フルオレン骨格の合成反応

鈴木 一夫*・三部 正大*

Construction of the Fluorene Skeleton.

Kazuo SUZUKI* and Masahiro MINABE*

Fluorene is one of interesting compounds in organic synthesis, owing to its active methylene group. In this paper, the articles dealing with the preparation of fluorenes by the ring closure of five-membered ring from biphenyl, diphenylmethane, and benzophenone derivatives, and by the ring degradation from phenanthrene, fluoranthene, and cyclopenta[def]phenanthrene were reviewed.

はじめに

フルオレン 1 は 9-位橋状活性メチレン基を有する安定な炭化水素であり、古くから、1 やその誘導体について広く研究されている¹⁻⁴⁾。最近の研究では、環境面において、自動車の排気ガスから 1 が検出され、残留性塩素化合物、DDT の光分解によりいくつかの 3,6-ジクロロフルオレン誘導体が確認されている。応用面でも、2,7-ビス(*N*-ジエチルアミノエチル)フルオレニルエーテル-9-オンが免疫増強作用による制がん効果のある物質として注目されている。また、ある種のフルオレニリデン誘導体やフルオレノン類は、感光材料として有用である。

1 の求電子置換反応はおもに 2-位または 2,7-位におこる。したがって、2,7-位以外の置換体を得るにはそれなりの工夫が必要である。そのひとつの方法として、置換ベンゼン、インデン、ビフェニル、ジフェニルメタン、ベンゾフェノン、フェナントレンキノンなどから、フルオレン誘導体を合成することができる。

ここでは、合成化学的に興味あるフルオレン骨格の生成反応を、これら原料別に分類して紹介する。

1. ベンゼン誘導体

ベンゼン誘導体からフルオレン骨格を形成する反応は数十例が報告されているが、その多くは、ビフェニル-2-カルボン酸やベンゾフェノンを中間に經由する方法である。したがって、反応は入手しやすい原料から one-pot

でおこなうことができるが、1 の誘導体を合成する目的としては、副反応もおこりやすく困難を伴なう。

ビフェニル-2-カルボン酸を經由する反応例としては、ジアゾニウム塩 2 を $\text{BF}_3 \cdot \text{AcOH}$ 錯体の存在下 *o*-キシレンの熱溶液に加えると、Friedel-Crafts 型分子内閉環をおこし、ジメチルフルオレノン類が得られる⁵⁾。3 を PPA と処理すると 4 が生成するが、この反応は中間体 (A), (B) を經由すると考えられる⁶⁾。また、Ullmann 反応⁷⁾や Grignard 試薬との反応⁸⁾でもフルオレノン類が得られる。興味ある反応として、5 をアルコール中 KCN と加熱するとケトアミン 6 が生成する⁹⁾。

ベンゾフェノンの誘導体を經由している反応例としては、シクロヘキセンから 7 の合成などがある^{10,11)}。酸無水物 8 を $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ などの存在下加熱すると 9 が得られるが^{12,13)}、はじめに無水物とロジウムとの錯塩ができ、次にベンジル基がフェニル基の 2-位を求電子的に攻撃

* 宇都宮大学工学部工業化学科 ()

* Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Utsunomiya University ()

し、つづいて 9 と水素化ロジウムに分解すると考えられる。スルホンアミド 10 から 11 の生成は、脱 SO_2 を伴う転位によりできる中間体のアミド基とニトロ基の分子内縮合でジアゾニウムヒドロキシドとなり、さらにこの Pschorr 反応によって説明できる¹⁴⁾。

シクロヘキセン¹⁵⁾やトルエン¹⁶⁾、無水フタル酸¹⁷⁾などの熱分解によりラジカルやカルベンを経由してフルオレン誘導体が生成する反応も多い。また、ジフェニルテトラゾール¹⁸⁾やオキサジアゾール 12¹⁹⁾ から好収率で 1 が単離されるが、1 の高い安定性を示す事実として興味深い。

2. インデン誘導体

インデン、インデノン類を親ジェン体とし、ブタジエン誘導体との Diels-Alder 反応によって *cis*-テトラヒドロフルオレン類を合成する反応は原料合成法として広く用いられている²⁰⁻²³⁾。逆にビニルインデンをジェン種に用いてアクリル酸と反応させる場合や²⁴⁾、アルキンとの反応によりフルオレン誘導体を得る例もある²⁵⁾。このとき、インダノンからビニルインデンを単離しないで、直接アクリル酸エステルと反応させてもよい²⁶⁾。

