光化学反応による中・大員環化合物の合成

丸 山 和 博*・久 保 恭 男**

Syntheses of Medium- and Macro-Cyclic Compounds by Photochemical Reactions.

Kazuhiro MARUYAMA* and Yasuo KUBO**

Photochemical reactions related on the synthesis of medium- and macrocyclic compounds are reviewed. This article is constructed by the following chapters: (i) photochemistry of *p*-benzophenone carboxylic esters, (ii) photo-cycloaddition of intramolecular two identical chromophores, (iii) photo-cyclization of intramolecular electron donor-acceptor pairs, (iv) α -cleavage reaction of carbonyl compounds, (v) electrocyclic reactions, and (vi) others.

1. はじめに

有機光化学反応を利用して中・大員環化合物を合成する反応例が近年数多く報告されるようになってきた。しかしながら特定の中・大員環ターゲット化合物の合成に光化学反応を意識的に用いた例は極まれてまれである。それは中・大員環化合物の合成を意識的に取り上げた有機光化学の研究が少ないためでもあり、あるいはまた光化学反応を用いる中・大員環化合物の合成が有機合成化学者になじみが少ないためかもしれない。そこで、光化学反応により中・大員環化合物が生成する例を紹介し、合成化学への応用の可能性をさぐってみたい。

光化学反応では励起状態の分子に寿命があり、その短い寿命の間に反応する部位が衝突しなくてはならない点とか、励起状態の分子は反応性が高く反応はラジカル的となり、選択性も悪く副反応を伴うのではないかなど、中・大員環化合物の合成に対して光化学反応に特有の制約があると一般的に考えられている面がある。しかし、これらの制約は必ずしも一般的なものではなく反応の種類・化合物の構造などによって光化学反応は多様であり、系の選び方により中・大員環化合物が容易に生成することがある。さらに電子供与体-電子受容体対の光化学反応では基底状態・励起状態での相互作用により中・大員環化合物の生成が特に有利になる場合があり、この場合

には光化学反応の特性がうまく利用できることになる。

2. *p*-ベンゾフェノンカルボン酸エステル類の光化学反応による中・大員環化合物の合成

$n\pi^*$ 励起状態のカルボニル化合物が分子内アルキル鎖から水素を引き抜くことはよく知られている¹⁾。アルキルフェニルケトン類のようにカルボニル基と自由回転のできるアルキル基からなる場合、一般に γ 位(5員環遷移状態を経る)および δ 位(6員環遷移状態を経る)からの分子内光水素引き抜き反応が見られる¹⁾。これはアルキル基の自由回転に伴って γ 位、 δ 位の水素が励起されたカルボニル基の酸素原子に出合う確率が高いからである。この結果、生成物は4,5員環構造を持つ。このように5員環もしくは6員環遷移状態を経る反応が光化学反応では最も一般的であるが、それによって大きな環構造をつくることはできない。

しかし、自由回転のできるアルキル基とカルボニル基の間に rigid な原子団を組み込めば5,6員環遷移状態の要請を覆すことができる。Breslowらはこのような考えに基づき長鎖アルコールの*p*-ベンゾフェノンカルボン酸エステル類1の光化学反応を検討した²⁾。1の 10^{-3} M溶液を光照射すると分子内遠隔水素引き抜き反応の結果三級アルコール2が得られる。この反応ではまず三重項 $n\pi^*$ 励起されたカルボニル基がアルキル鎖から水素を引

* 京都大学理学部化学教室 ()

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

**島根大学理学部化学教室 ()

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

Fig. 1

き抜きピラジカル3を生じ、さらに近傍に保持された二つのラジカル中心が再結合して2に至ると考えられている。Breslowらはアルキル基のどの炭素につく水素が引き抜かれているのかを化学的に決定した。結果は図2に示されている。図よりC-9以下の炭素につく水素の引き抜きは非常に少なく2がかなり大きな環構造を持つことがわかる。C-10以上の炭素につく水素の引き抜き反応はあまり選択的に起こらない。Winnikらは1のアルキル鎖の長さを変化させそれぞれ室温でのリン光の寿命を測定している³⁾。この場合にも炭素数が増えるとき分子内アルキル鎖によるリン光の消光が顕著になり、カルボニル基に出会う確率が高くなることが明らかとなる。さらに分子内および分子間リン光消光速度の比を理論的な計算値と比較し、1のアルキル鎖は無秩序に配向し自

