新しいエポキシ化反応

小 槻 日吉三*・齊 藤 烈**

New Methods for Efficient and Stereocontrolled Epoxidation.

Hiyoshizo KOTSUKI* Isao SAITO**

Recent progress in developing new methods for the epoxidation of unsaturated compounds has been reviewed. Newly developed epoxidizing reagents as well as modified methods utilizing conventional epoxidizing reagents are described. These include epoxidations with (1) peracids, (2) activated hydrogen peroxide, (3) molecular oxygen, and (4) miscellaneous reagents. Particularly, stereocontrolled epoxidations and asymmetric synthesis of epoxides are emphasized.

1. はじめに

有機合成におけるエポキシ化反応の重要性についてはあらためて述べるまでもないが、生化学の分野でもある種モノオキシゲナーゼを始めとして、いくつかの酵素的なエポキシ化反応が知られている¹⁾。エポキシド類は代謝および生合成の中間体としても重要であり、また一方官能基としてエポキシ基を有し特異な生理活性を示す一群の天然有機化合物も知られており、しばしば全合成の標的化合物となっている。一方、arene oxideなどのように究極発がん物質として近年特に注目され²⁾、その合成および反応性が活発に研究されているものもある。

エポキシドを合成する最も直接的な方法はオレフィン類の酸化であるが、最近この分野の研究が精力的に行われ、いくつかの新しいエポキシ化試薬が開発されている。ここでは従来の酸化法の改良法も含めて、ここ数年来開発されてきた新しい高選択的なエポキシ化反応について述べてみたい。なお、従来の酸化法についてはいくつかの成書があるし³⁻⁵⁾、有機過酸によるエポキシ化反応の機構⁶⁾、エポキシ環の開環反応の機構⁷⁾、およびエポキシ誘導体の立体選択的合成反応への応用⁸⁾については総説があるので参照されたい。

2. 有機過酸を用いるエポキシ化

エポキシ化試薬のうちで有機過酸を用いる方法は最も一般的のもので、通常使われる試薬およびその製法については成書^{3, 9-13)}に詳しいが、より簡便な製法として最近酸塩化物-H₂O₂-ピリジン¹⁴⁾およびアルデヒド類-酸素¹⁵⁾の系などが報告されている。

一般に過酸を用いるエポキシ化反応の場合、副成する酸が生じたエポキシドの開裂を引き起こすことがあり、これらの難点を解消するために¹⁶⁾や²⁷⁾のような試薬

*高知大学理学部化学教室 ()

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Kochi University ()

**京都大学工学部合成化学教室 ()

**Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University ()

が開発されている。1では副生成物は PhCH_2OH と CO_2 、2では EtOH と CO_2 であり、中性条件下で反応を行える利点がある。また後処理を容易にするために、ポリマーを担体とする過酸を作り、反応後ろ過もしくは遠心分離で生じた酸を除去する方法もある¹⁸⁾。

arene oxide のように酸に対して極めて敏感なエポキシドを通常のエポキシ化試薬、たとえばメタクロ過安息香酸(MCPBA)などを用いて合成しようとする際には、アルカリ条件下での二層系の反応が適している(式1~3)。このような方法は天然物の合成研究でもしばしば利用されているが、ピリジン存在下でも同じような効果が発揮できた例もある²²⁾。

よく知られているように、トリフルオロ過酢酸は強力なエポキシ化試薬であり、反応性の低いオレフィン類のエポキシ化によく使用されるが、同程度のエポキシ化試薬として3,4-ジニトロ過安息香酸が最近開発されている²³⁾。また、MCPBAを高温で使用すればより強力なエポキシ化試薬となりうる。岸ら²⁴⁾は tetrodotoxin の合成過程で、高温下 MCPBA を3のような radical inhibitor と共存させることにより有効にエポキシ化できることを示した(式4)。その後、この改良法は天然物の合成研究で

