環縮少による脂環化合物の合成

佐々木 正*

Alicyclic Compounds via Ring Contraction

Tadashi SASAKI*

Preparations of alicyclic compounds by ring contraction are discussed from a standpoint of synthetic chemistry. About its mechanistic point of view, recent advances in Favorskii rearrangement and Ramberg-Bäcklund reaction are reviewed. Syntheses of three-, four-, five-, six-membered and other alicyclic compounds by ring contraction of larger alicyclic systems are documented from published papers mainly since 1970.

1. はじめに

「最近の炭素骨格変換法」の題目の元に環縮少 (Ring Contraction) の項を書けとの編集委員会からの依頼で本稿の筆をとった。編集委員会の最終案をみると他項目に脂環の環拡大 (Ring Enlargement of Carbocycles) があるので、そことの対比の意味を含めてまとめることにした。しかしまた他項目に環変換 (Ring Transformation) があり、その内容が不明なのでこれとの重複はある程度避けられそうもない。そもそも環縮少反応は形式として転位反応¹⁾ (rearrangement) を考えるか、環相互変換 (ring interconversion²⁾, ring transformation)³⁾ と見なすかで若干ニュアンスは異なるが、これを合成の立場から論ずる場合環拡大の例に比しその報告数は極減し、手元にあるメルクインデックス⁴⁾の巻尾にある人名反応を見ても、環縮少反応に担当するものは Favorskii 転位と Kischer のシクロプロパンの合成の二例にすぎない、筆者の知る限り環縮少を合成の一手段としてははっきりとあげているのは Trost ら⁵⁾と McMurry ら⁶⁾くらいで、環縮少の項立てのあるものもある⁷⁾が、結局は脂環化合物の合成⁸⁾の中からその実例を拾い上げる方法を探らざるを得ず、その環縮少による合成法が他の合成法に比して特に優れた合成法であるといえない例も少なくない。本

稿では「最近の」という題目上その中心を1970年以降におき述べよう。また観点を換え最後目的物をヘテロ環化合物とすると本題の例は非常に多くなり、それについては筆者⁹⁾が別々に書いているのでそれを参考とされたい。また本稿では結合互変異性 (valence tautomerism) による環縮小については述べないことも付言する。

2. Trost ら⁵⁾による環縮少の例

Trost ら⁵⁾は合成に用いられる反応の型として ④還元 ⑤酸化 ⑥炭素-炭素結合形成 ⑦転位と4大別しているが、環縮少の例としては⑦の中オレフィン生成反応として Ramberg Bäcklund 転位を利用した (1)→(2) 変換¹⁰⁾

* 名古屋大学工学部工業有機化学教室 ()

* Institute of Applied Organic Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University ()

とシクロプロパンの合成反応として 1. 1,3-脱離による例として (3)→(4) なる 1-ピラゾリンの熱分解による法¹¹⁾ 2. 環縮少として a) ベンジル酸転位 (5)→(6)¹²⁾ b) セミベンジル酸転位 (7)→(8)¹³⁾ c) ジアゾケトン (9) を経る方法¹⁴⁾ を述べている。また⑩の転位を 1. 原子価異性 (valence isomerization) 2. カルボニウムイオンを含む転位 3. 環縮少: ピナコール転位, と 3 大別しているが, これとは別に環の大小を変える方法 (methods for ring size modification) の項を設け 1. ピナコール転位 2. Favorskii 転位 3. α -ジアゾケトンによる環縮少 ((9)→(8) で既述) とし, 1 の例として a)

エポキシドをへる環縮少 ((10)→(11)+(12)) としてリチウム塩触媒によるエポキシド-カルボニル転位¹⁵⁾ b) 通常の脱離基を含む転位として (13)→(14)¹⁶⁾, (15)→(16)¹⁷⁾ c) 窒素を脱離基とする 2-アミノアルコールの脱アミンによる環縮少として (17)→(18)¹⁸⁾, (19)→(20)¹⁹⁾ の例をあげているが, その後者の反応は高歪のビシクロ [2.1.1] ヘキサン系の化合物を熱反応で得た最初の例として注目に値しよう。さらに d) としてシアノ

ーゲンアジド (N_3CN) による環縮少例として (21)→(22) があり, (22) は容易に加水分解してシクロペンタンカルボン (23) 酸になる²⁰⁾。2. の Favorskii 転位はさらに a) のエノール化し得るケトンの場合と b) のエノール化しないケトンの場合とに分けられるが, これに関する報告はその機構の説明も含めて非常に多い²¹⁾ ので項を再めて説明しよう。(3.1)

3. 反応型式による分類

2 の例からも明らかなように環縮少は [1] の転位によるものと [2] の環内脱離基 Z の脱離によるものと [3] の

図 1 環縮少の反応型

環外脱離基の脱離, 転位によるものとに分けられる。[1] の例としては (5)→(6), (7)→(8), (10)→(11)+(12), [2] の例として (1)→(2), (3)→(4) がある。それ以外に (9)→(8), (13)→(14), (15)→(16), (17)→(18), (19)→(20), (21)→(22) で示されるような脱離基が環外 (endocyclic) にあり, 脱離により転位し易い形となり, ついで環縮少転位をするものがある。ここでは [1] としての Favorskii 反応, [2] としての Ramberg-Bäcklund 転位の最近の報告をとり上げ, 3.1., 3.2. として説明する。

3.1. Favorskii 転位による環縮少 α -ハロケトンが塩基触媒により酸またはエステルに転位する反応を Favorskii 転位と呼ぶが, その代表例は (24)→(25) で

示されその歴史は古い²¹⁾。また α, α' -ジブromoシクロヘキサン (26) の場合は中間体としての (27) をへてケトン (28) を与え, これを Wallach 分解²²⁾ というが, これ以外に Quasi-Favorskii 転位²³⁾ なる表現もある。前 2 項の Favorskii 反応の a) に相当する例は (24)→(25) で示され, その総説²⁴⁾ も多く Bordmell らの一連の報告²⁵⁾ がある。この方面の興味ある研究を拾ってみると Warnhoff ら²⁶⁾ は (30)→(31) の反応で生成物における重水素

の関与, 立体化学, 光学活性から反応機構を考え Balirada ら²⁷⁾は Favorskii 反応における塩効果を, Wolinsky ら²⁸⁾は carvonetribromide (32) の Favorskii 転位が 1 級アミンで誘起されることを報告している。Trost⁵⁾

が Favorskii 転位のエノール化し得るケトンの場合の例としてあげている (33)→(34)²⁹⁾と比較して興味がある。なお Trost がエノール化しないケトンの場合の Favorskii 転位の例は (35)→(36)³⁰⁾の反応である。Fletcher

ら³¹⁾は (37)→(38) の NaOMe による転位をベンジル酸転位で説明, ソ連の (39)→(40) の報告³²⁾は副生成物が多く, Paquette ら³³⁾は Ramberg-Bäcklund 転位を利用した (41)→(42) による高歪不飽和プロペランの合成では収率は悪いといっているが前述の (1)→(2) の反応が収率の良いのと比較して興味がある。