由回転していると結論されている。

Breslowらは固定されたステロイド骨格を持つ4の光化学反応を検討した⁴⁾。ステロイド骨格は3 α -コレスタンール系を用いている。4aの光照射では16%原料が回収され、主生成物として5aが55%、副生成物として大員環化合物6aが17%、7aが4%得られている。4bの光照射では5b(35%)とともに大員環化合物6b(45%)、7b(19%)が得られている。4aの15 α 水素を重水素化すると、生成物5aのRの位置に83%の重水素が取り込まれることから14位の水素が最初に引き抜かれ、ピラジカル8aを中間に生成していることが明らかにされた。またピラジカル8からは15位の水素が移動してオレフィン5が得られるのに対して、ピラジカル9, 10からは再結合反応のみが見られ6, 7を与えることは興味深い。以上のようにステロイド環からの水素引き抜き反応は7, 12, 14位に選択的に起こることがわかる。ここで注目すべきことは、5aの2つのエピマー比は55/45(ベンゼン中の光化学反応)であり、ステロイド環の不斉の影響をわずかながら残している。さらに6aと7aも一つのジアステレオマーの存在しか認められない。これに対し、4aに比べてよりflexibleである4bからは6b, 7bともに二つのジアステレオマーの混合物として得られる。これらの事実は4aにおいてベンゾフェノン骨格とステロイド骨格が密接に重なり合った状態で水素引き抜き反応が起こることを反映しているものと

Fig. 2 Product distribution from photolysis of 0.001 M solution of 1a in CCl₄ (•), 1b in CCl₄ (□), 1b in acetic acid (○), and 1c in CCl₄ (△).

Fig. 3

考えられる。

Winnik らはアルキル基の末端に二重結合を持った *p*-ベンゾフェノンカルボン酸エステル 11 の光化学反応を検討している⁵⁾。9 個のメチレン鎖を持つ化合物 11d は

光照射により高収率で大員環構造を持つ分子内オキセタン 12 を生成する。さらにさまざまなメチレン鎖を持つ化合物 11a~d についてリン光寿命を測定しているが⁶⁾、1 の場合に得られた結果とよく対応してメチレン鎖を 9 個持つ化合物のみ顕著な分子内消光が見られる。

3. 2 個の等価な発色団の光環化付加反応による中・大員環化合物の合成

flexible な長鎖で結ばれた二つの等価な発色団を持つ

系は分子内光環化付加反応により中・大員環化合物を生成することができる。この種の反応系では excimer や基底状態における二つの発色団の間の相互作用が反応に大きな影響をおよぼすことが知られている。化合物別にいくつかの反応例を紹介したい。なおこの章の内容に関連して De Schryver らの総説があり⁷⁾、そちらも併せて参考にしていただきたい。

3.1. ビスマレイミド類の反応 *N,N'*-アルキレンジマレイミド類 13 は $n=3\sim 8$ のとき分子内光環化付加反応を行う⁸⁾。分子内環化反応はメチレン鎖の長さが 8 以上になると急速に不利になる。*N*-ブチルマレイミド 15 の光二量化反応は励起三重項状態から量子収率 0.06 で起こるのに対し 13 の分子内環化反応は比較的大きな

量子収率で起こり、速度論的解析の結果から励起一重項状態→excimer を経てこの反応は進行することが明らかにされている。すなわち、分子内および分子間環化付加反応は異なった機構により進行している。マレイミド類の励起一重項状態の寿命は短く n の数が大きくなるにつれ寿命内に末端のマレイミド基同士が出合う確率が小さくなり $n=8$ で分子内反応の限界を迎えるものと思われる。

3.2. ビスマリン類の反応 7,7'-ポリメチレンジオキシマリン 17 を光照射すると分子内環化付加反応により head-to-head 生成物 18 と head-to-tail 生

成物 19 が得られる⁹⁾。17 と 7-メトキシクマリンとの吸収スペクトルの比較から 17 では長波長側に新しい吸収帯の存在が認められる。また照射光の波長を変化させたり、消光剤を加えるとそれにつれて生成物 18 と 19 の生成比が変化する。このようなことから、17 の分子内光環化付加反応には基底状態におけるクマリン環同士の相互作用が強く影響していると考えられている。