しばしば使用されている²⁵⁾。

3. 過酸化水素の活性化

アルカリ条件下での α, β -不飽和カルボニル化合物のエポキシ化のような場合を除いて、一般に過酸化水素そ

れ自身では、非共役な炭素-炭素二重結合をエポキシ化する能力はない。しかし、過酸化水素から得られる次の4~9のような化合物を用いることによって、その反応

性を顕著に高めることが可能であり、過酸化水素と脱水剤との組み合わせによる新しいエポキシ化試薬の開発が盛んに行われている^{3, 26~28)}。

ベンゾニトリルと過酸化水素との組み合わせでできる peroxyimidic acid (5, $\text{R}=\text{Ph}$) によるエポキシ化は古くからよく知られている方法であるが、Woodward ら²⁹⁾はプロスタグランジンの合成の際、これを用いて目的物を立体選択的に得るのに成功している(式5)。

また次のような試薬では反応を中性条件下で行える利点がある(式6, 7)。

Rebek ら³²⁾はこの分野で広範な研究を行っているが、その例を次に示す(式8, 9)。ここで10はエポキシ化を

および三層系でのエポキシ化では、**17** が触媒的に過酸化水素を活性化することが示されている (式 19)。

4. 酸素によるエポキシ化反応

金属触媒と酸素によるオレフィン類のエポキシ化反応は工業的に利用され、膨大な研究が行われているが、複雑な有機化合物のエポキシ化反応となると、合成的にすぐれた方法は数少ない⁴⁸⁾。しかし、生体反応などとの関連から酸素を用いる直接的なエポキシ化反応は、今後重要性を増すことは明らかであろう⁴⁹⁾。

水素供与性溶媒中で酸素とオレフィン類を加熱すると、次のようなエポキシ化が起こることが示されている (式 20)⁵⁰⁾。

酸素とある種の有機化合物とを共存させて、生じてくる活性種を利用するエポキシ化反応のなかで、アルデヒドの共存下での過酸の生成反応以外にも、ビアセチルのような α -ジケトン類の共存下で光を照射することによってもエポキシ化を行うこともできる (式 21)。この反

応では当量の α -ジケトン類を必要とするために合成化学的な利用価値は少ないが、反応を中性条件下で行えるなどの利点はある⁵²⁾。

一重項酸素とオレフィン類との反応では直接エポキシ化することはできないが、1,4-付加物を加熱することによって *cis*-ジエポキシド、1,2-付加物からは還元することによってモノエポキシドにすることができ、形式的なエポキシ化反応とみなすことができる。crotepoxi-⁵³⁾de, senepoxide⁵⁴⁾, stemolide (式 22)⁵⁵⁾ の合成例など

はこの反応を利用したものだが、一重項酸素のこのような反応性についての詳細は成書⁵⁶⁾に譲りたい。また、 α -ケトグルタル酸を必要とするジオキシゲナーゼのモデルとして、一重項酸素が関与してエポキシ化が起こるとい報告例 (式 23)⁵⁷⁾ もあるが、その酸化種についてははっきりしない点が多い⁵⁸⁾。

その他、ジフェニルジアゾメタンと一重項酸素との反応でできるカルボニルオキシド **18** がオレフィンをエポキシ化するという例⁵⁹⁾ もあるが、その効率は悪く機構もはっきりしない (式 24)。一重項酸素とフランとの反応

から生成するエンドペルオキシドがある種の系をエポキシ化しうことは知られていたが^{60, 61)}、最近われわれはこれを積極的に酸化剤として使用し、エポキシ化反応を行った (式 25, 26)⁶²⁾。

酸素を用いるエポキシ化の方法として上記似外にも、金属触媒を利用する方法^{48, 63)}、塩基存在下での自動酸化^{48, 64)}などがあり、オゾンを利用する方法⁶⁵⁾もあるが、これらについては、成書や総説に詳しいのでここでは触れない。

5. その他の試薬によるエポキシ化

すでに述べてきた試薬以外で合成化学的に有用なものとは比較的少ない。古くから Clorox 試薬として知られているアルカリ性次亜ハロゲン酸塩を用いる方法については成書や総説でも詳しいが⁶⁶⁾、最近 Hamilton ら⁶⁷⁾ はこれを phase transfer 試薬存在下で使用することによって、芳香族炭化水素の K 領域のエポキシ化を行っている (式 27)。

