炭素鎖伸長反応の最近の進歩

佐藤 菊正*・井上 誠一*

Recent Advances of Homologation Reactions

Kikumasa SATO* and Seichi INOUE*

Recent advances of various homologation reactions, especially the method of extension of carbon chains having terminal functional groups, are reviewed from the view point of organic synthetic methodology. In this review, homologation reactions are classified as follows: 1) C_1 homologation, 2) C_2 homologation, 3) C_3 and higher homologation, and 4) C_5 isoprenoid homologation in acyclic terpenoid synthesis.

はじめに

有機合成における炭素-炭素結合生成は最も基本的な、そして最も重要な課題である。最近の有機合成化学の特徴は合成対象が天然物をはじめとして次第に複雑な化合物に移行していることであり、それに伴って、より効率の高い、選択的な合成反応が要求されている。そしてその研究成果も著しいものがあり、それがさらに高い目標への挑戦を可能にし、より有用な新しい合成反応の開発を刺激している。

本稿では、炭素-炭素結合生成反応の中でも Homologation およびその類縁反応に焦点を当て、最近の成果について紹介したい。

1. C_1 伸長反応

1.1. アルデヒドの合成 ハロゲン化合物からアルデヒドを合成するには従来 Grignard 試薬にギ酸エステル、オルトギ酸エステル、シアン化水素、あるいはホル

* 横浜国立大学工学部応用化学科 ()

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Yokohama National University ()

ムアミド類を作用させる方法が知られている。最近はそのようなものが報告された¹⁾。

近年 Acyl anion equivalent の開発とその利用の研究が活発に行なわれ、その結果、従来法にかわる新しいアルデヒド合成法が見出されるに至った。E.J. Corey, D. Seebach²⁾ は 1,3-ジチアンを用いる合成反応を報告した。

最近、次のようなジチオセタール、およびモノスルホキシドを用いる方法が報告されている。

Sachdev ら⁷⁾は (6) を用いるアルデヒド合成法を報告した。

D.S. Matteson ら⁸⁾ はアルデヒドからアルデヒドへの直接的な Homologation を最近報告している。

α -クロロメチルトリメチルシラン (8) は THF 中 *sec*-BuLi/TMEDA でアニオンとすることが可能で、このアニオンとカルボニル化合物を反応させると収率よくエポキシシランが得られる。これを弱い酸で処理すると容易にアルデヒドを生成する⁹⁾。

アルデヒドからアルデヒドへの Homologation として Tsuchihashi らは活性メチレン化合物 (3) を用いる方法を報告している¹⁰⁾。

ジヨードメチルリチウム (9) を用いる下記の反応は、生成物の加水分解によりアルデヒドへ導くことができる点で acyl anion equivalent と見なすことが可能である¹¹⁾。

Bertelo, Schwartz ら¹²⁾ をジルコニウム錯体 (10) のジエンに対する反応が他の金属水素化物の場合とは違っていることを見出し、 γ, δ -不飽和アルデヒドの合成に利

用した。すなわち、錯体 (10) は末端共役ジエンの立体障害の小さい方から 1,2-付加してホモアリル型錯体 (11) を高収率で与え、これに一酸化炭素を加圧下に作用させると γ, δ -不飽和アルデヒドが 81~98% の高収率で得られる。

1.2. アルデヒドの Homologation ホルミル基

をアルキル化してケトンとする方法はジアルデヒド法¹³⁾が知られているが、最近カルボアニオンを利用する方法が報告された。一つはシアンヒドリンエーテル (12a) をアルキル化するもので¹⁴⁾、任意のアルキルケトンが合成可能である。

シアノトリメチルシランを用いるとシアンヒドリンのシリルエーテル (12b) を一挙に得ることができ、これのアルキル化、加水分解でケトンを高収率で得ることができる¹⁵⁾。

Mukaiyama らはアルデヒドと Grignard 試薬との付加生成物 (13) を単離することなく酸化してケトンを一段階の反応で得る方法を見出している¹⁶⁾。

Nokami ら¹⁷⁾ は、 α -スルフィニルカルボアニオン (14) とアルデヒドとの反応¹⁸⁾ によって容易に得られる β -ヒドロキシスルホキシド (15) を 150~160°C に加熱する

と、対応するメチルケトンが高収率で得られることを報告している。

ホルムアルデヒドジチオアセタールのカルボアニオン (16) をアルデヒドまたはケトンに付加させて得た α -ヒドロキシアセタール (17) をベンゼン中エチルジソプロピルアミンと $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Cu}$ とで処理すると R^1 (H or alkyl) の転位が起こり、 C_1 ホモログが収率よく得られる¹⁹⁾。

アルデヒドまたはケトンのエノールシリルエーテル (18) へのジハロカルベン付加体 (19) は加熱または酸により転位して対応する C_1 ホモログを与えることが報告されている²⁰⁾。