ニトリル 13 をアルコール中硫酸と処理するとエトキシシド 14 が得られ、 $\text{ZnCl}_2\text{-HCl}$ を用いて Hoesch 型反応をおこなうと 15 が生成するが²⁷⁾、この反応は 1-アルキルフルオレン類のすぐれた合成法のひとつである。また、16²⁸⁾ や 17²⁹⁾ の閉環でも 18, 19 が得られるなど、フェニルインデノ酢酸からベンゾフルオレノン類を合成する反応も多い³⁰⁾。Robinson-Mannich 反応を利用する反応では、2-インダノンから 2-(*N*-ピロリジル)インデンとし、これにメチルビニルケトンを用いて Michael 付加物 (1:1) とし、このケトエナミンをジオキサン中、酢酸-水- CH_3COONa で処理すると、1,2,3,4,4a,9a-ヘキサヒドロフルオレン-2-オンが生成するなど、多くの誘導体が合成されている^{31,32)}。ニンヒドリンから得た 20 にジアゾメタンを作用させ 21 とし、これをテトラリン中で加熱すると脱窒素を伴ない、シクロプロパン環を経て 22 に環拡大する³³⁾。

インダン, インダノン誘導体の閉環反応で立体化学的に興味ある反応として, *trans*体23を200°Cに加熱すると *disrotatory* に閉環し, ついで水素原子の1,5-シフトにより好収率で, *cis*体24を与える。しかし, 23に照射した場合には *conrotatory* の閉環により *trans*体25が得られる³⁴⁾。

3. ビフェニル誘導体

ビフェニル-2-カルボン酸26から簡易かつ好収率にフルオレン-2-オン27を得る反応は原料合成に広く用いられている³⁵⁾。この方法は原料のビフェニル類が容易に得られれば, きわめて合成的価値の高い反応である。ジフェン酸28の場合には, その反応条件により, 29と30が得られる。この脱炭酸を伴う閉環は無水物を經由して熱分解的に進み³⁶⁾, 後者の反応は4-置換フルオレンの合成法として利用されている³⁷⁾。また, カルボン酸のかわりにエステル³⁸⁾, 酸無水物³⁸⁾, アルデヒド³⁹⁾, 酸アミド⁴⁰⁾, ベンゾヒドラジド⁴¹⁾を用いてもよく, Chardonnensらの一連の反応がある⁴²⁾。

最近, この反応の改良例がいくつか報告されている。その一つは, 加熱による脱水, 脱炭酸反応において銅粉の存在下でおこなうと収率が向上する⁴³⁾。また, PPAの代りに融解した $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ を用いた方が好結果を与えるとされている⁴⁴⁾。さらに, PPAを用いる閉環は従来, 無溶媒や酢酸などの極性溶媒中で反応させていたが, キシレンやジクロロベンゼンなどの溶媒を用いる報告もある⁴⁵⁾。この方法は従来法に比べて少ないPPAの使用量(たとえば, $\text{reactant/PPA}=3\text{mmol/g}$)で短時間に反応が完結し, しかも後処理もきわめて容易であり, 推奨されるべき方法である。

31のように芳香環の一つが水素化されている場合も, 閉環反応により相当する32を与える⁴⁶⁾。このとき, *trans*体からも同様に, より安定な *cis*体⁴⁷⁾が得られる。33に AlCl_3 を加えると *cis*-7が, また逆に33を $\text{AlCl}_3\text{-CS}_2$ に加えると, *trans*体が生成する²²⁾。これは *trans*ケトンの共役酸が生成し, AlCl_3 が過剰に存在するとプロトンの引きぬきはおこらず, 不安定な *trans*体⁴⁸⁾が得られるが, 酸クロリドが過剰であるとエノール化をおこし, *cis*体に異性化すると説明できる。類似の反応もいくつか報告されており⁴⁹⁾, P_2O_5 を用いると, 脱炭酸や環の脱水素を伴う⁴⁹⁾。これらの反応は, ジペレリン環の形成によく用いられる⁵⁰⁻⁵²⁾。

34から35のように, 2'-メチルビフェニル-2-アミン類のジアゾ化, 閉環によりフルオレン誘導体を合成する方法は Mascarelli 法として知られており⁵³⁾, これにより多数のメチル-, エチルフルオレンが得られ⁵⁴⁾, 2-(1-シクロヘキセニル)ベンジルアミンにも適用されている⁵⁵⁾。