この試薬を用いる α, β -不飽和スルホン類の立体特異的エポキシ化⁶⁸⁾やピリジン存在下でのエポキシ化⁶⁹⁾の例もある。

t-BuOOH と塩基との組み合わせによる α, β -不飽和カルボニル類のエポキシ化もよく知られた反応であり、塩基をいろいろ工夫することによって複雑な天然物の全合成過程にも利用されている (式 28)⁷⁰⁾。

superoxide ion もエポキシ化反応に使われることがあり (式 29)⁷¹⁾、やや特殊ではあるが $\text{Bu}_3\text{SnOOSnBu}_3$ もエポキシ化試薬としての可能性が指摘されている (式 30)⁷²⁾。

光照射下での *N*-オキシド類によるエポキシ化の例⁷³⁾ (式 31) もあるが合成的な有用性は少ない。

オレフィン類をハロヒドリンとしたのちにエポキシドとする方法はよく利用される手段であるが、中間となるハロヒドリンを単離することなくエポキシドを得る例もある (式 32)。

最近 Groves ら^{75a, b)} はチトクローム P-450 のモデルとして、ヨードキシルベンゼンと金属ポルフィリンを用いるエポキシ化反応を見出ししている (式 33)。TPP · Mn^{+3} を触媒とするオレフィンの酸素酸化の例も報告されている^{75c)}。

その他, Mo⁷⁶⁾ や U⁷⁷⁾ のペルオキシ化合物によるエポキシ化, 過酸類の peroxyphosphoric acid (H₃PO₅)⁷⁸⁾ や peroxyacetylnitrate (CH₃CO₃NO₂)⁷⁹⁾ によるエポキシ化, 電解酸化によるエポキシドの合成例⁸⁰⁾ などもある。

さらに重要なエポキシ化試薬として *t*-BuOOH と VO(acac)₂ または Mo(CO)₆ との組み合わせによる方法がよく使用されるが, これらについては次に述べる。

6. 立体選択的なエポキシ化反応

近年, 複雑な天然物の合成研究が盛んになるにつれて立体選択的なエポキシドの合成が不可欠となってきた。この問題に関してはすでに詳細な成書⁸¹⁾ および総説⁸⁾ があるので, ここでは極く最近の研究のいくつかを紹介するにとどめる。*t*-BuOOH と VO(acac)₂ や Mo(CO)₆ との組み合わせによるエポキシ化は応用性の広い反応であるが⁸²⁾, Sharpless ら⁸³⁾ はこの試薬が次に示すように, きわめて高い選択性で進むことを見出した (式 34, 35)。

この反応の機構に関してはまだ問題が多いと思われるが⁸⁴⁾, 生成物に見られる高い立体特異性は, 水酸基の金属への配位に由来するものと考えられ, このことをさらに拡張して Breslow ら⁸⁵⁾ は, “template-directed epoxidation” を成功させている (式 36)。

エポキシ化のさいの水酸基によるこのような directing

effect は過酸を用いた場合にも見られ, その比較研究例は数多い (式 37, 38)⁸⁶⁾。

過酸によるエポキシ化の場合には, アリル位の水酸基以外にも隣接するカルボキシル基・エステル基・アミド基なども directing effect を示すことがあり⁸⁷⁾, この種のエポキシ化反応では立体障害も重要な因子となってくる⁸⁸⁾。このようなエポキシ化のさいの立体制御は, 天然物の全合成を行う場合特に重要であり, その成功例は枚挙に暇がない。最近では Boeckman らによる cerulenin の合成⁸⁹⁾, 岸らによる lasalocid^{90a)} および monensin^{90b)} の全合成などにうまく利用されている。

また, 最近岸ら⁹¹⁾ は過酸によるエポキシ化のさい水酸基とエーテル酸素との協同効果によって, **19** のような遷移状態を経て反応が進むため, 非常に高い立体選択性が得られることを提唱している (式 39)。

R ¹	R ²	MCPBA/CH ₂ Cl ₂ (^o C)	<i>t</i> -BuOOH/VO(acac) ₂ / C ₆ H ₆ /RT
H	H	>25 : 1	>25 : 1
H	C ₆ H ₅ CH ₂	6 : 1	>25 : 1
C ₆ H ₅ CH ₂	H	>25 : 1	4 : 3
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	1 : 1	very slow