1.3. 末端オレフィン類の合成 カルボニル化合物やハロゲン化合物に C_1 付加縮合させて末端オレフィンとすることは、さらにこの末端を酸化、水和、付加、等の多様な手段により他の官能基に容易に変換することが可能であることから、合成化学的に見て非常に重要な反応である。

4, 4-ジメチル-2-メチルチオ-2-オキサゾリン (20) に $n\text{-BuLi}$ を作用させて得たカルボアニオンはカルボニル基に容易に付加し、チランを好収率で与える²¹⁾。これを還元するとオレフィンが得られる。

Mukaiyama らは、フェニルチオメチルリチウム (21) とカルボニル化合物との反応で得た付加体を、第3級アミンの存在下 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{LiAlH}_4$ を作用させて脱離を行なわせることにより収率よくオレフィン合成した²²⁾。

ヘテロ原子で活性化された活性メチレン化合物とカルボニル化合物との縮合によるオレフィン類の合成は最近次のようなものが報告された。

これらの反応はいずれもアルデヒドだけでなく、種々のケトンにも適用可能で、応用範囲の広いものと思われる。

1.4. カルボン酸およびニトリル類の合成 炭素数を一個増加するカルボン酸の合成法として従来は、

等の方法がよく知られているが、近年有機金属化学の大きな発展により、いくつかの新しい方法が報告された。

ジルコニウム錯体 (10) は末端オレフィンに対し容易に付加するばかりでなく、内部オレフィンに対しても、二重結合が末端に異性化した形で付加し、末端炭素-金属結合を有する錯体 (22) を好収率で生成する。これに CO を作用させ、加水分解または酸化することによりアルデヒドまたは酸を生成する²⁸⁾。

モノ置換アセチレンへの Hydroboration-Mercuration で立体選択的に得られる *trans*-ビニル水銀化合物 (23) は α, β -不飽和酸の合成中間体として重要であって、CO の挿入、加水 (加アルコール) 分解により酸 (エステル) を収率よく生成する²⁹⁾。

モノ置換アセチレンへの Hydroalumination で得られる *trans*-ビニルアルミニウム化合物 (24) から *trans*- α, β -不飽和カルボン酸エステルが収率 64~74% で得られる³⁰⁾。また、(24) にクロロメチルエーテルを作用させれば *trans*-アリルエーテルを合成することもできる³¹⁾。

Cahiez らは有機銅化合物 (25) がエーテル中 4 当量の HMPA と触媒量の $\text{P}(\text{OEt})_3$ の存在で容易に CO_2 と反応し、非常によい収率で酸を生成することを報告した³²⁾。

いわゆる“クラウンエーテル”が各種の無機塩と錯体を形成し、それを有機溶媒中へ溶解させることが見い

出されて以来、この現象を有機合成へ応用する研究が活発に行なわれている³³⁾。これを用いる有機反応の特徴は、単一の有機溶媒系で反応が行なえること、陰イオンが溶媒和されていないので非常に強い反応性が発揮できること、等があげられる。Cook らは 18-クラウン-6 を用いてハロゲン化合物からニトリルの合成を検討し、アセトニトリル中触媒量のクラウンエーテルの存在で室温~還流温度で置換反応が収率よく進むことを報告している³⁴⁾。二級ハロゲン化合物の場合はオレフィンが副成する。興味あることは、 $\text{X}=\text{Cl}$ の方が Br の場合よりもずっと反応性がよい ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ の場合で約 100 倍) ということである。

Simchen らは第 4 級アンモニウム塩 (26) とハロゲン化アルキルまたはアシルとを適当な極性溶媒中 -15~50°C で反応させると 50~85% の収率でニトリルが得られることを報告している³⁵⁾。この方法は後処理が簡単なことと、R が 1 級はもとより、2 級、3 級でも対応するニトリルが得られるのが特徴である。

第 4 級アンモニウム塩を触媒量用いて有機相-水相の系で反応を行なう方法は相間移動触媒反応としてよく知られている³⁶⁾。Regen はこの触媒をポリスチレン樹脂上に固定して用いることにより、従来法の欠点のいくつかを改善できることを示した (Triphase catalysis)³⁷⁾。

触媒 (27) はニトリルの合成のみでなく、ハロゲン交換、カルベン付加、アルコキシドによる置換、*vic*-ジプロモ体の脱臭素化、アルコールの酸化反応等に有効である。

2. C_2 伸長反応

2.1. アルコール類の合成 エステルやアルデヒドを選択的に還元してアルコールを導く方法がすでに確立されているので、 C_2 伸長でアルコールを直接合成する方法を比較的少ないといえる。アセチレンから誘導される 1-アルケニルアラン (24) は種々の親電子試薬と反応す