3.3. ビスチミン類の反応 1,1'-ポリメチレンビスチミン 20 は光照射により *cis-syn* 構造を持った分子

内環化付加体 21 を生成する¹⁰⁾。反応の相対速度は 20b > 20c > 20a > 20d となり、n=3 のとき最も効率よく進行する。この反応性の順序は 20 の各吸収スペクトルにおける最も長波長側の吸収に見られる淡色効果の大きさの順序と一致する。淡色効果は分子の遷移モーメントが並行に配列したときに現われることが知られており、20 の反応性が基底状態における二つのチミン基の配列の程度に関連することを示している。同様の相関が 3,3', 1,5', 1,3' 位で結合したポリメチレンビスチミンの場合にも見られる¹¹⁾。

3.4. ビス桂皮酸エステル類の反応 22 の構造を持つビス桂皮酸エステル類を光照射すると分子内環化付加反応によって 23 を生成する¹²⁾。23a, b, c はそれぞれ

18, 32, 36 員環化合物であるがいずれも好収率で得られている。生成物 23 は (式 6) に示した立体構造を持つ。22 におけるシスに置換したシクロブタン環の存在が 2 つの末端基を互いに近づける役目を果たしていると考えられており、22a の異性体である 24 では分子内光環化付加反応を全く行わない。

3.5. その他 3.1. ~ 3.4. の反応以外にジアントラセン類¹³⁾、ビスピロン¹⁴⁾の光環化付加反応が知られている。

4. 電子供与体-電子受容体ペアの光化学反応による中・大員環化合物の合成

分子内に電子供与部分と電子受容部分を持つ化合物は基底状態において分子内電荷移動錯体を形成する可能性があり、励起状態において分子内 exciplex または励起電荷移動錯体を形成する可能性がある。これらの錯体は電子供与部分・電子受容部分が近づいた構造を持ち、ここからの反応を中・大員環化合物の合成に利用することができる。

4.1. フタルイミド類の反応 金岡らはフタルイミド類の光水素引き抜き反応を広範に研究している¹⁵⁾。N-アルキルフタルイミド 25 の分子内水素引き抜き反応は

Fig. 4

さまざまな生成物 26 ~ 29 を与えるが水素の引き抜かれる位置は γ および δ 位であり、他の位置からの水素引き抜き反応は見られない¹⁶⁾。しかし、電子供与基をアルキル側鎖に導入するとその電子供与基の近くの水素が引き抜かれ、中・大員環生成物を得ることができる。たとえば硫黄原子を側鎖に導入したフタルイミド 33 を光照射すると硫黄原子の隣の水素が引き抜かれて 34, 35 を

好収率で生成する¹⁷⁾。この反応は電子または電荷の移動が先に起こりまず **36** を生成し、硫黄原子の α 位からプロトンが移動しビラジカル **37**, **38** になり環化すると考えられている。側鎖に窒素原子を持つフタルイミド **39**

Fig. 5

でも遠隔水素引き抜き反応が観測され環化生成物 **40** が生成する¹⁸⁾。この他、メトキシ基などを持つベンゼン環をアルキル鎖の末端に導入した場合にもわずかながら遠隔水素引き抜き反応が観測される¹⁹⁾。フタルイミド基をコハク酸イミド基に替えるともはや遠隔水素引き抜き反応は見られず電子受容部分のフタルイミド基が重要な役割を担っていることがわかる²⁰⁾。

著者らはイミド化合物とオレフィンの光化学反応の研究を進めてきたが、その中でフタルイミド類とオレフィンとをアルコール中光照射すると溶媒のアルコールを組み込む付加反応が起こることを見出した²¹⁾。そこで、フタルイミド基を電子受容部分、二重結合を電子供与部

Fig. 6

分とする系で中・大員環生成の可能性を検討した。*N*-アルケニルフタルイミド **41** をメタノール中光照射すると予想された環化生成物 **42** を好収率で得た²²⁾。同様に α -スチリル基を持つ **43** や 2-メチル-1-プロペニル基を持つ **45** の光照射より、メタノールを組み込んだ環化生成物 **44**, **46** を得た。後者の反応では少量ながら遠隔水素引き抜き生成物 **47** も得られた。これらの *N*-アルケニルフタルイミドの光化学反応は最初に二重結合からフタルイミド基への電子(電荷)移動が起こり (**48** $\rightarrow$ **49**), メタノールが *anti*-Markownikoff 付加し (**49** $\rightarrow$ **50**), さらに環化 (**50** $\rightarrow$ **51**), プロトン化 (**51** $\rightarrow$ **52**) を経て進行するものと考えている。