アルカリ性過酸化水素によるエポキシ化の場合にも、隣接基効果によりエポキシドの立体化学が決定される例がある(式40, 41)。

これら以外にも、天然物の合成研究のなかで立体選択的なエポキシ化反応を利用した例は多く⁹³⁾、合成化学に占める役割は極めて大きい。今後、この種の立体選択的なエポキシ反応はますます発展するものと思われる。

7. 不斉エポキシ化

数多くの不斉合成の研究があるなかで、不斉酸化反応に関する研究例はきわめて少い⁹⁴⁾。近年非常に成功をおさめている不斉還元と対比してみると、オレフィン類の不斉エポキシ化は酸化反応のなかで最も発展が期待される分野の一つであろう。

camphoric anhydride とヒドロペルオキシアニオンとの反応で得られる monoperoxycamphoric acid は光学活性な酸化剤であり、オレフィン類の不斉エポキシ化を行う(式42)。

この試薬を用いて Pirkle ら^{96b)}は60% e.e. で光学活性なエポキシドを得た例を報告しているが、普通はせいぜい10% e.e. ほどであり、この種の光学活性な過酸によるエポキシ化反応での光学収率はそれほどよくない⁹¹⁾。

Wynberg ら⁹⁶⁾は α , β -不飽和カルボニル類の塩基性過酸化水素もしくは *t*-BuOOH によるエポキシ化反応を、光学活性な quinine や quinidine のようなアルカロイドの4級塩を用い phase transfer 条件下で行うと、比較的高い e.e. で不斉エポキシ化が起こることを報告している(式43, 44)。また、光学活性アミン共存下での酸素による不斉エポキシ化の例もある⁹⁷⁾。

アリールアルコール類を V^{5+} や Mo^{6+} 錯体を触媒としてエポキシ化するさい、光学活性な配位子 **22**⁹⁸⁾ や **23**⁹⁹⁾ を採用することにより、比較的良好な e.e. (20~30%, 最高50%) で不斉エポキシ化を行いうることが示された(式45)。

この種の反応では低温で行う方が光学収率が向上するが、その代りに反応の進行は遅くなる。

このほかに、最近報告された不斉エポキシ化反応の例を次に示す(式46, 47, 48)。

(付記) 本稿を書き終えてから、次のようなエポキシ化反応が報告された(式49, 50)。

8. おわりに

以上、オレフィン類の酸化によるエポキシドの合成について最近の進歩を述べてきたが、新しい試薬や改良法によりいかに効率良く高選択的にエポキシ化を行いうるようになったかお判りいただけたら筆者らの望外の幸せである。重要な文献の見落としもあると思われるが、その点は引用した成書・総説を参照していただければ幸いである。いずれにせよ合成化学に占めるエポキシ化反応の重要性は年々高まってきており、単に新しい酸化試薬の開発だけにとどまらず、新しい方法論も含めて広範な研究が展開されることが予想される。紙面の都合で、天然物の合成工程への応用例の詳細や工業的な酸化プロセスに関しては全くふれることができなかったが、拙稿がこの分野の研究者に少しでも参考になれば幸いである。

最後に、終始暖かい御指導を頂いた松浦輝男教授ならびに、筆者の一人(小槻)に研究の機会を与えて頂いた日本学術振興会に感謝する。

(昭和55年4月21日受理)