金属中間体を經由する合成反応も, 特にフッ素置換体などに多く用いられている。たとえば, ノナフルオロビフェニル-2-酢酸エチルを DMF 中 NaH と共に 80~90°C

に加熱するとオクタフルオロフルオレン-9-カルボン酸エチルが得られる(50%)⁶⁶⁾。また、36 から 9⁶⁷⁾, 37 から 38⁶⁸⁾, 39 から 40⁶⁹⁾, 41 から 1⁶⁰⁾ が生成する反応や、42 を液相中加圧して 43 とする反応⁶¹⁾ も同様な反応として説明できよう。

44 に有機過酸化物を作用させると 45 が得られる⁶²⁾。この反応はラジカル反応で説明され、メチル基の代りに重水素を置換しておいた場合の同位体効果は $K_H/K_D = 1.38$ である。そのほか、46 から 47⁶³⁾ や 48 から プタリエン 49 が生成する反応⁶⁴⁾ など知られている。50 の熱分解でもラジカルを経由して 1 を与える⁶⁵⁾。

4. ジフェニルメタン誘導体

ジフェニルメタン誘導体からフルオレン類を合成する反応も多数報告されている²⁾。たとえば、ベンジル酸を

ベンゼン中 $AlCl_3$ と共に加熱すると定量的にフルオレン-9-カルボン酸が得られる⁶⁶⁾。 $AlCl_3$ のかわりに PPA, H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl, $SOCl_2$, $FeCl_3$ などを用いても同様の反応が起こり⁶⁷⁾, α -オキシ酸エステルやエテンなども原料にできる。51 や 52 から 53⁶⁸⁾, 54⁶⁹⁾ のようにかなり収率良く、ジベレリン骨格合成法として利用されている(55→56)^{70,71)}。これらの反応は、57 から 58 のようにカルボニウムイオンの分子内転位で説明されている⁷²⁾。

59 は熱分解や光照射により 60 を与え⁷³⁾, また、DDT⁷⁴⁾ やヘキサフェニルエタン⁷⁵⁾ などに光照射すると、閉環してフルオレン誘導体になる。ビフェニルやジフェニルケテンの熱分解でも 1 が生成する。これらは同じ反応であり、カルベンからビラジカルを経由して 1 を生成する考え方⁷⁶⁾ と、生成したカルベンからトロピリデン、ついでビフェニル-O-カルベンを経る骨格の変換機構(61→1)が提案されているが^{77,78)}、現在後者が支持されている。

62 のアノード酸化により好収率で 63 が得られる⁷⁹⁾。そのほか、64 に BuLi を作用させると 65 が生成する⁸⁰⁾。

5. ベンゾフェノン誘導体

2-アミノベンゾフェノンから、いわゆる Pschorr 反応によるフルオレン誘導体の合成は、66 から 9 のように実用的な方法として広く用いられている^{43,81-86)}。この反応はフェニルカチオンを経由する熱分解的反応と、ラジカルを経由する反応とが競争的におこるものと思われ⁸⁷⁾, ジフェニルメタノールの誘導体でも同様の閉環をおこなうことができる⁸⁸⁾。

そのほか、67 はアルカリで脱ハロゲン化水素を受け 68 を与え⁸⁹⁾, カルボン酸 69 の脱炭酸による閉環も知られている^{90,91)}。70 のようなヒドロベンゾフェノン類は酸や光による閉環で 71 となり、ジベレリン中間体の合成に有用な反応である⁹²⁻⁹⁴⁾。

6. フェナントレンキノン誘導体

キノン **72** をアルカリで処理するとベンジル酸転位をおこし, **73** を与えることは古くから知られているが, この反応を *t*-BuOK-H₂O 系でおこなうと **73** のほか, 9-フルオレノールや **1** などが生成する⁹⁹⁾。アビエチン酸誘導体の閉環や⁹⁹⁾, **74** から **75** の合成などはジベレリンの合成に利用されている⁹⁷⁾。

ジアジド **76** の光照射や熱分解で **77** となり⁹⁸⁾, また, **78** の気相熱分解では **60** が好収率で得られるが, さらに高温でおこなうと **1** と **79** になる⁹⁹⁾。

なお, キノン **72**¹⁰⁰⁾ やフェナントレン¹⁰¹⁾ の酸化などでケトン **9** が生成するが, 収率は低い。

7. その他の化合物

フルオレンの求電子置換はおもに 2-および 7-位, ついで 4-位におこる。1-位置換体を得る場合は **80** の酸化^{102, 103)} で **81** とし, さらに還元して **82** から誘導するのが普通