4.2. クロル酢酸アミド類の反応 米光らはクロル酢酸アミドを分子内アルキル側鎖に持つ電子豊富な芳香環化合物の光化学反応を広範に研究している。インドール環などへの環化反応も報告されているが^{23, 24)}, 一つのベンゼン環からなる化合物の反応のみを紹介したい。反応は多様であり代表例を図示した。*m*-位に水酸基を持つ **53** を極性溶媒中光照射すると環化生成物 **54** が得られる²⁵⁾。*p*-位に水酸基を持つ **55** では **56** と共に二量体 **57** が生成する²⁶⁾。**57** の生成は途中に **58** を経由することが確かめられている²⁶⁾。*p*-位にメトキシ基を持つ **60** の光

Fig. 7

Fig. 8

Fig. 9

Fig. 10

Fig. 11

化学反応では環の組み替えを経てアズレン骨格を持つ **61** が生成する²⁷⁾。*m*-位にメトキシ基を持つ **66** の光照射により **67** ~ **70** の生成物が得られる²⁸⁾。ここで **67**, **68** は極性溶媒中で収率が増加し, **69**, **70** の収率は減少する。極性条件下では分子内 exciplex から電子移動反応が起こりやすく, 塩素アニオンの脱離により生成する **71** の環化反応により **67**, **68** が生成する経路が有利になる。一方, 分子内 exciplex からエネルギー移動を経て塩素ラジカルが脱離し **72** となり, さらに Cage 内の塩素ラジカルによる水素引き抜き反応によりビラジカル **73** が生成する経路は非極性溶媒中で重要となる。**69**, **70** はそれぞれ **73**, **72** より生成すると考えられている。さらにこれらの反応機構は溶媒の粘度効果からも支持されている。ベンゼン環とクロル酢酸アミド基がもう少し隔たった構造を持つ **74** の光照射からも **75** を経て生成したと考えられる **76** ~ **79** が得られている²⁹⁾。その他, さまざまな *N*-クロルアセチルポリメトキシフェニルアミン類の光環化反応が報告されている³⁰⁾。ベンゼン環にジメチルアミノ基を持つ **80** は塩基性条件下での光照射により **81**, **82** を, 酸性条件下での光照射では **82** のみを生成する³¹⁾。**81** は電荷移動錯体の光励起による生成物, **82** は分子内 exciplex を経る生成物であると考えられている。

4.3. フェニルアルキルアミン類の反応 Bryce-Smith らはフェニルアルキルアミン **83** をメタノール中光照射するとベンゼン環の *m* 位に環化した **84** を生成すると報告している³²⁾。**83** は exciplex によると見られる新しい発光を示すが, 吸収スペクトルから基底状態での相互作用は認められない。この反応は分子内 exciplex を経由すると考えられている。

5. カルボニル化合物の α -開裂反応による中・大員環化合物の合成

カルボニル化合物の光化学反応においてしばしば α -開裂反応を経た環拡大反応が見られる。この反応で光はカルボニル基の α -開裂を引き起こし、生成したビラジカルはラジカルの異性化→再結合もしくは異なる位置での再結合により生成物を与える。 α -開裂で生じたビラジカルの両末端は本来結合していたものであるから、その生成時はごく近傍に位置している。さらに再結合が起きるまでの間もその位置関係は比較的保たれると考えられる。おそらくこのような要因により α -開裂反応は中・大員環化合物の合成にとって有利な光化学反応となりうるであろう。