るが, Warwel らは, (24) がエチレンオキシドと反応して *trans*-3-アルケノールを与えることを見出している³⁸⁾。反応は立体特異的である。特に (24) に MeLi を当量加えてアート錯体 (28) とするとアルコールの収率は 80% 以上である。

2.2. アルデヒドの合成 ニトリルに LiNEt_2 を作用させると α -位にカルボアニオンを生ずる。これにプロモアセトアルデヒドアセタールまたは 3-クロロプロピオンアルデヒドアセタールを作用させてアルキル化し, K/HMPA で脱シアノ化を行なうとアルデヒドが収率よく得られる。分子内に二重結合があっても影響されない。またアルキル化の後, 酸化, 脱シアノ化を行なってカルボン酸に導くことができる。

2-メチルジヒドロ-1,3-オキサジン (29) に $n\text{-BuLi}$ を作用させると容易にカルボアニオンを生じる。これを利用するアルデヒドの合成は「Meyers のアルデヒドの合成」として有名である^{40,41)}。

この反応は非常に広範囲のアルデヒドの合成に用いることができる。たとえばメタル化-アルキル化を2度繰り返すことにより α , α -二置換アルデヒドが得られ, α , ω -ジハロゲン化物を用いると脂環式アルデヒドが得られる。

Tamao らは, Ni を触媒活性種として用いる Grignard 試薬とハロゲン化合物の反応を報告している⁴²⁾。この反応は特にビニル型ハロゲン化合物およびアリールハライドに対して有効で, 2-ブロモビニルエーテルを用いると下式のように置換ビニルエーテルを得ることができる。

2.3. カルボン酸類の合成 マロン酸ジエステルや β -ケト酸エステルの活性メチレン基のアルキル化にかかわって, カルボン酸, エステルのエノレートアニオンをアルキル化する方法が近年急速に発展している。古く Shishido らはリチウムアミドを用いて *tert*-ブチルエステル (30) の α -アルキル化を行なった⁴³⁾が,

(30)

LiNEt_2 ⁴⁴⁾ や銅化合物⁴⁵⁾ を用いる方法が報告されてい

る。

エステルを用いた場合に起りやすい自己縮合反応は、カルボン酸塩を用いることにより避けることができる。

Grieco らは S や Si で安定化されたアニオンを用いる反応を報告した^{47, 48)}。

マロン酸およびそのモノエステルを用いるアルキル化反応も最近報告された。

Meyers らは 2-メチルオキサゾール (33) をアルキル化し、加水分解またはアルコールシスによりカルボン酸あるいはエステルに導く方法を報告した⁵¹⁾。

(33)

アルキルボランをジアゾ酢酸により二炭素伸長する反応が Brown らにより報告されている。⁵²⁾

β -ケトエステルの合成は各種の活性メチレン化合物を用いる方法が報告されているが、いずれも温和な条件で行なえることに特徴がある。

(35)

(R=alkyl, alkenyl, aryl)

β -ヒドロキシカルボン酸エステルは α, β -不飽和酸をはじめ、種々の有機合成反応の中間体として重要なものであるが、最近新しい合成法がいくつか開発された。

Mukaiyama らは、トリアルキルボランとメルカプタンとから容易に得られるホウ素化合物 (37) をジケテンとともにカルボニル化合物に作用させると、 β -ヒドロキシチオールエステルが高収率で得られることを見出した⁵⁵⁾。

(R¹=H, alkyl, aryl; R²=alkyl)

カルボニル化合物は TiCl_4 によって非常に活性化され、ケテンアセタール (38) と容易に反応して β -ヒドロキシエステルを与えることが報告された⁵⁶⁾。

(38)

(R¹, R³=H, alkyl, R²=alkyl, aryl; R⁴, R⁵=alkyl)

Kuwajima らは塩基 (39) を用いることにより酢酸エチルとカルボニル化合物が容易に反応して β -ヒドロキ

シエステルを与えることを見出した。この塩基はカルボニル化合物の自己縮合反応を誘起させない⁵⁷⁾。

また、カルボニル化合物とトリメチルシリル酢酸エチルとを第4級アンモニウム塩 (40) の存在で反応させると β -シリルオキシエステルが得られる⁵⁸⁾。この反応は α -水素を有するカルボニル化合物にはよい結果を与えない。

Evans らはシリルジアゾ酢酸エチルがアルデヒドに挿入反応して β -ヒドロキシエステルを収率よく与えることを報告している⁵⁹⁾。

β -ヒドロキシエステルを合成する方法として古くから Reformatsky 反応が知られているが、その改良法が若干報告されている。White らは、カルボニル化合物とブromo酢酸エチル (1:2) のベンゼン溶液を、溶媒の沸点に加熱された粒状亜鉛の塔を流下させることにより、非常によい収率で付加体を得た⁶⁰⁾。