(43)→(44) の反応では $R^1 = \text{Me}$ か $i\text{-Pr}$ で $R^2 = \text{Cl}$ の 7-endo-ハロ体のときは塩基により (44) に転位するが, $R^1 = \text{Cl}$, $R^2 = \text{Me}$ のときは環縮少は起らないという³⁴⁾。武田ら³⁵⁾は 2-アセチルシクロペンタノンを経由すると 2-シクロペンテンカルボン酸に環縮少すると報告, Maercker ら³⁶⁾は (45)→(46) の熱転位を 1 級 Grignard 試薬と 2 級 Grignard 試薬との

反応条件下での安定性の差 (ΔH で約 3.7 kcal/mole) で説明している。Bégué らは 1-ベンジル-1-ブromo-4-tert-ブチルシクロヘキサンのエタノール中での Favorskii 転位で AgSbF_6 が触媒となると報告³⁷⁾, Wilt ら³⁸⁾は (47)→(48) で $X = \text{Br}$ の axial と equatorial の

NaOMe による Favorskii 反応で (48) の epimer を好収率で与えるが, その割合は用いる溶媒の極性により大きく変り, 極性が大きければ exo エステルの割合は増し小さくなればその逆となる理由を説明している。Brady ら³⁹⁾は (47) の塩基存在下の転位を報告しているが, NaOMe では置換が起こるだけであるが, NaOH 処理すると stereospecific 環縮少が起こり (50) になるといっ

ている。Mouk ら⁴⁰⁾の α, β -エポキシケトン (51) の塩基による環縮少生成物 (52) 変換では α' 位にメチル基置換のあることが重要で、同様の環縮少は (53) でも認められている。*cis*-8-*endo*-tosyloxybicyclo [4.2.0] oct-3-en-7-one の LiAlH_4 による *endo*-7-formylbicyclo [4.1.0] hept-3-ene と *endo*-7-hydroxymethylbicyclo [4.1.0] hept-3-ene 混合物への stereospecific 環縮少反応も報告⁴¹⁾されたが、メタノール中 NaOMe ではこの環縮少はおこらない。Herz ら⁴²⁾はシクロペンタジエンやシクロヘキサジエンと *p*-ベンゾキノンの Diels-Alder 付加体である架橋エンジオンのエポキシドをエタノール性カセイソーダで Favorskii 型環縮少させる γ -カルベトキシ- α, β -不飽和シクロペンテノンの合成法を報告、Baretta ら⁴³⁾はブロモビシクロオクタノン (54) の環縮少変換 (54)→(55) を報告しているが、立体因子がこの変換に重要であるという ($\text{X}=\text{CMe}_2$, $\text{R}=\text{Br}$, $\text{R}^1=\text{H}$ のとき環縮少起らない)。Chenier ら⁴⁴⁾は axial のブロモケトン (56) を合成しメタノール中 MeONa を用い環

縮少生成物 (57) を得たが、その収率がベンゾアナログ (47)→(48) の場合に比し僅少である理由を中間体の bishomoantiaromaticity による安定性で説明した。Jones ら⁴⁵⁾は二環系クロケトン類の Favorskii 型環縮少反応を光照射で行ないその反応機構を検討している。アダマンタンからノルアダマンタン変換に本反応を応用することは Vogt ら¹²¹⁾ Stetter ら¹²²⁾によりなされている。

3.2. Ramberg-Bäcklund 転位による環縮少

Merck Index⁴⁾ によると本転位は α -ハロスルホンが強

塩基と作用してオレフィンを生ずる反応 [4]^{46,47)} と記され、従って (1)→(2) で示されるごとく環状の α -ハロスルホンを原料として用いれば環縮少が起ることになる。Paquette らの報告¹⁰⁾によるとその反応条件はカセイカリ水溶液で加熱するだけであるが、この方法を高至ビ

シクロヘキセン系に応用することはできない⁴⁸⁾という。前述の (41)→(42) も Paquette らの報告³³⁾である。これは Paquette の α -ハロスルホンに関するぼう大な研究⁴⁹⁾の一環であるが Philips らの (58)→(59) 変換⁵⁰⁾もこれと関連がある。表 1 は矢張り Paquette らの研究⁵¹⁾

表 1

Sulfone	Product ^a	Method	Reaction time, hr	Isolated overall yield, % ^b
		A B	20 72	62 30
		A B	20 48	67 27
		A	9	20 ^c
		A	15	22
		B	24	18

で五員環の α -スルホニルカルバニオンの環縮少による 1,2-ジアルキルシクロブテン変換が $\text{LAH}(\text{LiAlH}_4)$ により促進されることを示す。表ではスルホンと環縮少生成物を示しているがスルホンを $n\text{-BuLi}-\text{CH}_3\text{I}$ でメチル化したものの環縮少生成物の意味である。また A 法と B 法とのちがいは LAH 処理前有機リチウム試薬で処理するかしないかにある。彼らは表以外に同様の方法で

(60)→(61), (62)→(63), (64)→(65) も述べている。Klaus ら⁵²⁾も脱スルホン環縮少反応を用いて、1,4-ペンタメチレン-Dewar-ベンゼンを合成している。後述の(155)→(156)も Ramburg-Bäcklun 転位の応用例である。

4. 各 論

3. では反応的に記述したのでここでは合成に主体をおき環縮少による脂環化合物の合成として説明する。

4.1. シクロプロパン, シクロプロペン類 2. で述べたように (3)→(4)¹¹⁾ で示される 1-ピラゾリンの

熱分解によるシクロプロパンの合成は Kischer の方法と呼ばれ、その歴史も古い⁵³⁾。本法の特徴はその前駆物質である 1-ピラゾリンがジアゾアルカンとオレフィンとの 1,3-双極性環状付加により容易に得られること(電子吸引性置換基をもつオレフィンとアルキル, アリール置換ジアゾアルカンとの反応が収率がよい), 反応条件は熱でも光でもよいことがあげられる。その結果を表 2 に示す。この熱分解の立体特異性 (stereospecificity) について Crawford ら¹¹⁾の研究によると *cis* 体 (66) *trans* 体 (67) からのジメチルシクロプロパンの *cis/trans* はそれぞれ 1/2, 3/1 で、その理由を π -シクロプロパン中

表 2 Conversion of Pyrazolines to Cyclopropanes

Thermal		
		R.J. Crawford, A. Mishra, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 88 , 3963 (1966)
		P.B. Condit, R.G. Bergman, <i>Chem. Commun.</i> , 1971 , 4
		E.D. Andrews, W.E. Harvey, <i>J. Chem. Soc.</i> , 1964 , 4636
		M.P. Schneider, R.J. Crawford, <i>Can. J. Chem.</i> , 48 , 628 (1970)
		T.V. VanAuken, K.L. Rinehart, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 84 , 3736 (1962)
		L.A. Paquette, L.M. Leichter, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 93 , 5123 (1971)
		O. Jeger, D. Arigoni, P.G. Ferrini, K. Kocsis, <i>Helv. Chim. Acta</i> , 43 , 2178 (1960)
		P.L. Southwick, N. Latif, J.E. Klijanowicz, J.G. O'Connor, <i>Tetrahedron Lett.</i> , 1970 , 1767
		R. Danion-Bougot, R. Carrié, <i>Bull. Soc. Chim. Fr.</i> , 1972 , 3511, 3521 J.M. Martelli, R. Carrié, <i>Compt. rend.</i> , 274 C , 1222 (1972)
		R.J. Crawford, H. Tokunaga, <i>Can. J. Chem.</i> , 52 4025, 4033 (1974)
		R. Paulissen, P. Monitte, A.J. Hubert, P. Teyssie, <i>Tetrahedron Lett.</i> , 1974 , 3311