Fischer は *N*-フェニルラクタム **85** の光照射により環拡大したケトン **86** を高収率で得ている³³⁾。**89** の光照射により **90** が得られている³⁴⁾。**85** のラクタムの二つの

o-位にメチル基を導入した **91** では *p*-位への異性化が起こりパラシクロファン **92** を生成する³⁵⁾。

α -置換シクロアルカノン類も光照射により α -開裂反応を起こすことが知られている。Carlson らはこの反応を利用してさまざまな環拡大反応を検討している。その一つはシクロプロパン環のラジカル開裂反応を利用するものである³⁶⁾。**93** は光照射により α -開裂反応を起こしビラジカル **94** を生成する。さらにラジカルの異性化→再結合により環拡大した9員環および12員環ケトン **95**, **97** を生成する³⁷⁾。さらにエポキシ環も同様に開裂して環拡大反応を行う (式16)³⁸⁾。その他、二重結合³⁹⁾、三重結合 (式17)⁴⁰⁾、シアノ基 (図13)⁴¹⁾、カルボニル基 (式18)⁴²⁾などをカルボニル基の α 位に導入して環

Fig. 12

Fig. 13

拡大反応が成功する。

4,5員環カルボニル化合物の α -開裂反応ではオキサカルベンを経由する環拡大反応が一般的に見られる。6員環化合物でもオキサカルベンを経由する環拡大反応が報告されている (図14⁴³⁾, 図15⁴⁴⁾)。

Fig. 14

Fig. 15

6 光環状電子反応 (photo-electrocyclic reaction) による中・大員環化合物の合成

環状電子反応により炭素-炭素結合を切断し、中・大員環化合物を合成することができる。この反応では光励起により新しい炭素-炭素結合の生成はなく結合電子の組み換えだけが起り、生成した環構造は元来化合物に備わっているものである。

天然物の合成に利用された例として santonin 120 から dihydrocostunolide 123 の合成がある⁴⁵⁾。120 から

二段階で 121 に導き、光化学反応による環拡大反応を用いて 122 を生成し、還元により 123 としている。このような 1,3-シクロヘキサジエン系から 1,3,5-ヘキサトリエン系への光異性化反応には多くの研究がある⁴⁶⁾。124 の光照射によっても環拡大した生成物 125 がそれぞれ得られている⁴⁷⁾。他の二重結合と共役した 126 も光

照射によりメタクロファン 127 に異性化する⁴⁸⁾。さらに 128 の光照射により [12] アヌレン 129 が生成する⁴⁹⁾。

シクロブテン系からブタジエン系への光異性化反応でも環拡大が見られる。ベンゾシクロブテノール類 130 は光照射により disrotatory な開環を起こし 131 を経てベンゾシクロアルケノン類 132 を生成する⁵⁰⁾。133 の光照射により 134 が生成する⁵¹⁾。

シクロブタン環の光による逆環化付加反応によりシス-シクロブテン 135 はシス-二重結合を持った 12 員環化合物 136 を生成し、トランス-シクロブテン 138 はトランス-二重結合を持った 12 員環化合物 139 を生成する⁵²⁾。同様に 140 の光照射により [16] アヌレン 141 が生成する⁵³⁾。

7. 他の方法による中・大員環化合物の合成

過酸化物 142 の光分解反応によりシクロデカン 148, 12 員環ラクトン 14 が生成する⁵⁴⁾。ここで 145 $\rightarrow$ 146, 146 $\rightarrow$ 147, 147 $\rightarrow$ 148 の各過程において 10~14 員環ビラジカルの再結合が起こる。この反応ではビラジカルによる CIDNP が観測され、反応機構・ビラジカルの動的挙動に関して情報が得られている。

光増感酸素酸化反応により中・大員環化合物が生成する例も知られている。図 17⁵⁵⁾、図 18⁵⁶⁾ に 2 例を示した。

8. おわりに

光化学反応を利用した中・大員環化合物の生成反応をまとめてみたが、分子内に適当な発色団をもつ化合物をデザインし、反応条件を適宜選択すれば、意外に手際よく目的とする分子の合成ができる場合があることがご理解いただけたと思う。今後、この分野の知識は実に飛躍的に深められていくと考えられるが、光化学反応の“意外性”と簡便さが合致して有機合成化学の新しい分野

が開拓されていくことが期待される。

(昭和 54 年 9 月 17 日受理)