Rieke らは、THF 中で無水塩化亜鉛にカリウムを用いて生成した活性亜鉛⁶¹⁾を用いると、エーテル中 0°C でカルボニル化合物とブromo酢酸エチル (1:1) の反応が容易に進行し、 β -ヒドロキシエステルが 95% 以上の収率で得られることを報告した⁶²⁾。

Nokami らは α, β -不飽和エステルの新しい合成法として、スルフィニル酢酸エチル (41) の Mg 化合物にカルボニルを作用させ、塩化スルフリルで脱離を行なう方法を見出した⁶³⁾。

Kaji らは S 置換酢酸エステル (42) とカルボニル化合物の反応で一段階で α, β -不飽和エステルが得られることを報告している⁶⁴⁾。

スルフィニル酢酸エステルのアニオン (43) は非常に求核性が高く、上述のようにカルボニル基に容易に付加するほか、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリルに対して容易に求核置換をする。そして、この反応を室温で行なった後、 $75 \sim 90^\circ\text{C}$ に加熱するとスルフィニル基が脱離し、 α, β -不飽和エステル、または $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -共役不飽和エステルが収率よく生成することを Trost らが報告している⁶⁵⁾。

アリル水素を有するオレフィンから容易に得られる π -アリルパラジウム錯体は配位子 (ホスフィン) の存在で (43) と容易に反応して $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -共役不飽和エステルを与える⁶⁶⁾。

(43) のかわりにスルホニル酢酸エステルのアニオン (44) あるいはマロン酸エステルのアニオンを用いた時は脱離は起らず、 γ, δ -不飽和エステルが得られる⁶⁷⁾。

Nikishin らは Mn(III) を酸化剤とし、 Cu(II) を触媒量用いてマロン酸ジエチルをオレフィンにラジカル的に付加させて γ, δ -不飽和酸を得ている⁶⁷⁾。

マロン酸エステルとカルボニル化合物の反応 (Knoevenagel 縮合) は従来、塩基触媒を用いて高温で行なわれていたが、Lehnert は TiCl_4 -Py を用いることにより室温で収率よく反応が進行することを見出している⁶⁸⁾。

カルボニル化合物とジクロロ酢酸エステルとの Darzens 反応は α -ハログリニジルエステル (45) を与えることが知られている。Coutrot らは (45) をヨウ化マグネシウムのエーテル溶液と反応させ、重亜硫酸ソーダで還元処理すると α -ケトエステルが良い収率で得られることを見出した⁶⁹⁾。

3. C_3 以上の伸長反応

3.1. C_3 伸長によるアルコールの合成 プロパルギルアルコールによる C_3 伸長はリチウムアミドを塩基として用いれば、水酸基を保護することなく、炭素-炭素結合を形成することができる^{70,71)}。ナトリウムアミドを用いると主として酸素-アルキル化が起る。

『Sonogashira らはプロパルギルアルコールとヨードベンゼン、 β -プロモスチレン、2-プロモピリジン等のハロゲン化合物との縮合が、ジエチルアミン中室温で触媒的に収率よく進むことを報告している⁷²⁾。この反応は種々のアセチレン化合物に適用できる。

水酸基を保護したプロパルギルアルコールを用いると塩基として NaNH_2 , NaH を使うことができ、一般的なアルキル化⁷³⁾のほか、4-オキシ-2-アルキノール (47) の合成⁷⁴⁾、1-プロモ-2-アルキン (50) の合成⁷⁵⁾が報告されている。

Corey らは (46) から一段階で合成される有機スズ化合物 (51) を Li または Cu 化合物にすることにより、ハロゲン化アルキル、 α, β -エノンからアリル型アルコールを収率よく合成する方法を報告している⁷⁶⁾。トランス二重結合は立体保持される。

3.2. カルボニル化合物の合成 ヘテロ原子で安定化されたアリルアニオンは C_3 伸長試薬として有効であるが、このような ambident anion では反応位置の特異性に注意しなければならない。

アリルアミン類は次式に示すように γ -位でアルキル化され、エナミンを生成するので、アルデヒドの合成に利用できる^{77,78)}。

Sで安定化されたアリルアニオンでは α -位にアルキル化が起る。Oshima らはスルフィド (54) を用い、アルキル化の後チオクライゼン転位を行なって γ, δ -不飽和アルデヒド⁷⁹⁾、 γ -ケトアルデヒド⁸⁰⁾を合成した。

Y. 57~62% (overall)
Y. 56~70% (overall)

ジチオカルバミン酸アリル (55) のアルキル化は α -位に起る。これを [3,3] シグマトロピー転位⁸¹⁾させて再びアルキル化するともとのアリル基の γ -位に置換が行なわれる。これを用いて二および三置換オレフィンの立体選択的合成が行なわれ⁸²⁾、 α, β -不飽和アルデヒドの合成が行なわれた^{83,84)}。