Photochemical

M. Schwarz, A. Besold, E.R. Nelson, *J. Org. Chem.*, **30**, 2425 (1965) T.H. Kinstle, R.L. Welch, R.W. Exley, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3660 (1967)R.G. Gassman, K.T. Mansfield, *J. Org. Chem.*, **32**, 915 (1967)

同上

M. Franck-Neumann, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 2979 K. Wiberg, A. Demeijere, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 59 R.A. Moss, A. Mamantov, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6951 (1970)M. Franck-Neuman, C. Buchecker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **9**, 526 (1970) H. Prinzbach, D. Stusche, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **9**, 799 (1970) X=O or NTs, R=CO₂Me

60-65%

5-10%

20-25%

K. Kondo, I. Ojima, *Chem. Commun.* **1972**, 63, P.G. Gassman, W.J. Greenlee, *Synth. Commun.*, **2**, (6) 395 (1972) M. Frank-Neumann, C. Buchecker, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 937 T. Tsuchiya, H. Arai, H. Igeta, *Chem. Commun.*, **1972**, 1059

間体 (68) の共旋的閉環で説明, Corridit ら⁵⁴⁾ の (69) $\rightarrow$ (70), Schneider ら⁵⁵⁾ の (71) $\rightarrow$ (72) も同様に説明される。これに対し光分解の場合は立体特異的で, たとえば *cis*-ピラゾリン (73) から *cis* 体 (74) のみを高収率で与えるという^{56, 57)}。ジアゾアルカンとオレフィンとの無触媒環状付加でピラゾリンをつくる場合, 生成したピラゾリンが自動的に分解して窒素を発生しシクロプロパンを与える場合があり⁵⁸⁾ Filipescu ら⁵⁹⁾ は 9-ジアゾアンスロン (75) と無水マレイン酸との反応では一度生成したピラゾリンが自動的に分解してスピロシクロプロパン (76) を与えるが, マレイン酸ジエチルの同様の反応で

はまず生成したピラゾリン (77) が転位してスピロ-2-ピラゾリン (78) になるだけで窒素の発生は見られぬと報告, Barbieri らの報告⁶⁰⁾ はトシルアゾシクロヘキセンと親ジェン成分との反応で 2-ピラゾリンとシクロプロパンとの両者が得られた場合である。ジアゾ酢酸エチルと

スチレン⁶¹⁾またはフェニルジアゾメタンと 2-置換-3,3,3-トリフルオロプロペン-1 (79)⁶²⁾ から得られた 1-ピラゾリンを熱分解すると *cis* と *trans* のシクロプロパン (後者の反応より (80)) が得られ立体選択的ではない。1,2-ジフェニルシクロプロペンとジアゾメチンの環状付加体はビシクロブタン (81) の新合成法である⁶²⁾。以上のようにオレフィン $\rightarrow$ ピラゾリン $\rightarrow$ シクロプロパンは合成的見地よりも重要な反応で, 反応は立体選択的であることが要求される。野崎らの報告⁶³⁾によると *trans*-シクロオクタン (82) や *cis*-シクロオクタン (83) とジアゾメ

タンとの付加はいずれも立体特異的で, それぞれ *trans*-ピラゾリン (84) (収率 66%) *cis*-ピラゾリン (85) (7.6%) を与えるが, その熱分解, 光分解による結果を表 3 で示す。この表で興味あることは熱, 増感剤なしの光反応では生成するビシクロ [3.1.0] ヘキサン (86) の立体配置が保持され, 増感剤を加えた光反応では中間体と考えられる三重項ビラジカルの寿命が長くなり閉環速度も遅くなるため反転生成物の量が増えていることである。表 4 は Bergman ら⁵⁴⁾ の *exo*-2-メチル-3,4-ジアザビシクロ [3.1.0] ヘキサン (86) とその *endo* 体 (87) の熱, 光反応による環縮少の結果であるが, 光反応で立体配置が保持されたものが, 熱反応では反転して *endo/exo* の割

表 3

(84)	$\xrightarrow{h\nu}$	96	4
	$\xrightarrow{h\nu}$	50	50
	$\xrightarrow{\text{sens}}$	100	0
	$\xrightarrow{\Delta}$	100	0
(85)	$\xrightarrow{h\nu}$	0	100
	$\xrightarrow{h\nu}$	7	93
	$\xrightarrow{\text{sens}}$	5	47
	$\xrightarrow{\Delta}$	5	47

表 4

	<i>endo</i>	<i>exo</i>
$\xrightarrow{h\nu}$ 61.0%	29.8%
	$\xrightarrow{h\nu}$ 40.6	59.4
	$\xrightarrow{\text{sens}}$	
	$\xrightarrow{\Delta}$ 21.2	67.2
260°C
$\xrightarrow{h\nu}$ 21.3	62.2
	$\xrightarrow{h\nu}$ 31.1	68.9
	$\xrightarrow{\text{sens}}$	
	$\xrightarrow{\Delta}$ 72.8	8.1
260°C		

合が逆になっている。その説明を 図 2 で示すが、反応の律速段階で C-N 結合 2ヶ所が同時に切れて窒素発生になるのではなくその一方のみが切断((86), (87)で波線で示す)してジアゾビラジカル ((88), (89)) になり、そ

図 2

こで C-C 結合の廻転が起って N_2 脱離の容易な形となると説明しているが、この説明は野崎らの場合⁶⁴⁾と同様 Crawford の π -シクロプロパン機構¹¹⁾と相容れない、Crawford ら⁵⁵⁾は (90), (91), (92) のビスクロピラゾリンの熱分解で反応速度と同位元素効果の測定からラジカル転位機構では説明できないとしているが、(92)の場合何故 *exo* 体 (92) から *endo* 体が主に得られるかの明確な説明は与えていない。

単環系 1-ピラゾリンの熱分解によるシクロプロパン形成はこれに対し一般に協奏反応で窒素脱離が起る(従って立体配置は保持)と考えられている^{65, 66)}。*trans*-3, 4-ジメチル-1-ピラゾリン (93) とその *cis* 体 (94) に種々の波長の光を照射し生成する (95) と (96) の生成比

(93) a; $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Me}$
(94) b; $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{H}$

をくらべると 表 5 のごとくなり原料の *cis*, *trans* に関らず波長が短くなる程その比は増大しているところから Nowacki ら⁶⁷⁾は生成物はいずれも三重項ビラジカル中間体をへてつくられると考えた。二環系のピラゾロン

表 5

照射する光の波長 (nm)	(95)/(96) の比	
	93 から	94 から
334	1.4	0.7
313	1.6	1.4
297	2.3	2.5

(97) $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{H}; \text{R}^3 = \text{H or Me}$ (98) a; $\text{R} = \text{H}$
 $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Me}; \text{R}^3 = \text{H or Me}$ (99) b; $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$