文 献

- 1) P. J. Wagner, *Acc. Chem. Res.*, **4**, 168 (1971)
- 2) R. Breslow, M. A. Winnik, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3083 (1969); R. Breslow, J. Rothbard, F. Herman, M. L. Rodriguez, *ibid.*, **100**, 1213 (1978)
- 3) M. A. Winnik, C. K. Lee, S. N. Basu, D. S. Saunders, *ibid.*, **96**, 6182 (1974); M. A. Winnik, S. N. Basu, C. K. Lee, D. S. Saunders, *ibid.*, **98**, 2928 (1976); M. A. Winnik, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 173 (1977)
- 4) R. Breslow, S. Baldwin, T. Flechtner, P. Kalicky, S. Liu, W. Washburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3251 (1973); R. L. Wife, D. Prezant, R. Breslow, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 517
- 5) D. Bichan, M. A. Winnik, *ibid.*, **1974**, 3857
- 6) M. A. Winnik, C. K. Hsiao, *Chem. Phys. Lett.*, **33**, 518 (1975)
- 7) F. C. De Schryver, N. Boens, J. Put, *Adv. Photochem.*, **10**, 359 (1977)
- 8) J. Put, F. C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 137 (1973)
- 9) F. C. De Schryver, J. Put, L. Leenders, H. Loos, *ibid.*, **96**, 6994 (1974); L. H. Leenders, E. Schouteden, F. C. De Schryver, *J. Org. Chem.*, **38**, 957 (1973)
- 10) N. J. Leonard, K. Golankiewicz, R. S. McCredie, S. M. Johnson, I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5855 (1969); N. J. Leonard, R. S. McCredie, M. W. Logue, R. L. Cundall, *ibid.*, **95**, 2320 (1973)
- 11) N. J. Leonard, R. L. Cundall, *ibid.*, **96**, 5904 (1974)
- 12) J. A. Ors, R. Srinivasan, *ibid.*, **100**, 315 (1978); J. A. Ors, R. Srinivasan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 400
- 13) F. C. De Schryver, M. De Brackeleire, S. Toppet, M. Van Schoor, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 1253
- 14) M. Van Meerbeck, S. Toppet, F. C. De Schryver, *ibid.*, 2247 (1972)
- 15) Y. Kanaoka, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 407 (1978); 有化, **33**, 949 (1975)
- 16) Y. Kanaoka, Y. Migita, K. Koyama, Y. Sato, H. Nakai, T. Mizoguchi, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 1193
- 17) Y. Sato, H. Nakai, T. Mizoguchi, Y. Hatanaka, Y. Kanaoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2349 (1976); Y. Sato, H. Nakai, T. Mizoguchi, Y. Kanaoka, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 1889; Y. Sato, H. Nakai, H. Ogiwara, T. Mizoguchi, Y. Migita, Y. Kanaoka, *ibid.*, 4565 (1973)