Alexakis らは、アルキル銅アート錯体 (56) とアセタール (57) を反応させると *trans*- α, β -不飽和アセタールが収率よく得られることを報告した⁸⁵⁾。

また、 α, β -不飽和アセタール (58) に対して Grignard 試薬は Cu(I) の存在で β -位に付加し、エノールエーテルを生成する⁸⁶⁾。

銅錯体はメトキシアレンに対して γ -位に付加し、同様にエノールエーテルを生成する⁸⁷⁾。これらはいずれもアルデヒドの合成法として有用である。

Mukaiyama らはアルデヒドおよびアセタールが Ti (IV) によって活性化されることを利用して、アセタールとシロキシジエン (59) とを反応させ、 α, β -不飽和アルデヒドを収率よく合成した⁸⁸⁾。 δ -位のアルコキシ基は塩基の存在で容易に脱離するので、ポリエンアルデヒドの合成法として有用である⁸⁹⁾。

炭素鎖末端にアセトニル基を導入することは、合成中

間体として重要な 1,4-ジケトンの合成とも関連して、最近著しく進歩した。Hegedus らは 2-メトキシ- π -アルル錯体 (60) を用いてアセトニル基の導入を行なった⁹⁰⁾。

アセチルアセトンとアルデヒドとを縮合し、生成物を鉄カルボニル錯体 (61) で還元するとメチルケトンとなる⁹¹⁾。

アセトンオキシムに 2モルの BuLi を作用させてジアニオン (62) とし、アルキル化、加水分解するとメチルケトンとなる⁹²⁾。この反応は非対称ケトンの α -位を位置特異的にアルキル化するのに有用である。

Severin らはメチルケトンから出発して 1,4-ジケトン合成する方法を見出している^{93,94)}。

アルデヒドから C_4 伸長し 1,4-ジケトン合成する方法も報告されている⁹⁵⁾。

3.3. カルボン酸類の合成 Carlson らはアセタール (63) のアニオンをアルキル化すると γ -位に置換が起り、 β -ケトエステルが得られることを報告した⁹⁶⁾。

Huckin らはアセト酢酸エステルのジアニオンをハロゲン化アルキル、アルデヒド、ケトンと反応させて β -

ケトエステルを合成する方法を見出している⁹⁷⁾。

クロトン酸の γ -位をアルキル化して α, β -不飽和酸を合成する方法として次式の反応が報告されている。

テトラール酸のジアニオン (64) のアルキル化は主として γ -位に起り、 α -位にアルキル化したアレンカルボン酸が副成する。主生成物 (65) の β -位にメチル基を導入し、還元すると *cis*-イソプレノイドアルコール (ネロール) が合成される⁹⁹⁾。

Li-TMP = Lithium 2,2,6,6-tetramethylpiperidine

Nozaki らはアリルアニオンへのアルキル化とチオクライゼン転位で γ, δ -不飽和エステルを合成する方法を見出している¹⁰⁰⁾。

α -メチレンカルボン酸の合成は特に天然物合成において重要であるが、Marino らは銅錯体 (66) とハロゲン化アリルとのカップリングによる合成法を報告している¹⁰¹⁾。錯体 (66) は α, β -エノンに対しては 1,2 付加をする¹⁰²⁾。

α -メチレンアルデヒドも同様の銅化合物 (67), (68) を用いて合成される¹⁰³⁾。

4. 鎖状イソプレノイドの合成

鎖状イソプレノイドが生理活性物質や香気物質として、また環状テルペン、ステロイド、カロチノイドの合成原料として重要なことから、その立体選択的な合成研究が近年盛んに行なわれている。自然界においてはイソペンテニルピロリン酸が C_5 イソプレレン骨格伸長反応の鍵化合物として用いられ、位置選択的かつ立体選択的に生合成が行なわれているが、合成化学的にもできるだけこれに近い姿で合成を行なおうとするのが理想である。

4.1. イソプレレンを用いる C_5 伸長反応 イソプレレンのオリゴメリゼーション、テロメリゼーションによって鎖状イソプレノイドを合成する研究には、いくつかの進展がみられるが、詳細は総説¹⁰⁴⁾を参照されたい。Otsuka らは Ti 錯体の存在でアリル型 Grignard 試薬にイソプレレンを一分子挿入しうることを見出し、これを用いたテルペン類の合成を報告している¹⁰⁵⁾。

4.2. C_5 イソプレレン骨格化合物の利用 Julia らはスルホンエステル (69) のアニオンと臭化プレニル (70) の反応でモノテルペンを合成したが、スルホンの γ -位へのアリキル化合物が副生 (10%) する¹⁰⁶⁾。

Cardillo らはイソペンテニルアルコールのジアニオン

と (70) との反応で C_{10} アルコール (71) を得、これ酸化、異性化させてゲラン酸、シトラールを合成した¹⁰⁷⁾。

筆者らは、イソプレレンから誘導される 4-ベンジルオキシ-1-ブromo-2-メチル-2-ブテンをニッケルカルボニルと反応させて π -アリル錯体 (73) とし、これと (70) とを反応させると、立体選択的に (E)-ゲラニルベンジルエーテルが得られることを見出した¹⁰⁸⁾。