(97)⁶⁸⁾ (98)⁶⁹⁾ の光分解機構が報告され、アセトフェノンで光感減した (98) と光増感しない (99) への光照射が好収率でビスクロペンタンを与えたという報告⁷⁰⁾がある。また (98) の熱分解ではビスクロペンタンの生成はわずかで、全体として 6 種の生成物を与えその相対収率は温度依存性を示し、単一の中間体をへてないことを意味し、ジ- π -メタン機構の反証となる⁶⁹⁾。Bergman ら⁷¹⁾は (98) の *syn*-と *anti*-6, 7-ジメチル体、White ら⁷²⁾は (98) の *endo* と *exo* の 4-メチル体の熱分解機構を解析し 2 つの競争反応が起り、窒素が脱離してビスクロペ

ンタンになる反応は別であるといっているが、(97)のような高歪の双環系では歪の少ない単環系よりカルベン発生が多くなるという⁶⁸⁾(従って求める環縮少物は得られない)。Houkら⁷³⁾は0°Cでシクロヘプタトリエン誘導体(100)にジアゾメタンを作用させて20%収率でピラゾリン混合物(101)を得、これは単離不可能であったが、光照射して(102)を低収率ながら得たと報告している。またα-アミドアクリル酸(103)にジアゾメタンを付加させてピラゾリンにし、その熱分解で1-アミノシクロプロパンカルボン酸(104)を得る方法はその優れた合成法である⁷⁴⁾。Streithら⁷⁵⁾は1H-ジアゼピンとジアゾプロ

パンとの付加でピラゾリンをつくり、Huisgenら⁷⁶⁾はα-フェニルアクリル酸エチルエステルとフェニルジアゾメタンよりピラゾリンをつくり、いずれもシクロプロパンを誘導している。われわれ⁷⁷⁾は(103)の*exo*-, *endo*体を種々の分解条件(熱分解と増感剤存在下またはなしでの光分解)での生成物分布(表6)からその分解機構を説明した。Bladonら⁷⁸⁾はステロイド骨格をもつピラズロン(107), (108)の分解を研究しているが、いずれもR¹=R²=Hの場合は光分解ではシクロプロパンを与えるが、熱的にはβ-メチルケトンになり、熱分解でシクロ

プロパンになるのはR¹, R²に置換基のある場合、たとえば(107a), (107b), (108a)は同じ三種のシクロプロパン混合物を与えるが、(108b)からは一種のシクロプロパンが得られる。Riedら⁷⁹⁾の報告によるとジアゾアルカンとテトラハロシクロブテンとの付加により得られるピラゾリン(109)(R¹=Ph, 1-シクロヘキセン-1-イル, R², R³=H, Me, X=Cl, F)から得られるビスクロ[2.1.0]ペンタンの収率はよい。またピラゾリン(110)の熱分解⁸⁰⁾では立体配置の反転が起って(111)(R¹=H, R²=Me)になるが、光分解では立体配置が保持された(111)(R¹=Me, R²=H)を与え、その中間体がピラジカル性を有することを示している。またBenezraら⁸¹⁾はピラゾリン(112; R¹, R²=アルキル, POO(OMe)₂)の増感剤なしの光照射では立体配置の保持されたシクロプロパンになるが、増感剤存在下の光分解ではシクロプロパンエ

表6 Products formed in the thermal and photochemical decompositions of *exo*- and *endo*-(103)

Decomposition conditions	Substrate	Products (%) ^a			
		<i>endo</i> -(104)	<i>exo</i> -(104)	(105)	(106)
180° (30~200 Torr in N ₂)	<i>exo</i> -(103)	90.4	8.8	21.8	0
	<i>endo</i> -(103)	28.9	51.6	19.5	0
Direct irradiation ^b	<i>exo</i> -(103)	60.5	6.7	14.8	18.0
	<i>endo</i> -(103)	22.4	50.7	12.3	14.6
Sensitised irradiation ^c	<i>exo</i> -(103)	93.3	6.7	0	0
	<i>endo</i> -(103)	62.5	37.5	0	0

^a G.l.c. analysis. ^b Irradiated with a 100-W high-pressure mercury lamp through Pyrex filter in 2.51×10⁻³ M ether solution at 25°,

^c Same as direct irradiation except presence of benzophenone sensitizer (40 mol. equiv.).

ピマーの混合物を与え、その生成比は出発物質の立体配置というよりもアルキル置換体の嵩かさによるといっている。ピラズリン (113)⁸²⁾ の光分解, (114)⁸³⁾ の熱分解が報告され、その後者からはシクロプロパン (115) と環拡大生成 (116) 物が単離された。

以上はいずれも 1-ピラズリンの場合であるが 2H-ピラズリンを銅を加えたキノリンと加熱する⁸⁴⁾とか四酢鉛処理⁸⁵⁾によりシクロプロパンが得られるという報告があり, Streith ら⁸⁶⁾ (117) を単に加熱すればシクロプロパン (118) になるが、四酢鉛鉛と加熱すると酸化が起ってしまうという報告は異常例といえよう。

2 の [2] に属する型として脱離基 Z は窒素に限るものではない。たとえば Givens ら⁸⁷⁾はラクトン (119) に光を照射すると炭酸ガスが脱離して収率 50~77% でシクロプロパン (120) が得られると報告、この反応はラジカ

ル中間体をへた三重項状態を通して反応すると考えられるが, Ourisson ら⁸⁸⁾はこの反応が立体特異的であると述べている。Waller⁸⁹⁾も (121) の光による脱カルボニルによる環縮少反応を報告しているが、その収率は 14.1% で、反応中間体として 1 個のカルボニル、2 個のカル

ボニルを含んだ化合物を単離することによりこの反応が段階的に起っていることを証明した。

前に 2 でも述べたように環縮少を伴う転位反応がいくつか知られている。Conia ら⁹⁰⁾の (123)→(124) 変換は定量的で Taylor ら⁹¹⁾の環縮少 (125)→(126) は銀イオンを用いるところに特徴がある。Conia ら⁹²⁾はさらに

(127)→(128) なる環縮少を報告しているが、その収率は 60% で、(129)→(130) の収率は 52~100%⁹³⁾である。また Conia ら⁹⁴⁾の「隣接二置換基を有するシクロブタンとシクロプロピルメチル化合物の環縮少と環拡大」なる総説は表もあり参考にするに便利である。De Puy ら⁹⁵⁾のシクロプロパノールの化学, Potts ら⁹⁶⁾, Eicher ら⁹⁷⁾のシクロプロペノンの化学も参考となろう。

4.2. シクロブタン, シクロブテン類 環系変換による脂環合成を考える場合 4.1. の三員環では環拡大による法しか考えれぬので環縮少のみとなるのに対し 4.2. の四員環ではその両者が考えられ、環の歪エネルギーから考えて環拡大による方が環縮少による法より妥当である。従って環縮少による四員環の製法が合成的にどれだけ意味をもつかは疑問となり、合成的見地からはむしろ環化反応に主体性をおくものが意味を持つのは当然である。しかしシクロブタンの特別な形、置換基をもつもので環縮少による方が製法的に意味のあるものもいくつか知られている。Thuy ら⁹⁸⁾はビスクロ-2H-ピラン (131) にグリニア試薬を作用させるとスピロシクロブタン (132) を高収率で与えると報告、米国特許⁹⁹⁾で 3, 4-ジヒ