文 献

- 1a) G.A. Hamilton, *Prog. Bioorg. Chem.*, **1**, 83 (1971)
O. Hayaishi, Ed., "Molecular Mechanisms of Oxygen Activation", Academic Press, 1974
- 2) D.M. Jerina, J.W. Daly, *Science*, **185**, 573 (1974)
- 3) H.O. House, "Modern Synthetic Reactions", 2nd Ed., Chap 6, W.A. Benjamin, 1972
- 4) W.S. Trahanovsky, Ed., "Oxidation in Organic Chemistry" Part C, Academic Press, 1978
- 5) 新実験化学評座 **15**, 酸化と還元 (I-1, 2), 日本化学会編, 丸善, 1977
- 6) V.G. Dryuk, *Tetrahedron*, **32**, 2855 (1976)
- 7) 市川克彦, 井上正志, 有合成, **38**, 61 (1980)
- 8) P.A. Bartlett, *Tetrahedron*, **36**, 2 (1980)
- 9) 文献4, 3章
- 10) 文献5, 12章
- 11) D. Swern, *Org. Reactions*, **7**, 378 (1953)
- 12) R.L. Augustine, Ed., "Oxidation", Vol 1, Chap 5, Marcel Dekker, 1969
- 13) D. Swern, Ed., "Organic Peroxides", Vol 2, Chapter 5, Wiley, 1971
- 14) J.Y. Nedelec, J. Sorba, D. Lefort, *Synthesis*, 821 (1976)
- 15a) N. Kawabe, K. Okada, M. Ohno, *J. Org. Chem.*, **37**, 4210 (1972)
- b) H. Kropf, M.R. Yazdanbakhch, *Synthesis*, 711 (1977)
- 16) R.M. Coates, J.W. Williams, *J. Org. Chem.*, **39**, 3054 (1974)
- 17) R.D. Bach, M.W. Klein, R.A. Ryntz, J.W. Holubka, *J. Org. Chem.*, **44**, 2569 (1979)
- 18a) K. Hirao, O. Setoyama, T. Saito, O. Yonemitsu, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **22**, 2757 (1974)
- b) C.R. Harrison, P. Hodge, *J. C. S. Chem. Commun.*, **1974**, 1009
- c) *Idem*, *J. Chem. Soc. Perkin I*, **1976**, 605, 2252
- 19) K. Ishikawa, G.W. Griffin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 171 (1977)
- 20) K. Ishikawa, H.C. Charles, G.W. Griffin, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 427
- 21) M. Imuta, H. Ziffer, *J. Org. Chem.*, **44**, 1351 (1979)
- 22) F. Bellesia, O.M. Pagnoni, R. Trave, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 1245
- 23) R.M. Rastetter, T.J. Richard, M.D. Lewis, *J. Org. Chem.*, **43**, 3163 (1978)
- 24) Y. Kishi, M. Aratani, H. Tanino, T. Fukuyama,

