itoh, I. Matsuda, Y. Ishii, *Bull. Chem. Soc. Japan* **47** 3131 (1974)
- 48) Y. Watatsuki, H. Yamazaki, *Chem. Commun.* **1973** 280
- 49) I. Yamamoto, H. Gotoh, T. Minami, Y. Ohshiro, T. Agawa, *J. Org. Chem.* **39** 3516 (1974)
- 50) I. Yamamoto, Y. Tabo, H. Gotoh, *Tetrahedron Lett.* **1971** 2295
- 51) I. Yamamoto, S. Yanagi, A. Mamba, H. Gotoh, *J. Org. Chem.* in press
- 52) K. Klauss, H.J. Friedrich, H. Jensen, *Ann. Chem.* **1974** 561
- 53) W.T. Brady, P.L. Ting, *J. Org. Chem.* **39** 763 (1974)
- 54) M.J. Haddadin, A. Hassner, *ibid.* **38** 2625 (1973)
- 55) J.P. Lutringer, J. Streith, *Tetrahedron Lett.* **1973** 4163
- 56) M. Sakamoto, K. Miyazawa, K. Yamamoto, Y. Tomimatsu, *Chem. Pharm. Bull.* **22** 2201 (1974)
- 57) J.-C. Meslin, H. Quiniou, *Synthesis* **1974** 298
- 58) T. Asao, N. Morita, Iwagame, *Bull. Chem. Soc. Japan* **47** 773 (1974)
- 59) R.M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **38** 844 (1973)
- 60) E. Ziegler, G. Kollenz, W. Ott, *Synthesis* **1973** 679
- 61) Naser-ud-din, J. Riegl, L. Skattløl, *Chem. Commun.* **1973** 271
- 62) J.M. Bohen, M.M. Joullie, *J. Org. Chem.* **38** 2652 (1973)
- 63) I. Ojima, S. Inaba, Y. Nagai, *Chem. Lett.* 1070 (1974)
- 64) L.A. Paquette, M.J. Broadhurst, C. Lee, J. Clardy, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 4647 (1973)
- 65) D.J. Pasto, A. F.-T. Chen, G. Binseh, *ibid.* **95** 1553 (1973)
- 66) R.E. Walrond, H. Suschitzky, *Chem. Commun.* **1973** 570
- 67) J.K. Rasmussen, A. Hassner, *J. Org. Chem.* **38** 675 (1973)
- 68) J.-M. Vandersavel, G. Smets, L'abbé, *ibid.* **38** 675 (1973)
- 69) S.M.A. Hai, W. Lwowski, *ibid.* **38** 2442 (1973)
- 70) R. Goerdeler, R. Schimpf, *Chem. Ber.* **106** 1496 (1973)
- 71) B.A. Arbuzov, N.N. Zbova, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* **1974** 2607
- 72) T. Hisano, T. Matsuoka, M. Ichikawa, *Heterocycles* **2** 163 (1974)
- 73) R.B. Moffett, *J. Org. Chem.* **39** 508 (1974)
- 74) K. Secieinger, *Helv. Chim. Acta* **56** 2061 (1973)
- 75) O. Tsuge, A. Inaba, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46** 286 (1973)
- 76) K. Kraft, J. Leese, *Angew. Chem.* **85** 982 (1973)
- 77) L. Capuano, P. Bosch, H.W. Heyer, G. Wachter, *Chem. Ber.* **106** 312 (1973)
- 78) K.T. Potts, J. Baum, E. Houghton, D.N. Roy, U.P. Singh, *J. Org. Chem.* **39** 3619 (1974)
- 79) T. Kauffmann, R. Eidenschink, *Angew. Chem.* **85** 583 (1973)
- 80) R. Reinhard, H. Ulrich, *Tetrahedron Lett.* **1974** 1875
- 81) I. Ojima, K. Akiba, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46** 2559 (1973)
- 82) G. L'abbé, E.V. Look, R. Albert, S. Toppet, G. Verhelst, G. Smets, *J. Amer. Chem. Soc.* **96** 3973 (1974)
- 83) K. Milzner, K. Sockinger, *Helv. Chim. Acta* **57** 1614 (1974)
- 84) S. Hoff A.P. Blok, *Rec. Trav. Chim.* **93** 75 (1974)
- 85) O. Tsuge, A. Inaba, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46** 2221 (1973)
- 86) D.L. Klayman, T.S. Woods, *J. Org. Chem.* **39** 1819 (1974)
- 87) J.E. Oliver, *ibid.* **39** 2228, 2233, 2235 (1974)
- 88) M. Ruccia, N. Vivona, G. Cusmano, *Chem. Commun.* **1974** 358
- 89) Capnaro, H.J. Schrepfer, M.E. Jaeschke, H. Porschen, *Chem. Ber.* **107** 62 (1974)
- 90) M. Furukawa, M. Goto, S. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **47** 1977 (1974)
- 91) D.J. Pasto, J.K. Borchardt, *J. Amer. Chem. Soc.* **96** 6220 (1974)
- 92) H.D. Hartzler, *ibid.* **95** 4379 (1973)
- 93) B.A. Pawson, Gurbaxani, *J. Org. Chem.* **38** 1051 (1973)
- 94) E. Vowinkel, P. Gleichenhagen, *Tetrahedron Lett.* **1974** 143
- 95) H.D. Hartzler, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 4379 (1973)
- 96) B.F. Bonini, G. Maccagni, L. Thijs, B. Zwanenburg, *Tetrahedron Lett.* **1973** 3569
- 97) O. Tsuge, M. Noguchi, *Chem. Lett.* **1974** 113
- 98) E.N. Prilezhaeva, N.P. Petukhova, I.V. Kurilkin, A.U. Stepanyants, V.P. Lezina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1974** 1827
- 99) W.E. Truce, C.-I. M. Lin, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 4426 (1973)
- 100) V.N. Drozd, V.V. Sergeichuk, N.D. Antonova, *Zh. Org. Khim.* 1498 (1974)
- 101) R.H.D. Barton, M.J. Michael, *J. Chem. Soc., Perkin I* **1974** 1245
- 102) E. Schaumann, E. Kausch, W. Walter, *Chem. Ber.* **107** 3574
- 103) I. Ojima, S. Inaba, *Chem. Commun.* **1974** 826