ドロ-2H-ピランの光照射によるシクロブタンカルボキシアルデヒド転換は合成的にも意味があり, Spangler ら¹⁰⁰⁾の (133)→(134) は収率も >40% でベンゾシク

ロブタノンのよい製法である。(135)の(136)変換は熱と光で行なわれているが、その機構の説明¹⁰¹⁾ではビラジカル中間生成が考えられている。シクロブタンの合成に Wolff 転位を応用する方法としてジアゾケトン(137)に光を照射してシクロブテン(138)を得る方法¹⁰²⁾があり、ジヒドロピラン(139)とメチルグリニア試薬との反応によるシクロブタン(140)の合成¹⁰³⁾、ジヒドロピラニルケトン(141)の光照射によるシクロブタン(142)の生成¹⁰⁴⁾が知られている。チエノ[C]シクロブタン系(144)の合成がスルホン(143; R=H, OMe)の光照射で成功¹⁰⁵⁾し, Paquette ら¹⁰⁶⁾もこの手法を用いて(145)より(147)への誘導を行なっているが、収率は18~67% (R=CH₃では54%)で、これは1,2-置換シクロブテンの一般合成法として意義がある。Michl ら¹⁰⁷⁾は非常に不安定なジヒドロベンゾピリダジン(148)を-196

℃でEPA中で254nmの光を照射してo-キシリレン(149)について>345nmの光を照射してベンゾシクロブテン(150)を得た。Storr ら¹⁰⁸⁾は2,3-ジヒドロナフタレンを発生させる目的でビスアジド(151)を400℃でflash photolysisしたところ主生成物はtrans-1,2-ジシアノベンゾシクロブテン(152)でその異性化により少量のcis-異性体が副生したが、温度がさらに高くなるとcis異性化が増大することを認めている。土橋ら¹⁰⁹⁾はStevens型転位を利用して(153)→(154)なる環縮少を行なっているが(154)を酸で処理すると容易にシクロブテノンになる。Weiges ら¹¹⁰⁾はヘテロプロペラン(156)

の合成を(155)より行なっているが、これはRamburg-Bäcklund転位の興味ある応用例である。(157)→(158)はオレフィンの増感剤存在下の光酸化による環縮少の例である¹¹¹⁾。

4.3. シクロペンタン、シクロペンテン類 環系の歪の小さなシクロヘキサンの環縮少で、同じく歪の小さ

なシクロペンタンを誘導するよりは環化反応で合成した方がよいと考えるのは常識であろう。従って本項に該当する例は少ないことが期待される。文献的に古いのは1942年のBensonら¹¹²⁾のもので環状ケトンの光分解反応としてシクロヘキサノンから75%の収率でシクロペンタンが得られると報告(シクロペンタノン→シクロブタン38%), 1948年にStevensonら¹¹³⁾はシクロヘキサノンとメチルペンタンはハロゲン化アルミニウムの存在下異性化平衡にあると述べているにすぎない。Payneら¹¹⁶⁾はシクロアルカノンの環縮少によるシクロアルカンカルボン酸の合成を報告しているが、シクロヘキサノン→シクロペンタンカルボン酸変換での収率は34% (*t*-BuOH中H₂O₂-SeO₂処理)で、この方面の研究としてはGiradらの報告¹¹⁵⁾がつつく。またOverbergerら¹²³⁾はジアザシクロヘプテン(159)の光分解による(160)の合成は固相でやれば立体特異的であるが液相でやれば異性体の混合物を与えると報告している。1970年代にな

ってBuchiら¹¹⁶⁾は(161)→(162), Boseら¹¹⁷⁾はステロイドA環がピナコール型転位によりA-1ノルステロイドになる変換を報告, Reuschら¹¹⁸⁾はエンジオン(163)の転位による(165)変換を報告しているが, これはangular置換エンジオンの一般反応であるといっている。Magnusら¹¹⁹⁾はテルペン研究の一環として(167)→(168)なる転

位を報告しているが、環拡大と環縮少が同時に起る例として興味があり、同様の例がEdwardsら¹²⁰⁾により(169)→(171)で示される。Taylorら¹²⁴⁾のTTN(硝酸タリウム(Ⅲ))を用いた環縮少反応(172)→(173), Buchiら¹²⁵⁾の(174)→(175), Wohlの(176)→(177)¹²⁶⁾, (178)→(179)¹²⁷⁾, Mooreら¹²⁸⁾の(180)→(181)が報告されている。またSchleighら¹²⁹⁾は3,5-ジ-*t*-ブチル-*o*-ベンジキノンのアセトニトリル溶液に2573Åの光を照射して定量的にシクロペンタジエノンに変換しているし、相馬ら¹³⁰⁾は銅(Ⅰ)-カルボニル触媒による一酸化炭素とオレフィンより3級カルボン酸の合成法としてシクロヘキセンより1-メチルシクロ

ペンタンカルボン酸を63%の収率で得ている。Hanack ら¹³¹⁾の(182)→(183)の収率はほとんど定量的であるが、Bird ら¹³²⁾の(184)→(185)はわずか22%である。

n	% Yield
4	100
5	92

4.4. シクロヘキサン, シクロヘキセン類 **4.3.**の初めにのべたことはここでもあてはまる。その原料となる七員環以上が六員環より合成が容易で、安価に入手する場合にのみ本項は合成的に意味を持つ、しかし環縮少という反応型式から考えて本項に属する例はいくつかあり、既述の(172)→(173)¹³³⁾, (174)→(175), (176)→(177), (178)→(179), (182)→(183)がその場合である。また Miller ら¹³⁴⁾の(186)→(187)→(188)変換はその

生成物の構造から考えて興味あり、その収率も70~80%と良好である。向井ら¹³⁵⁾はシクロヘプタトリエン-7-カルボキシアルデヒドのジメチルアセタールを酸の水溶液で処理をするとフェニルアセトアルデヒドになるが、無

水の酢酸で処理すると(189)になると報告、カラハナエノン(karahanaenone)のエポキシ体(190)の(191)変換の報告¹³⁶⁾がある。シクロオクタ-1,5-ジエンの4-ビニルシクロヘキセンとブタジエンに熱転位する機構が再検討¹³⁷⁾され、シクロオクタ-1,5-ジオンの2,4,6-トリ臭化物を脱臭化水素酸して得られる(192)はそのX線回折により殆んど平面性のビスホモキノン構造を有することが判明¹³⁸⁾、同テトラ臭化物の場合は複雑な生成物と

えたと Dreiding ら¹³⁹⁾はいつている。Bellamy ら¹⁴⁰⁾は(193)の脱水によるジメチルイソプロピルベンゼン(194)変換、正宗ら¹⁴¹⁾は(195)→(196)(安定な化合物)なる変換を報告している。

4.5. その他 **4.1.~4.**のいずれの項目に属さないもので合成化学的に興味を引くものをここで述べよう。筆者がえらぶからにはどうしても主観的な好みを脱し切れないことは勿論でただ読んでいただければ幸甚である。まず北原ら¹⁴²⁾の2,3-ホモトロボン(199)の簡単な合成法は従来の Holmes-Pettit 法が4段階の合成をへ11%の総収率で得られているのに着目し、容易に入手し得る1,3,5-シクロオクタトリエンの臭素化により得られるジブロム体(197)を原料とし、その脱臭化水素酸により目的物を得るもので、中間体(198)は特に単離する必要はなく(197)→(199)の収率は60%である。Garbisch ら¹⁴³⁾のシクロウンデカノン(201)、シクロデカノンの簡単合成法はシクロドデカノン(200)を原料とし(200)→(201)のごとく行なうものでその総収率は