である。

83 の酸化により, フルオレン-4,5-ジカルボン酸が得られるので^{104, 105)}, これから, いろいろな 4,5-ジ置換体を合成することができる。しかしこの酸化はかなり条件の設定が困難であり, 合成的価値は低い。**83** から得られるオゾニド **84** を適当な条件で処理するとジカルボン酸およびその無水物, ジアルデヒド, ジオール, アルデヒド酸, ヒドロキシアレヒドなどがそれぞれ好収率で得られ¹⁰⁶⁾, 4,5-位に異種置換基をもつフルオレン類を容易に合成できる。

アントラキノ-¹⁰⁷⁾ やスルチン **85**¹⁰⁸⁾, テトラサイクロン **86**¹⁰⁹⁾ などの熱分解でもフルオレン誘導体が少量得られる (<30%)。**87**¹¹⁰⁾ や **88**¹¹¹⁾ を PPA や P₂O₅ と加熱すると閉環をおこし, たとえば, **88** から **89** が生成する。

90¹¹²⁾ や **91**¹¹³⁾ のようなオクタトリエンをアルキルリチウムと処理すれば, 環縮少反応により, 好収率でフルオレン誘導体とすることができる。また, **92** から **93** への反応¹¹⁴⁾ のように橋かけ炭化水素の光照射や熱分解によりフルオレン類が生成するという報告も多い¹¹⁵⁻¹¹⁹⁾。

94 とジアゾ酢酸エステルとの反応は **95** を与えるが, この反応は付加物から互変異性体であるトリエンとなり,

さらにプロトンの1,5-シフトを経て生成する¹²⁰⁾。ジクロカルベンを作用させた場合も同様である¹²¹⁾。

お わ り に

以上、原料別フルオレン骨格合成法を紹介したが、割愛した点も多く、また、舌足らずの記述の多いことをおわびする。

(昭和55年7月28日受理)