さらに、酢酸ゲラニルから合成した錯体 (74) と (70) との反応では、さらに良い立体選択性でファルネソールが得られる¹⁰⁹⁾。

イソプレレンから立体選択的に得られる *trans* 二官能性誘導体 (75)¹¹⁰⁾ を THP エーテルにかえたもの (76) は、Kondo らによって Cecropia JH 合成に用いられた¹¹¹⁾。

Julia らは (75) を用いてビタミンA アルコール (77) の合成を行なった¹¹²⁾。

最近 Olson らは (75) から導かれるスルホンアルコール (78) のジアニオンを用いて (77) の合成を行なった¹¹³⁾。

イソプレンオキシドも C_5 伸長剤として使われている¹¹⁴⁾。

以上述べた合成法と全く同じ考え方で、両端に官能基を有する C_{10} 化合物 (79)^{115,116)} (80)¹¹⁷⁾ がテルペン類の合成に用いられた。

筆者らはポリプレニルスルホン (81) と (79) ($X=Br$, $R=Ac$) または (75) との縮合、脱硫の繰返しで all-*trans* 長鎖アルコール (82) ($m=9, 10$) を合成し、反応の有効性と問題点を明らかにした¹¹⁸⁾。

以上、鎖状化合物の合成において最も重要な炭素鎖伸長反応について、主として 1973 年以降に報告された新しい成果をまとめましたが、限られた紙面のためすべてをとりあげることができなかった点はお許しいただきたい。

本稿をまとめるにあたり、文献資料の整理に協力された工学士岩城孝志君に感謝する。

(昭和52年9月26日受理)

文 献

- 1) I. Degani, R. Fochi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1976**, 1886
- 2) D. Seebach, E.J. Corey, *J. Org. Chem.*, **40**, 231 (1975)
- 3) K. Okura, M. Yamashita, M. Suzuki, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 3653
- 4) G. Schill, *Synthesis*, **1974**, 117
- 5a) J.E. Richman, J.L. Herrmann, R.H. Schlessinger, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 3267
- b) J.L. Herrmann, J.E. Richman, P.J. Wepplo, R.H. Schlessinger, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 4707
- 6) I. Hori, T. Hayashi, H. Midorikawa, *Synthesis*, **1974**, 705
- 7) K. Sachdev, H.S. Sachdev, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 4223
- 8) D.S. Matteson, R.J. Moody, P.K. Jesthi, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5608 (1975)
- 9) C. Burford, F. Cooke, E. Ehlinger, P. Magnus,