85~90%とよく、従来の方法が矢張り同一物質を原料とし環縮少反応を利用している点は同じであるがその総収率は25%¹⁴⁴⁾と問題にならない。本法の特徴はFavorskii 転位をうまく利用している点で、同じ手法を繰返せばシクロウンデカノン(199)より炭素数の1個少ないシクロデカノンが誘導でき、この操作を繰返して炭素数を1個ずつ減じてゆくことも可能である。Boekelheide ら¹⁴⁵⁾の(202)→(203)変換は Steven 転位ついで Hofmann 脱離によりサルファイド結合を二重結合に変

換させる方法が高歪の分子中でも定量的に起こることを示している意味で重要であるが、彼のシクロファンの研究が本法により大きく飛躍したといっても過言でない Di-thmann らの報告¹⁵⁵⁾はシクロドデカノンよりシクロウンデカンカルボン酸の合成に関するものである。ビストリメチルシリルエーテル (204) の熱転位により (205) が得られるという報告¹⁴⁶⁾があるが、中間体として (205) を

へると考えられ (205) $\rightarrow$ (206) と環拡大と環縮少が同時に起っている。またジアゾケトン (207) の環縮少が [7] パラシクロファン合成の key step となっている¹⁴⁸⁾。わ

れわれもホモアダマンタンジケトン (208) をグアニジン誘導体と処理すると環縮少してアタマンタンとなるが、その時スピロでヘテロ環のついた化合物 (209) が得られることを見出した¹⁴⁹⁾。また (210) の光による環縮少反応も報告¹⁵⁰⁾している。

5. ま と め

以上のことから環縮少反応を脂環化合物の合成として考える場合小員環である三員環の応用例が最も多く、つ

いで四員環となり、五員環、六員環といった歪の少ない環系の場合は縮合環系とか、特殊の置換基をもつものだけに意義を持つことが判る。最近の石油化学の進歩に伴ない不飽和中員環の入手が容易になり、不飽和中員環の工業原料としての利用、とくにファインケミカルズ原料としての検討はわれわれの研究室でも行なっているが、その場合環縮少反応は当然考慮すべき手段であることを確信しつつ筆を擱く。(昭和52年7月18日受理)

文 献

- 1) J.B. Hendrickson, D.J. Cram, G.S. Hammond, *Organic Chemistry*, Third Ed. p. 697 McGraw-Hill Co (1970)
- 2) A.J. Boulton, *Aromatic and Heteroaromatic Chemistry*, Specialist Periodical Reports of The Chemical Society **Vol. 1** (1973), **Vol. 2** (1974)
- 3) H.C. Van der Plas, J.W. Streif, *Aromatic and Heteroaromatic Chemistry*, Specialist Periodical Reports of The Chemical Society **Vol. 4** (1976)
- 4) *The Merck Index*, Ninth Ed. (1976)
- 5) B.M. Trost and E. Vedejs, *Modern Organic Synthesis*, ACS Audio Courses, The Amer. Chem. Soc., (1971)
- 6) J. McMurry, R.B. Miller, *Annual Reports in Organic Syntheses-1970, 1971, 1972, 1973, 1974, 1975* Academic Press
- 7) Specialist Periodical Reports of the Chemical Society の Alicyclic Chemistry の項
- 8) たとえば Chem. Abstr. の organic chemistry section 中 24-alicyclic compounds の項とか, Annual Reports of The Chem. Soc. の alicyclic compounds の項, Current Abstract of Chemistry (Index Chemicus) (ISI)
- 9) 佐々木正, 新実験化学講座 14, 有機化合物の合成と反応IV 日本化学会編丸善
- 10) L.A. Paquette, R.W. Houser, *J. Am. Chem. Soc.*, **1**, 3870 (1969)
- 11) R.J. Crawford, A. Mishra, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3963 (1966)
- 12) A. de Groot, D. Oudman, H. Wynberg, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1529
- 13) J. Salaun, J.M. Conia, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 4545
- 14) M. Regitz, J. Rüter, *Chem. Ber.* **102**, 3877 (1969)
- 15) B. Rickborn, R.M. Gerkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4193 (1968)
- 16) P.R. Brook, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1968**, 565
- 17) T. Suga, T. Hirata, T. Shishibox, T. Matsuura, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 5553
- 18) M. Cherest, H. Felkin, J. Sicher, F. Sipos,