- 18) M. Machida, H. Takeuchi, Y. Kanaoka, *Heterocycles*, **7**, 273 (1977)
- 19) Y. Kanaoka, Y. Migita, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 3693
- 20) H. Nakai, Y. Sato, T. Mizoguchi, M. Yamazaki, Y. Kanaoka, *Heterocycles*, **8**, 345 (1977)
- 21) K. Maruyama, Y. Kubo, M. Machida, K. Oda, Y. Kanaoka, K. Fukuyama, *J. Org. Chem.*, **43**, 2303 (1978); K. Maruyama, Y. Kubo, *Chem. Lett.*, **1978**, 851
- 22) K. Maruyama, Y. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7772 (1978)
- 23) O. Yonemitsu, P. Cerutti, B. Witkop, *ibid.*, **88**, 3941 (1966); S. Naruto, O. Yonemitsu, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 3399
- 24) C. M. Foltz, *J. Org. Chem.*, **36**, 24 (1971)
- 25) O. Yonemitsu, T. Tokuyama, M. Chaykovsky, B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 776 (1968); S. Naruto, O. Yonemitsu, N. Kanaoka, K. Kimura, *ibid.*, **93**, 4053 (1971)
- 26) T. Iwakuma, H. Nakai, O. Yonemitsu, D. S. Jones, I. L. Karle, B. Witkop, *ibid.*, **94**, 5136 (1972); T. Iwakuma, O. Yonemitsu, N. Kanamaru, K. Kimura, B. Witkop, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **12**, 72 (1973); T. Iwakuma, H. Nakai, O. Yonemitsu, B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2564 (1974); T. Iwakuma, K. Hirao, O. Yonemitsu, *ibid.*, **96**, 2570 (1974)
- 27) O. Yonemitsu, B. Witkop, I. L. Karle, *ibid.*, **89**, 1039 (1967); O. Yonemitsu, T. Tokuyama, M. Chaykovsky, B. Witkop, *ibid.*, **90**, 776 (1968)
- 28) Y. Okuno, K. Hemmi, O. Yonemitsu, *Chem. Pharm. Bull.*, **20**, 1164 (1972); O. Yonemitsu, H. Nakai, Y. Okuno, S. Naruto, K. Hemmi, B. Witkop, *Photochem. Photobiol.*, **15**, 509 (1972); Y. Okuno, O. Yonemitsu, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 1169; Y. Okuno, O. Yonemitsu, *Chem. Pharm. Bull.*, **23**, 1039 (1975)
- 29) T. Hamada, M. Ohmori, O. Yonemitsu, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 1519
- 30) O. Yonemitsu, Y. Okuno, Y. Kanaoka, B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5686 (1970); O. Yonemitsu, H. Nakai, Y. Kanaoka, I. L. Karle, B. Witkop, *ibid.*, **92**, 5691 (1970); Y. Okuno, M. Kawamori, O. Yonemitsu, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 3009; Y. Okuno, M. Kawamori, K. Hirao, O. Yonemitsu, *Chem. Pharm. Bull.*, **23**, 2584 (1975); T. Harada, Y. Okuno, M. Ohmori, T. Nishi, O. Yonemitsu, *Heterocycles*, **8**, 251 (1977)
- 31) N. Numao, O. Yonemitsu, *Heterocycles*, **4**, 1095 (1976); N. Numao, T. Hamada, O. Yonemitsu, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 1661; N. Numao, T. Hamada, O. Yonemitsu, *Tetrahedron*, **34**, 1889 (1978)
- 32) D. Bryce-Smith, A. Gilbert, G. Klunkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 330
- 33) M. Fischer, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 4295; M. Fischer, *Chem. Ber.*, **102**, 342 (1969)
- 34) R. P. Gandhi, M. Singh, Y. P. Sachdeva, S. M. Mukherji, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 661
- 35) M. Fischer, *ibid.*, **1969**, 2281
- 36) R. G. Carlson, E. L. Biersmith, *ibid.*, **1969**, 1049
- 37) R. G. Carlson, W. S. Mardis, *J. Org. Chem.*, **40**, 817 (1975)
- 38) R. G. Carlson, J. H.-A. Huber, D. E. Henton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 223
- 39) R. G. Carlson, J. H. Bateman, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 4151; R. G. Carlson, R. L. Coffin, W. W. Cox, R. S. Givens, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 501; R. G. Carlson, A. V. Prabhu, *J. Org. Chem.*, **39**, 1753 (1974)
- 40) R. G. Carlson, D. H. Henton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1969**, 674
- 41) G. K. Chip, T. R. Lynch, *ibid.*, **1973**, 641
- 42) H. J. Wuthrich, A. Siewinski, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta.*, **56**, 239 (1973)
- 43) P. M. Collins, N. N. Oparaeche, B. R. Whitton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 292
- 44) A. G. Brook, H. W. Kucera, P. Pearce, *Can. J. Chem.*, **49**, 1618 (1971); A. G. Brook, R. Pearce, J. B. Pierce, *ibid.*, **49**, 1622 (1971)
- 45) E. J. Corey, A. G. Hortmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 4033 (1963)
- 46) W. G. Dauben, R. G. Williams, R. D. McKelvey, *ibid.*, **95**, 3932 (1973)
- 47) J. M. Ben-Bassat, D. Ginsburg, *Tetrahedron*, **30**, 483 (1974)
- 48) H. -R. Blattmann, D. Meuche, E. Heilbronner, R. J. Molyneux, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 130 (1965)
- 49) J. F. M. Oth, H. Rottele, G. Schroder, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 61
- 50) M.-L. Viriot-Villaume, C. Carre, P. Caubere, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1978**, 1395
- 51) G. Kaupp, M. Stark, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **16**, 552 (1977)
- 52) J. Saltiel, L.-S. N. Lim, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5404 (1969)
- 53) G. Schroder, J. F. M. Oth, *ibid.*, **88**, 4083 (1966)
- 54) P. Story, *Adv. Org. Chem.*, **8**, 67 (1972)
- 55) I. Saito, M. Imuta, T. Matsuura, *Chem. Lett.*, **1972**, 1197
- 56) W. Adam, J.-C. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1206 (1972)