- T. Goto, S. Inoue, S. Sugiura, H. Kakoi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1972**, 64
- 25) たとえば, M. R. Demuth, P. E. Garrett, J. D. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 634 (1976); W. R. Roush, *ibid.*, **102**, 1390 (1980); Y. Fujimoto, T. Shimizu, M. Ohmori, T. Tatsuno, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **27**, 923 (1979)
- 26) 文献4, 3章
- 27) 文献5, 11章
- 28) 斉藤 烈, 化学, **35**, 71 (1980)
- 29) R. B. Woodward, J. Gosteli, I. Ernest, R. J. Friary, G. Nestler, H. Raman, R. Sitrin, Ch. Suter, J. K. Whitesell, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6853 (1973)
- 30) N. Matsumura, N. Sonoda, S. Tsutsumi, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 2029
- 31) S. Krishnan, D. G. Kuhn, G. A. Hamilton, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 1369
- 32a) V. E. Höft, S. Ganschaw, *J. Prakt. Chem.*, **314**, 145 (1972)
- 32b) J. Rebek, S. F. Wolf, A. B. Mossman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1974**, 711
- c) *Idem*, *J. Org. Chem.*, **43**, 180 (1978)
- d) J. Rebek, R. McCready, S. Wolf, A. Mossman, *ibid.*, **44**, 1485 (1979)
- 33) E. J. Corey, H. Niwa, J. R. Falck, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1586 (1979)
- 34) S. -K. Chung, A. I. Scott, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 3023; J. E. Baldwin, D. I. Davies, L. Hughes, N. J. A. Gutteridge, *J. Chem. Soc. Perkin 1*, **1979**, 115
- 35) 文献4, 1章
- 36) P. A. Grieco, Y. Yokoyama, S. Gilman, Y. Ohfune, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 870; P. A. Grieco, Y. Yokoyama, S. Gilman, M. Nishizawa, *J. Org. Chem.*, **42**, 2034 (1977)
- 37) T. Hori, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, **43**, 1689 (1978)
- 38) H. J. Reich, F. Chow, S. Peake, *Synthesis*, 299 (1978)
- 39) D. H. R. Barton, P. D. Magnus, J. C. Quinney, *J. Chem. Soc. Perkin 1*, **1975**, 1610
- 40) Y. Ishi, Y. Matoba, H. Ito, A. Muguruyama, K. Oda, M. Ogawa, 石油学誌, **21**, 410 (1978)
- 41) M. Tohma, T. Tomita, M. Kimura, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 4359; T. Yamamoto, M. Kimura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 948
- 42) J. Rebek, Jr., R. McCready, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 1001
- 43) R. P. Heggs, B. Ganem, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2484 (1979)
- 44) T. -L. Ho, *Syn. Commun.*, **9**, 37 (1979)
- 45) J. Rebek, R. McCready, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 4337
- 46) L. D. Martin, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3511 (1977)
- 47) S. E. Jacobson, F. Mares, P. M. Zambri, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6946 (1979)
- 48a) F. R. Mayo, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 193 (1968)
- b) 松浦輝男, "酸素酸化反応", 丸善, 1977
- c) 文献5, 9章
- 49) T. Matsuura, *Tetrahedron*, **33**, 2869 (1977)
- 50a) A. Padwa, L. Brodsky, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 1045
- b) H. Hart, P. B. Lavrik, *J. Org. Chem.*, **39**, 1793 (1974)
- 51a) N. Shimizu, P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4193 (1976)
- b) J. Koo, G. B. Schuster, *J. Org. Chem.*, **44**, 847 (1979)
- 52a) H. -S. Ryang, S. Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1302 (1978); E. P. Burrows, H. -S. Ryang, S. Y. Wang, J. L. Flippen-Anderson, *J. Org. Chem.*, **44**, 3736 (1979)
- b) M. Malacria, J. Gofe, *ibid.*, **44**, 885 (1979)
- 53a) M. R. Demuth, P. E. Garrett, J. D. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 634 (1976)
- b) M. Matsumoto, S. Dobashi, K. Kuroda, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 3361
- 54) B. Ganem, G. W. Holbert, L. B. Weiss, K. Ishizumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6483 (1978)
- 55) E. E. van Tamelen, E. G. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1202 (1980)
- 56) I. Saito, T. Matsuura, "Singlet Oxygen" (Edited by H. H. Wasserman and R. W. Murray), p. 511-569, Academic Press, 1979
- 57) R. M. Moriarty, A. Chin, M. P. Tucker, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5578 (1978)
- 58) R. S. Davidson, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 4181; R. S. Davidson, D. Goodwin, G. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1979**, 463
- 59) S. K. Chaudhary, R. A. Hoyt, R. W. Murray, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 4235; T. A. Hinrichs, V. Ramachandran, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1282 (1979)
- 60) I. Saito, T. Matsuura, "Photochemistry of Heterocyclic Chemistry" (Edited by O. Buchardt), p. 456-523, Wiley, 1976
- 61) W. Adam, A. Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 404 (1980)
- 62) 斉藤 烈, 中田 章, 松浦輝男, 日化第41春季年会, 講演要旨集 II, p. 709 (1980)
- 63) たとえば H. Arzoumanian, A. Blanc, U. Hartig, J. Metzger, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 1011; J. E. Lyons, *ibid.*, **1974**, 2737; R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Adv. Catalysis*, **25**, 272 (1976); R. A. Budnik, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.*, **41**, 1384 (1976); M. J. Y. Chen, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 204; A. F. Noels, A. J. Hubert, P. Teyssie, *J. Organomet. Chem.*,