- M. Ticky, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2513
- 19) K. Ebisu, L.B. Batty, J.H. Higaki, H.O. Larson, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1399 (1965)
 - 20) R.M. Scribner, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 4727
 - 21) A.E. Favoroskii, *J. Prakt. Chem.*, **88**, (2) 658 (1913)
 - 22) O. Wallach, *Ann.*, **414**, 296 (1918)
 - 23) E.E. Simissman, G. Hite, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3375 (1960)
 - 24a) A.S. Kende, *Organic Reactions*, **11**, 261 (1960)
 - b) N.J. Turro, *Accts Chem. Res.*, **2**, 25 (1969)
 - c) L.A. Paquette, α -Halosulfone Rearrangement in *Mechanism of Molecular Migration*, B.S. Thyagarajan ed. Vol. **1** (1968) Interscience
 - d) V.A. Cherkasova, *Reakts. Sposobnost. Mekh. Reakts. Org. Soedin.*, **1971**, 127; *Chem. Abstr.* **76**, 24235 (1972)
 - e) H.H. Wassermann, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **47**, 71 (1974)
 - f) 佐藤菊正, 大橋雅夫, 有合化, **32**, 435 (1974)
 - g) 武田晃, 坪井貞夫, 有合化, **33**, 521 (1975)
 - h) A.A. Akhrem, T.K. Ustynyuk, Yu A. Titov, *Russ. Chem. Rev.* **1970** 732
 - 25) F.G. Bordwell, R.R. Frame, R.G. Scamehorn, J.G. Strong, S. Meyerson, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6704 (1967); F.G. Bordwell, R.G. Scameson, *ibid.*, **90**, 6751 (1968); F.G. Bordwell, R.G. Scameson, W.R. Springer, *ibid.*, **91**, 2087 (1969); F.G. Bordwell, A.C. Knipe, M.W. Carlson, *ibid.*, **91**, 3949 (1969); F.G. Bordwell, M.W. Carlson, *ibid.*, **91**, 3951 (1969); F.G. Bordwell, R.G. Scameson, A.C. Knipe, *ibid.*, **92**, 2172 (1970); F.G. Bordwell, R.G. Scameson, *ibid.*, **93**, 3410 (1971); F.G. Bordwell, J. Almy, *J. Org. Chem.*, **38**, 571, 575 (1973); F.G. Bordwell, J.G. Strong, *ibid.*, **38**, 579 (1973)
 - 26) E.W. Warnhoff, C.M. Wong, W.T. Tai, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 514 (1968)
 - 27) J. Baliarda, B. Tchoubar, *Compt. Rend.*, **267**, 582 (1968)
 - 28) J. Wolinsky, R.O. Hutchins, T.W. Gibson, *J. Org. Chem.*, **33**, 407 (1968)
 - 29) J. Szmuszkovicz, D.J. Duchamp, E. Cerda, C.G. Chidesta, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 1309
 - 30) K.V. Scherer, Jr., *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 5685
 - 31) V.R. Fletcher, A. Hassner, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 1071
 - 32) A.A. Akhrem, T.K. Ustynyuk, Yu. A. Titov, *Russian Chem. Rev.*, 732 (1970); A.V. Shchelnunov, Z.M. Muldakhimzhanova, T.A. Favorskaya, *J. Org. Chem. USSR*, **6**, 1530 (1970)
 - 33) L.A. Paquette, R.W. Houser, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4522 (1971); L.A. Paquette, J.C. Philips, R.E. Wingard, Jr. *ibid.*, **93**, 4516 (1971)
 - 34) D.L. Garin, K.L. Cammack, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 333; P.R. Brook, J.M. Harrison, *ibid.*, **1972**, 997; P.R. Brook, A.J. Duke, J.M. Harrison, K. Hunt, *J. Chem. Soc. Perkin 1*, 927 (1974); W.T. Brady, J.P. Hieble, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4278 (1972)
 - 35) A. Takeda, S. Tsuboi, F. Sakai, M. Tanabe, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 4961
 - 36) A. Maercker, R. Geuss, *Chem. Ber.*, **105**, 773 (1973)
 - 37) J.P. Bégué, D. Bonnet, *Tetrahedron*, **30**, 141 (1974)
 - 38) J.W. Wilt, R.R. Rasmussen, *J. Org. Chem.*, **40**, 1031 (1975)
 - 39) W.T. Brady, P.L. Ting, *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1975**, 1456
 - 40) R.W. Mouk, K.M. Patel, W. Reusch, *Tetrahedron*, **31**, 13 (1975)
 - 41) E. Casadevall, Y. Pouet, *Tetrahedron*, **31**, 751 (1975)
 - 42) W. Herz, V.S. Iyer, M.G. Nair, *J. Org. Chem.*, **40**, 3519 (1975)
 - 43) A. Baretta, B. Waegell, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 753
 - 44) P.J. Chenier, J.C. Kao, *J. Org. Chem.* **41**, 3730 (1976)
 - 45) G. Jones, II, L.P. McDonnell, P. Lorraine, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6203 (1976)
 - 46) L. Ramberg, B. Bäcklund, *Arkiv Kemi Mineral Geol.*, **13 A**, (27) 50 (1940); *Chem. Abstr.*, **34**, 4725^s (1940)
 - 47a) L.A. Paquette, *Accts. Chem. Res.*, **1**, 209 (1968)
 - b) F.G. Bordwell, *ibid.*, **3**, 281 (1970)
 - c) S. Schneller, Name reactions in sulfur chemistry Pt II *Int. J. Sulfur Chem.*, **8**, 579 (1976)
 - 48) E.J. Corey, E. Block, *J. Org. Chem.*, **34**, 1233 (1969)
 - 49) L.A. Paquette, J.C. Philips, R.E. Wingard, Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4516 (1971); L.A. Paquette, R.E. Wingard, Jr., J.C. Philips, G.L. Thompson, L.K. Read, J. Clardy, *ibid.*, **93**, 4508 (1971)
 - 50) J.C. Philips, M. Oku, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1012 (1972)
 - 51) J.M. Photis, L.A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4715 (1974)
 - 52) W. Klaus, K. Klaus, *Chem. Ber.*, **109**, 793 (1976)
 - 53) H.A. Staab, G. Waoother, *Ann.*, **657**, 98 (1962)
 - a) Zollinger, *Azo and Diazo Chemistry*, Interscience (1961)
 - b) R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2**, 565

- (1963)
- c) G.W. Cowell, A. Ledwith, *Quart. Rev.* **24**, 119 (1970)
- 54) R.B. Condit, R.G. Bergman, *Chem. Commun.*, **1971**, 4
- 55) M.P. Schneider, R.J. Crawford, *Can. J. Chem.*, **48**, 628 (1970)
- 56) T.V. VanAuken, K.L. Rinehart, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3736 (1962)
- 57) L.A. Paquette, L.M. Leichter, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5128 (1971)
- 58) G.W. Cowell, A. Ledwith, *Quart. Rev.*, **24**, 119 (1970)
- 59) N. Filipescu, J.N. Pavlick, *J. Chem. Soc. (C)*, **1970**, 1851
- 61) W. Barbieri, P. Masi, A. Vigevari, L. Caglioti, G. Rosini, *Tetrahedron*, **27**, 5505 (1971)
- 62) C. Kaiser, J. Weinstock, M.P. Olmstead, *Org. Synth.*, **50**, 94 (1970)
- 63) M.I. Komendantov, R.R. Bekmukhametov, *Zhur. Org. Khim.*, **7**, 423 (1971)
- 64) T. Aratani, Y. Nakanishi, H. Nozaki, *Tetrahedron*, **26**, 4339 (1970)
- 65) D.E. McGreer, J.W. McKinley, *Can. J. Chem.*, **49**, 105 (1971)
- 66) J.W. Timberlake, B.K. Bandlish, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 1393
- 67) S.D. Nowacki, P.B. Do, F.H. Dorer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1972**, 273
- 68) D.F. Eaton, R.G. Bergman, G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1351 (1972)
- 69) D.H. White, P.B. Condit, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1358 (1972)
- 70) R.N. McDonald, R.R. Reitz, *J. Org. Chem.*, **37**, 2418 (1972)
- 71) R.A. Keppel, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1350 (1972)
- 72) D.H. White, P.B. Condit, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7933 (1972)
- 73) L.J. Luskus, K.N. Houk, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 1925
- 74) H. Prinzbach, R. Schwesinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **11**, 940 (1972)
- 75) L. Bregovec, T. Jakorcic, *Monatsh.*, **103**, 288 (1972)
- 75) G. Taurand, J. Streith, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 3575
- 76) R. Huisgen, R. Sustmann, K. Bunge, *Chem. Ber.*, **105**, 1324 (1972)
- 77) T. Sasaki, S. Eguchi, F. Hibi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 227
- 78) P. Bladon, D.R. Rae, A.D. Tait, *J. Chem. Soc. Perkin I*, **1974**, 1468
- 79) W. Ried, W. Kuhn, A.H. Schmidt, *Chem. Ber.*, **107**, 759 (1974)
- 80) M. Schneider, *Z. Naturforsch.*, **29b**, 290 (1974)
- 81) C. Benezra, N.D. Tho, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 4437
- 82) I. Salazar, R. Enriquez, E. Diaz, F. Walls, *Austral. J. Chem.*, **27**, 163 (1974)
- 83) G.F. Bannikov, G.A. Nikiforov, V.V. Ershov, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Khim.*, **1974**, 2541; *Chem. Abstr.*, **82**, 97972 (1975)
- 84) B.S. Joshi, V.N. Kamat, D.H. Gawad, *J. Chem. Soc. Perkin I*, **1974**, 1561
- 85) C.H. DePuy, R.J. VanLanen, *J. Org. Chem.*, **39**, 3360 (1974)
- 86) G. Kiehl, J. Streith, G. Taurand *Tetrahedron*, **30**, 2851 (1974)
- 87) R.S. Givens, W.F. Oettle, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3301 (1971)
- 88) O.E. Greene, J.-C. Muller, G. Ourisson, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 4147
- 89) A.P. Krapcho, F.J. Waller *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 3521
- 90) J.P. Barnier, J.M. Denis, J.R. Salam, J.M. Conia, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 103
- 91) K.G. Taylor, V.N. Nichols, R. Isaac, G.S. Poindexter, *J. Org. Chem.*, **39**, 1761 (1974)
- 92) J.P. Barnier, J.M. Denis, J. Salaun, J.M. Conia, *Tetrahedron*, **30**, 1405 (1974)
- 93) S. Takei, Y. Kawano, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 4389
- 94) J.M. Conia, M.J. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **14**, 473 (1975)
- 95) D.H. Gibson, C.H. DePuy, *Chem. Rev.* **74**, 605 (1974)
- 96) K.T. Potts, J.M. Baum, *Chem. Rev.*, **74**, 189 (1974)
- 97) T. Eicher, J.L. Weber, *Fortsch. Chem. Forsch.*, **57**, 1 (1975)
- 98) V.M. Thuy, P. Maitte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1972**, 2783
- 99) J.M. Picone, R. Srinivasan, *USP* 3616361; *Chem. Abstr.* **76**, 140035 (1972)
- 100) R.J. Spangler, J.H. Kim, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 1249
- 101) P.M. Pagni, C.R. Watson, Jr, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2291, 4064 (1974)
- 102) N. Campbell, R.S. MacPherson, *J. Chem. Soc. Perkin I*, **1974**, 42
- 103) C. Eskenazi, P. Maitte, *Compt. rend.*, **279 C**, 233 (1974)
- 104) P. Chaquin, B. Furth, J. Kossanyi, *Compt. rend.* **279 C**, 359 (1974)
- 105) M.P. Cava, M.V. Lakshmikantham, M. Behforouz, *J. Org. Chem.*, **39**, 206 (1974)
- 106) J.M. Photis, L.A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4715 (1974)