文 献

- 1) G. Rieveschl, Jr., F. E. Ray, *Chem. Rev.*, **23**, 287 (1938)
- 2) F. A. Radt, "Elseviers encyclopaedia of organic chemistry," III, Vol 13, p. 20 (1946)
- 3) E. Clar, "Polycyclic Hydrocarbons," Vol 2, Academic Press, London (1964)
- 4) 鈴木一夫, 三部正大, 化学の領域, **24**, 66 (1970)
- 5) C. F. Sellers, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc.*, **1969**, 2139
- 6) J. M. Khanna, N. Anand, *Indian J. Chem.*, **6**, 680 (1968)
- 7) M. J. Namkung, T. L. Fletcher, W. H. Wetzel, *J. Med. Chem.*, **8**, 551 (1965)
- 8) R. C. Hinton, F. G. Mann, I. T. Millar, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4704
- 9) E. Wenkert, R. L. Johnson, L. L. Smith, *J. Org. Chem.*, **32**, 3224 (1967)
- 10) S. Dev, *J. Indian Chem. Soc.*, **34**, 169 (1957)
- 11) J. Colonge, H. Daunis, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1961**, 2238
- 12) J. Blum, Z. Lipshes, *J. Org. Chem.*, **34**, 3076 (1969)
- 13) J. Blum, D. Milstein, Y. Sasson, *ibid.*, **35**, 3233 (1970)
- 14) R. J. Sundberg, D. E. Blackburn, *ibid.*, **34**, 2799 (1969)
- 15) P. T. Lansburg, R. W. Meschke, *ibid.*, **24**, 104 (1959)
- 16) T. C. Jones, I. Schmeltz, *ibid.*, **34**, 645 (1969)
- 17) E. K. Fields, S. Meyerson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1965**, 474
- 18) C. Wentrup, J. Benedikt, *J. Org. Chem.*, **45**, 1407 (1980)
- 19) W. Reichen, *Helv. Chim. Acta*, **59**, 1636 (1976)
- 20) N. C. Deno, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4057 (1950)
- 21) D. Middlemiss, *Synthesis*, **1979**, 987
- 22) H. O. House, V. Paragamian, R. S. Ro, D. J. Wluka, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1457 (1960)
- 23) A. S. Kende, Z. Goldschmidt, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 783
- 24) H. O. House, G. H. Rasmusson, *J. Org. Chem.*, **28**, 27 (1963)
- 25) W. Reid, D. Freitag, *Chem. Ber.*, **101**, 756 (1968)
- 26) U. R. Ghatak, P. C. Chakraborti, *J. Org. Chem.*, **44**, 4562 (1979)
- 27) F. H. Howell, D. A. H. Taylor, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 3011
- 28) J. Davey, B. R. T. Keene, *Chem. Ind. (London)*, **1965**, 849
- 29) M. Gindy, V. B. Baghos, A. M. Shaban, *J. Chem. Soc. (C)*, **1970**, 1905
- 30) P. Yates, J. A. Weisbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2950 (1963)
- 31) E. C. Corey, M. Narisada, T. Hiraoka, R. A. Ellison, *ibid.*, **92**, 396 (1970)
- 32) E. Bromn, M. Ragault, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **270**, 747 (1970)
- 33) B. Eistert, M. A. El-Chahawi, *Chem. Ber.*, **103**, 173 (1970)
- 34) H. G. Heller, K. Salisburg, *J. Chem. Soc. (C)*, **1970**, 399, 873
- 35) E. K. Weisburger, J. H. Weisburger, *J. Org. Chem.*, **23**, 1193 (1958); J. N. Tsaslidis, A. Hofer, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta*, **60**, 1033 (1977)
- 36) M. S. Newman, P. Zeelen, *Ohio. J. Sci.*, **65**, (4), 187 (1965); *Chem. Abstr.*, **63**, 11454 (1965)
- 37) 鈴木一夫, 梶返昭二, 加藤正一, 有合化, **16**, 304 (1958)
- 38) C. F. Koelsch, A. F. Steinhauer, *J. Org. Chem.*, **18**, 1516 (1953)
- 39) J. O. Hawthorne, E. L. Mihelic, Sr., *USP* 2,971,982; *Chem. Abstr.*, **55**, 10413 (1961)
- 40) D. H. Hey, T. M. Moynehan, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1563
- 41) 向井利夫, 鶴田治樹, 野副鉄男, 日化, **89**, 991 (1968)
- 42) L. Chardonnens, V. DeBlasi, A. Rotzetter, *Helv. Chim. Acta*, **56**, 3039 (1973). Also, see: *ibid.*, **51**, 1102 (1968); **52**, 1023 (1969); **53**, 843 (1970); **55**, 1345, 1973 (1972)
- 43) A. Knorr, A. Schnegg, E. Lattke, E. Rapppe, *Chem. Ber.*, **112**, 3490 (1979)
- 44) L. G. Wade, Jr., K. J. Acker, R. A. Earl, R. A. Osteryoung, *J. Org. Chem.*, **44**, 3724 (1979)
- 45) A. Guy, J.-P. Gutté, *Synthesis*, **1980**, 222
- 46) F. E. Ziegler, M. E. Condon, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 2315
- 47) H. O. House, W. F. Gannon, R. S. Ro, D. J. Wluka, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1463 (1960)
- 48) T. Kusumi, K. Imae, H. Kakisawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 2927 (1975)
- 49) R. Ya. Levina, V. R. Skvarchenko, L. A. Cher-