- 166, 79 (1979)
- 64a) D. Swern, Ed., "Organic Peroxides", Vol 1, Wiley, 1970
- b) 西長 明, 有合化, **37**, 1 (1979)
- 65a) D. S. Bailey, "Ozonation in Organic Chemistry", Vol 1, Chap 11, Academic Press, 1978
- b) R. Criegee, *Angew. Chem.*, **87**, 765 (1975)
- c) R. E. Keay, G. A. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6876 (1975); *Idem, ibid.*, **98**, 6578 (1976)
- 66a) 文献 4, 5 章
- b) 小方芳郎, 木村 真, 有合化, **37**, 581 (1979)
- 67) S. Krishnan, D. G. Kuhn, G. A. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8121 (1977)
- 68) B. Zwanenberg, J. ter Wiel, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 935; R. Curci, F. DiFuria, *ibid.*, **1974**, 4085
- 69) A. Jakubowski, F. Guziec, M. Tishler, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 2399
- 70) たとえば a) N. N. Girotra, Z. S. Zelawski, N. L. Wendler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1976**, 566
- b) P. A. Grieco, M. Nishizawa, T. Oguri, S. D. Burke, N. Marinovic, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5773 (1977)
- c) W. C. Still, *ibid.*, **101**, 2493 (1979)
- 71a) E. Lee-Ruff, *Chem. Soc. Rev.*, **16**, 195 (1977)
- b) M. Matsuo, S. Matsumoto, Y. Iitaka, A. Hanaki, T. Ozawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1979**, 105
- c) I. Saito, T. Otsuki, T. Matsuura, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 1693
- 72) M. F. Salomon, R. G. Salomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4290 (1979)
- 73a) T. Tsuchiya, H. Arai, H. Igeta, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 2747
- b) M. Nakagawa, T. Kaneko, K. Yoshikawa, T. Hino, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 624 (1974)
- 74) M. Parrilli, G. Barone, M. Adinolfi, L. Mangoni, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 207
- 75a) J. T. Groves, T. E. Nemo, R. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1032 (1979)
- b) J. T. Groves, W. J. Kruper, Jr., *ibid.*, **101**, 7613 (1979)
- c) I. Tabushi, N. Koga, *ibid.*, **101**, 6456 (1979)
- 76) H. Mimoun, I. S. de Roch, L. Sajus, *Tetrahedron*, **26**, 37 (1970); K. B. Sharpless, J. M. Townsend, D. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 295 (1972)
- 77) G. A. Olah, J. Welch, *J. Org. Chem.*, **43**, 2830 (1978)
- 78) Y. Ogata, K. Tomizawa, T. Ikeda, *J. Org. Chem.*, **44**, 2362 (1979)
- 79) K. R. Darnall, J. N. Pitts, Jr., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1970**, 1305
- 80) S. Torii, K. Uneyama, M. Ono, H. Tazawa, S. Matsunami, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 4661
- 81) G. Berti, in "Topics in Stereochemistry" Vol 2, p 93, Wiley, 1973
- 82a) R. L. Augustine, D. J. Trecker, Ed., "Oxidation", Vol 2, Chap 3, Marcel Dekker, 1971
- b) K. B. Sharpless, *Aldrichimica Acta*, **12**, 63 (1979)
- 83a) K. B. Sharpless, R. C. Michaelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6136 (1973)
- b) S. Tanaka, H. Yamamoto, H. Nozaki, K. B. Sharpless, R. C. Michaelson, J. D. Cutting, *ibid.*, **96**, 5254 (1974)
- 84a) A. O. Chong, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, **42**, 1587 (1977)
- b) R. B. Dehnell, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc. Perkin 1*, **1979**, 953
- 85) R. Breslow, L. M. Maresca, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 623; **1978**, 887
- 86a) T. Itoh, K. Kaneda, S. Teranishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1976**, 421; T. Itoh, K. Jitsukawa, K. Kaneda, S. Teranishi, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 3157; *Idem, J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 159 (1979)
- b) P. Chautemps, J. -L. Pierre, *Tetrahedron*, **32**, 549 (1976)
- c) E. D. Mihelich, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 4729
- d) B. E. Rossiter, T. R. Verhoeven, K. B. Sharpless, *ibid.*, **1979**, 4733
- 87) B. A. Chiasson, G. A. Berchtold, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2898 (1974); S. A. Cerefice, E. K. Fields, *J. Org. Chem.*, **41**, 355 (1976); J. -E. Bäckvall, K. Oshima, R. E. Palermo, K. B. Sharpless, *ibid.*, **44**, 1953 (1979)
- 88a) P. Chamberlain, M. L. Roberts, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc. (B)*, **1970**, 1374
- b) S. G. Davies, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc. Perkin 1*, **1977**, 572
- c) T. Mah, H. M. Sirat, E. J. Thomas, *ibid.*, **1979**, 2255
- 89) R. K. Boeckman, Jr., E. W. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 987 (1979)
- 90a) T. Nakata, G. Schmid, B. Vranesic, M. Okigawa, T. S. -Palmer, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2933 (1978)
- b) T. Fukuyama, C. -L. J. Wang, Y. Kishi, *ibid.*, **101**, 260 (1979)
- 91) M. R. Johnson, Y. Kishi, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 4347
- 92) B. M. Trost, T. N. Salzmänn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1975**, 571
- 93) たとえば A. I. Meyers, C. C. Shaw, D. Horne, L. M. Trefonas, R. J. Majeste, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 1745; H. Koike, T. Tokoroyama, *ibid.*, **1978**, 4531; D. M. Frieze, G. A. Berchtold, J. F. Blount, *ibid.*, **1978**, 4607
- 94a) J. D. Morrison, H. S. Mosher, "Asymmetric Organic Reactions", p 336-344, American Chem-