- J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4536 (1977)
- 10) K. Ogura, M. Yamashita, G. Tsuchihashi, *Synthesis*, **1975**, 385
 - 11) D. Seyferth, R.L. Lambert, *J. Organometal. Chem.*, **54**, 123 (1973)
 - 12) C.A. Bertelo, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 262 (1976)
 - 13) C.D. Gutsche, *Org. Reactions*, **8**, 364 (1954)
 - 14) G. Stork, L. Maldonado, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5286 (1971); A. Kalir, D. Balderman, *Synthesis*, **1973**, 358. K. Deuchert, U. Hertenstein, S. Hünig, *Synthesis*, **1973**, 777
 - 15a) S. Hünig, G. Wehner, *Synthesis*, **1976**, 416
 - b) U. Hertenstein, S. Hünig, M. Öller, *Synthesis*, **1976**, 416
 - 16) K. Saigo, K. Kawata, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.*, **1976**, 771
 - 17) J. Nokami, N. Kunieda, M. Kinoshita, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 2841
 - 18) G. Tsuchihashi, S. Iriuchijima, M. Ishibashi, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 4605
 - 19) T. Cohen, D. Kuhn, J.R. Falck, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4749, (1975)
 - 20) P. Amice, L. Blanco, J.M. Conia, *Synthesis*, **1976**, 196
 - 21) A.I. Meyers, M.E. Ford, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 2861
 - 22) Y. Watanabe, M. Shiono, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.*, **1975**, 871
 - 23) F.A. Carey, O. Hernandez, *J. Org. Chem.*, **38**, 2670 (1973)
 - 24) D.G. Naee, D.J. Burton, *Synthetic Commun.*, **3**, 197 (1973)
 - 25) G. Ferdinand, K. Schank, A. Weber, *Ann. Chem.*, **1975**, 1484
 - 26) P. Coutrot, C. Laurencio, J. Petrova, P. Savignac, *Synthesis*, **1976**, 107
 - 27) M. Mikotajczyk, S. Grzejszczak, A. Zatorski, B. Mlotkowska, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 2731
 - 28) C.A. Bertelo, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 228 (1975)
 - 29) R.C. Larock, *J. Org. Chem.*, **40**, 3237 (1975)
 - 30) G. Zweifel, R.A. Lynd, *Synthesis*, **1976**, 625
 - 31) G. Zweifel, R.A. Lynd, *Synthesis*, **1976**, 816
 - 32) G. Cahiez, J.F. Normant, D. Bernard, *J. Organomet. Chem.*, **94**, 463 (1975)
 - 33) 古賀憲司, 有合化, **33**, 163 (1975); 田伏岩夫, 化学, **30**, 212 (1975)
 - 34) F.L. Cook, C.W. Bowers, C.L. Liotta, *J. Org. Chem.*, **39**, 3416 (1974)
 - 35) G. Simchen, H. Kobler, *Synthesis*, **1975**, 605
 - 36) 木村 誓, 化学, **30**, 709 (1975); 田伏岩夫, 「Bioorganic Chemistry (II)」 (化学増刊 62) p. 33, 化学同人 (1974)
 - 37) S.L. Legen, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5957 (1975); S.L. Legen, *J. Org. Chem.*, **42**, 875 (1977)
 - 38) S. Warwel, G. Schmitt, B. Ahlfaenger, *Synthesis*, **1975**, 632
 - 39) M. Larcheveque, T. Cuvigny, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 3851
 - 40a) A.I. Meyers, et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 763, 764, 765 (1969)
 - b) A.I. Meyers, et. al., *J. Org. Chem.*, **38**, 36 (1973)
 - 41) 鍋谷愛子, 有合化, **34**, 49 (1976)
 - 42) K. Tamao, M. Zembayashi, M. Kumada, *Chem. Lett.*, **1976**, 1237
 - 43) K. Sisido, Y. Yazama, H. Kodama, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5817 (1959)
 - 44) T. Cuvigny, H. Normant, *Compt. Rend. [C]*, **268**, 1380 (1969)
 - 45) I. Kuwajima, Y. Doi, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 1163
 - 46a) P.L. Creger, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2500 (1967)
 - b) P.L. Creger, *Org. Syntheses*, **50**, 58 (1970)
 - 47) P.A. Grieco, C.-L.J. Wang, S.D. Burke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 537
 - 48) P.A. Grieco, C.-L.J. Wang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 714
 - 49) J.E. McMurry, J.H. Musser, *J. Org. Chem.*, **40**, 2556 (1975)
 - 50) A.P. Krapcho, D.S. Kashdan, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 707
 - 51) A.I. Meyers, D.L. Temple, R.L. Nolen, E.D. Mihelich, *J. Org. Chem.*, **39**, 2778 (1974)
 - 52) J. Hooz, J.N. Bridson, J.G. Calzada, H.C. Brown, M.M. Midland, A.B. Levy, *J. Org. Chem.*, **38**, 2574 (1973)
 - 53) L. Pichat, J.-P. Beaucourt, *Synthesis*, **1973**, 537
 - 54) S.L. Hartzell, M.W. Rathke, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 2757
 - 55a) T. Mukaiyama, K. Inomata, M. Muraki, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 967 (1973)
 - b) K. Inomata, M. Muraki, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 1807 (1973)
 - 56) K. Saigo, M. Osaki, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.*, **1975**, 989
 - 57) I. Kuwajima, N. Minami, T. Sato, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 2253
 - 58) E. Nakamura, M. Shimizu, I. Kuwajima, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 1699
 - 59) D.A. Evans, L.K. Truesdale, K.G. Grimm, *J. Org. Chem.*, **41**, 3335 (1976)
 - 60) J.F. Ruppert, J.D. White, *J. Org. Chem.*, **39**, 269 (1974)
 - 61) R.D. Rieke, S.J. Uhm, P.M. Hudnall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 269
 - 62) R.D. Rieke, S.J. Uhm, *Synthesis*, **1975**, 452