- 107) C.R. Flynn, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3280 (1974)
- 108) M.E. Peck, C.W. Rees, R.C. Storr, *J. Chem. Soc. Perkin, I*, **1974**, 1260 ; D.S. Pearce, M.S. Lee, H.W. Moore, *J. Org. Chem.*, **39**, 1362 (1974)
- 109) K. Ogura, M. Yamashita, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 3653
- 110) K. Weinges, K. Klessing, *Chem. Ber.*, **107**, 1915, 1925 (1974)
- 111) R.C. Cambie, R.C. Hayward, *Austral. J. Chem.*, **27**, 2001 (1974)
- 112) S.W. Benson, G.B. Kistiakovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 80 (1942)
- 113) D.P. Stevenson, J.H. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2773 (1948)
- 114) G.B. Payne, C.W. Smith, *J. Org. Chem.*, **22**, 1680 (1957)
- 115) R. Granger, J. Boussinesq, J.-P. Girard *Compt. rend.*, **65 C**, 578 (1967)
- 116) G. Buchi, B. Egger, *J. Org. Chem.*, **36**, 2021 (1971)
- 117) A.K. Bose, N.G. Steinberg, *J. Org. Chem.*, **36**, 2400 (1971)
- 118) P.S. Venkaturamani, J.E. Karoglan, W. Reusch, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 269 (1971)
- 119) N. Bosworth, P.D. Magnus, *J. Chem. Soc. Perkin I*, **1972**, 943
- 120) V. Boido, O.E. Edwards, *Can. J. Chem.*, **49**, 2664 (1971)
- 121) B.R. Vogt, J.R.E. Hoover, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 2841; B.R. Vogt, S.R. Suter, J.R.E. Hoover, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 1609
- 122) H. Stetter, H.G. Thomas, K. Meyer, *Chem. Ber.*, **103**, 863 (1970)
- 123) C.G. Overberger, C. Yaroslavsky, *Tetrahedron Lett.*, **1965**, 4395; C.G. Overberger, N. Weinshenker, J.-P. Anselme, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4119 (1965)
- 124) A. McKillop, J.D. Hunt, F. Kienzle, E. Bigham, E.C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3635 (1973)
- 125) G. Buchi, U. Hochstrasser, W. Pawlak, *J. Org. Chem.*, **38**, 4348 (1973)
- 126) R.A. Wohl, *Helv. Chim. Acta.*, **56**, 1826 (1973)
- 127) R.A. Wohl, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 3111
- 128) W. Weyler, Jr., D.S. Pearce, H.W. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2603 (1973)
- 129) R.C. DeSelma, W.S. Schleigh, *Synthesis*, **1973**, 614
- 131) Y. Souma, H. Sano, J. Iyoda, *J. Org. Chem.*, **38**, 2016 (1973)
- 131) E. Lamparter, M. Hanack, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 1623
- 132) C.W. Bird, Y.C. Yeong, *Synthesis*, **1974**, 27
- 133) A. McKillop, J.D. Hunt, E.C. Taylor, F. Kienzle, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 5275
- 134) J. Hambrecht, H. Straub, E. Miller, *Chem. Ber.*, **107**, 2985 (1974)
- 135) H. Tsuruta, K. Tomisawa, T. Mukai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1584 (1972)
- 136) Y. Gaoni, *Tetrahedron*, **28**, 5533 (1972)
- 137) W. Von E. Doering, M. Franck-Neumann, D. Hasselmann, R.L. Kaye, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3833 (1972)
- 138) J. Heller, A.S. Dreiding, R. Grieb, A. Niggli, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **11**, 236 (1972)
- 139) J. Heller, A. Yogeve, A.S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, **55**, 1003 (1972)
- 140) A.J. Bellamy, W. Crilly, J. Farthing, J.M. Kellie, *J. Chem. Soc. Perkin. I*, **1974**, 2417
- 141) M. Suda, S. Masamune, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 504
- 142) M. Oda, T. Sato, Y. Kitahara, *Synthesis*, **1974**, 721
- 143) E.W. Garbisch, Jr., J. Wohllebe, *J. Org. Chem.*, **33**, 2175 (1968)
- 144) R.H. Mitchell, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1547 (1974)
- 145) W. Dittmann, W. Kirchhof, W. Stumpf, *Ann.*, **681**, 30 (1965)
- 146) K. Schank, B. Eistert, *Chem. Ber.*, **98**, 650 (1965); A.C. Cope, J.W. Barthel, R.D. Smith, *Organic Synthesis Coll.*, **Vol. IV** 218 (1963)
- 147) R.C. DeSelms, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1967 (1974)
- 148) N.J. Allinger, T.J. Walter, M.G. Newton, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4588 (1974)
- 149) T. Sasaki, S. Eguchi, S. Hattori, *Synthesis*, **1975**, 718
- 150) T. Sasaki, S. Eguchi, Y. Hirako, *J. Org. Chem.*, **42**, 100 (1977)
- 151) T. Sasaki, K. Kanematsu, A. Kondo, *Chemistry Lett.*, **1976**, 783 (1976)