- ical Society, 1971
- b) J. W. ApSimon, R. P. Seguin, *Tetrahedron*, **35**, 2797 (1979)
- 95 a) J. Bjørgrø, D. R. Boyd, R. M. Campbell, N. -J. Thompson, W. B. Jennings, *J. Chem. Soc. Perkin 2*, **1976**, 606
- b) W. H. Pirkle, P. L. Rinaldi, *J. Org. Chem.*, **42**, 2080 (1977) および引用文献
- 96 a) R. Helder, J. C. Hummelen, R. W. D. M. Laane, J. S. Wiering, H. Wynberg, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 1831
- b) J. C. Hummelen, H. Wynberg, *ibid.*, **1978**, 1089
- c) H. Wynberg, B. Greijdanus, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1978**, 427
- d) J. M. Domagala, R. D. Bach, *J. Org. Chem.*, **44**, 3168 (1979)
- e) H. Wynberg, B. Marsman, *ibid.*, **45**, 158 (1980)
- 97) K. Nanjo, K. Suzuki, M. Sekiya, *Chem. Lett.*, **1978**, 1143
- 98) S. Yamada, T. Mashiko, S. Terashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1988 (1977)
- 99) R. C. Michaelson, R. E. Palermo, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1990 (1977)
- 100) C. Döbler, E. Hoft, *Z. Chem.*, **18**, 218 (1978)
- 101) H. B. Kagan, H. Mimoun, C. Mark, V. Schurig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 485 (1979)
- 102) K. Tani, M. Hanafusa, S. Otsuka, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 3017
- 103) H. -S. Ryang, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2129 (1980)
- 104) K. Takai, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 1657; 大嵐幸一郎, 野崎 一, 有機化, **38**, 460 (1980)

書 評

白金族元素

(環境汚染物質の生体への影響 11)

National Research Council 編

和田 攻・松井 寿夫・小野 哲・山本 昭子 訳

発行 東京化学同人; 215 ページ; 3,400 円

米国研究協議会(National Research Council)は1970年以来特定の汚染物質の医学、生物および環境への影響に関する報告書を作成している。本書はそのシリーズ11の白金族元素を取り扱ったものである。周期律表第VIII族に属する白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウムおよびオスミニウムの6つの元素は白金族元素と呼ばれ、化学工業での触媒、医用材料、電機産業でのリレー部や電極材料として古くより広く用いられている。また、最近では自動車の排気ガス中の汚染物質を低減する触媒として広く使用されており、排気系からこれら金属化合物が大気中に直接排出される可能性についての

懸念が出されている。一方、ある種の白金族化合物は抗腫瘍剤として有効であることが見出されており、将来の重要な用途となるかもしれぬ。本書ではこれら白金族元素に関する資源および産出、用途、物理的および化学的性質、分析と測定、毒性学および薬理学、白金化合物によるアレルギー、環境汚染などの諸問題につき概説している。本書は上述のように大変に幅広い分野に渡る諸問題を取り扱っているため、全体の現況を把握するには最適であるが、詳細は493もある引用文献を参照されると良いだろう。白金族元素を扱っている人が一読されることをお勧めする。

(干鯛 真信)