- 63) J. Nokami, N. Kunieda, M. Kinoshita, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 2179
- 64) K. Tanaka, R. Tanikaya, A. Kaji, *Chem. Lett.*, **1976**, 917
- 65) B.M. Trost, W.P. Conway, P.E. Strege, T.J. Dietsche, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7165 (1974)
- 66a) B.M. Trost, T.J. Fullerton, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 292 (1973)
- b) B.M. Trost, T.J. Dietsche, T.J. Fullerton, *J. Org. Chem.*, **39**, 737 (1974)
- 67) G.I. Nikishin, M.G. Vinogradov, T.M. Fedorova, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 693
- 68) W. Lehnert, *Tetrahedron*, **29**, 635 (1973)
- 69) P. Coutrot, C. Legris, *Synthesis*, **1975**, 118
- 70) M. Duchon, d'Engenières, M. Miocque, J.A. Gautier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1964**, 2477
- 71) E.V. Ermilova, L.A. Remizova, I.A. Favor-skaya, N.L. Tregubova, *J. Org. Chem. USSR*, **11**, 517 (1975)
- 72) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 4467
- 73) J.M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1955**, 1449
- 74) E. Duranti, C. Balsamini, *Synthesis*, **1974**, 357
- 75) G. Sturtz, J.P. Paugam, B. Corbel, *Synthesis*, **1974**, 730
- 76) E.J. Corey, R.H. Wollenberg, *J. Org. Chem.*, **40**, 2265 (1975)
- 77) H. Ahlbrecht, J. Eichler, *Synthesis*, **1974**, 672
- 78) P. Savignac, P. Coutrot, Y. Leroux, *Compt. Rend.*, **279**, 609 (1974)
- 79) K. Oshima, H. Takahashi, H. Yamamoto, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2693 (1973)
- 80) K. Oshima, H. Yamamoto, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4446 (1973)
- 81) T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 339
- 82) T. Hayashi, H. Midorikawa, *Synthesis*, **1975**, 100
- 83) T. Nakai, H. Shiono, M. Okawara, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 3625; *Chem. Lett.*, **1974**, 731
- 84) I. Hori, T. Hayashi, H. Midorikawa, *Synthesis*, **1975**, 727
- 85) A. Alexakis, A. Commerçon, J. Villières, J.F. Normant, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 2313
- 86) J.F. Normant, A. Commerçon, M. Bourgain, J. Villiers, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 3833
- 87) H. Klein, H. Eijssing, H. Westmijze, J. Meijer, P. Vermeer, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 947
- 88) T. Mukaiyama, A. Ishida, *Chem. Lett.*, **1975**, 319
- 89) A. Ishida, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.*, **1975**, 1167
- 90) L.S. Hegedus, R.K. Stiverson, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3250 (1974)
- 91) M. Yamashita, Y. Watanabe, T.-A. Mitsudo, Y. Takegami, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 1867
- 92) W.G. Kofron, M.-K. Yeh, *J. Org. Chem.*, **41**, 439 (1976)
- 93) T. Severin, D. Konig, *Chem. Ber.*, **107**, 1499 (1974)
- 94) T. Severin, R. Adam, *Chem. Ber.*, **108**, 88 (1975)
- 95) H. Stetter, H. Kuhlmann, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 4505
- 96) R.M. Carlson, J.L. Isidor, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 4819
- 97a) S.N. Huckin, L. Weiler, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1082 (1974)
- b) S.N. Huckin, L. Weiler, *Can. J. Chem.*, **52**, 2157 (1974)
- 98) L. Heslinga, H.J.J. Pabon, D.A. van Dorp, *Rec. Trav. Chim.*, **92**, 287 (1973)
- 99) B.S. Pitzele, J.S. Baran, D.H. Steinman, *J. Org. Chem.*, **40**, 269 (1975)
- 100) H. Takahashi, K. Oshima, H. Yamamoto, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5803 (1973)
- 101) J.P. Marino, D.M. Floyd, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7138 (1974)
- 102) J.P. Marino, D.M. Floyd, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 3897
- 103) P.A. Grieco, C.-L.J. Wang, G. Majetich, *J. Org. Chem.*, **41**, 726 (1976)
- 104a) 辻二郎, 高分子, **25**, 96 (1976)
- b) 佐藤菊正, 高分子, **25**, 108 (1976)
- 105) S. Akutagawa, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6870 (1975)
- 106) M. Julia, D. Arnould, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1973**, 743
- 107) G. Cardillo, M. Contento, S. Sandri, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 2215
- 108) K. Sato, S. Inoue, S. Morii, *Chem. Lett.*, **1975**, 747
- 109) 佐藤菊正, 大西明, 未発表
- 110) W. Oroschnik, R.A. Mallory, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4608 (1950)
- 111) K. Kondo, A. Negishi, K. Matsui, D. Tsunemoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 1311
- 112) M. Julia, D. Arnould, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1976**, 513
- 113) G.L. Olson, H.-C. Cheung, K.D. Morgan, C. Neukom, G. Saucy, *J. Org. Chem.*, **41**, 3287 (1976)
- 114) M. Julia, D. Uguen, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1976**, 513
- 115) K. Mori, M. Ohki, M. Matsui, *Tetrahedron*, **30**, 715 (1974)
- 116) L.J. Altman, L. Ash, S. Marson, *Synthesis*, **1974**, 129
- 117) K. Uneyama, S. Torii, *Chem. Lett.*, **1977**, 39
- 118) K. Sato, S. Inoue, A. Onishi, N. Uchida, 第7回国際精油化学会議講演発表, 京都 (1977)