- vonera, L. V. Fedorchuk, T. T. Vasil'eva, *Dok. Akad. Nauk S.S.S.R.*, **118**, 938 (1958); *Chem. Abstr.*, **52**, 12818 (1958)
- 50) Y. Kitahara, T. Kato, M. Funamizu, N. Ototani, A. Inoue, H. Izumi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1968**, 1632
- 51) T. Hori, K. Nakanishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1969**, 528
- 52) R. J. Highet, J. C. N. Ma, P. F. Highet, *J. Org. Chem.*, **33**, 3096 (1968)
- 53) I. Puskas, E. K. Fields, *J. Org. Chem.*, **33**, 4237 (1968)
- 54) E. C. Taylor, E. J. Strojny, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5198 (1960)
- 55) W. E. Parham, C. D. Wright, D. A. Bolon, *ibid.*, **83**, 1751 (1961)
- 56) R. Filler, A. E. Fiebig, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 546
- 57) G. M. Whitesides, W. J. Ehmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5625 (1970)
- 58) G. P. Chiusoli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 216
- 59) R. D. Chambers, D. J. Spring, *J. Chem. Soc. (C)*, **1968**, 2394; *Tetrahedron*, **25**, 565 (1969); *ibid.*, **27**, 669 (1971)
- 60) L. J. Altman, T. R. Erdman, *J. Org. Chem.*, **35**, 3237 (1970)
- 61) L. Chardonnens, J. L. Barras, *Helv. Chim. Acta*, **57**, 843 (1974)
- 62) R. L. Huang, H. H. Lee, *J. Chem. Soc. (C)*, **1966**, 929
- 63) V. Prelog, D. Bedeković, *Helv. Chim. Acta*, **62**, 2285 (1979)
- 64) H. A. Staab, H. Mack, E. Wehinger, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 1465
- 65) W. S. Trahanovsky, C. C. Ong, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 3627
- 66) H. J. Richter, *Org. Synth.*, **IV**, **1963**, 482
- 67) S. K. Dasgupta, R. Dasgupta, S. R. Ghosh, U. R. Ghatak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1969**, 498
- 68) S. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1499 (1957)
- 69) F. A. Neugebauer, W. R. Groh, *Chem. Ber.*, **107**, 1903 (1974)
- 70) K. D. Gupta, *J. Indian Chem. Soc.*, **46**, 415 (1969)
- 71) U. R. Ghatak, J. Chakravarty, R. Dasgupta, P. C. Chakraborti, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1975**, 2438
- 72) R. A. Benkeser, W. Schroeder, *J. Org. Chem.*, **23**, 1059 (1958)
- 73) G. Baum, R. Bernard, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5307 (1967)
- 74) J. R. Plimmer, U. I. Klingebiel, B. E. Hummer, *Science*, **167**, 67 (1970)
- 75) V. I. Stenberg, D. R. Dutton, *Tetrahedron*, **28**, 4635 (1972)
- 76) A. G. Harrison, F. P. Lassing, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1052 (1960)
- 77) J. A. Myers, R. C. Joines, W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4740 (1970). Also, see: *ibid.*, **95**, 826 (1973)
- 78) C. Wentrup, K. Wilczek, *Helv. Chim. Acta*, **53**, 1459 (1970)
- 79) A. Ronlán, O. Hammerich, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7132 (1973)
- 80) E. F. Godefroi, L. H. Simanyi, *J. Org. Chem.*, **28**, 1112 (1963)
- 81) D. F. DeTar, *Org. React.*, **9**, 409 (1957)
- 82) L. Chardonnens, B. Laroche, W. Sieber, *Helv. Chim. Acta*, **57**, 585, 839, 1472 (1974)
- 83) I. Gosnay, E. D. Bergmann, M. Rabinovitz, I. Arganat, *Isr. J. Chem.*, **10**, 423 (1972)
- 84) A. H. Lewin, R. J. Michl, *J. Org. Chem.*, **38**, 1126 (1973)
- 85) 藤崎静男, 藤本 稔, 藤井紀希, 梅野正行, 梶返昭二, 日化, 739 (1979); M. Orchin, L. Reggel, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 436 (1951)
- 86) K. Suzuki, E. K. Weisburger, J. H. Weisburger, *J. Org. Chem.*, **26**, 2239 (1961)
- 87) A. H. Lewin, T. Cohen, *ibid.*, **32**, 3844 (1967)
- 88) M. Stiles, A. J. Sisti, *ibid.*, **26**, 3639 (1961)
- 89) L. Chardonnens, R. Dousse, *Helv. Chim. Acta*, **50**, 321 (1967)
- 90) J. Russel, R. H. Thomson, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3379
- 91) W. Carruthers, D. Whitmarsh, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1973**, 1511
- 92) E. D. Bergmann, R. Ikan, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5803 (1958)
- 93) W. Amrein, I. M. Larsson, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta*, **57**, 2519 (1974); A. B. Smith, III, W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1961 (1973)
- 94) L. M. Jackman, E. F. M. Stephenson, H. C. Yick, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 3325
- 95) D. G. Davies, P. Hodge, *J. Chem. Soc. (C)*, **1971**, 3158
- 96) A. Tahara, *Chem. Pharm. Bull.*, **9**, 252 (1961)
- 97) W. Nagata, T. Wakabayashi, Y. Hayase, M. Narisada, S. Kamata, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3202 (1970)
- 98) D. C. De Jongh, R. Y. Van Fassen, *Tetrahedron*, **28**, 3603 (1972)
- 99) C. Wentrup, W. D. Crow, *Tetrahedron*, **26**, 3965 (1970)
- 100) M. V. Bhatt, *Tetrahedron*, **20**, 803 (1964)
- 101) J. K. Stille, R. T. Foster, *J. Org. Chem.*, **28**, 2708 (1963)

- 102) 梶返昭二, 土田弘利, 鈴木一夫, 山口大学工学部
学報, **9**, 35 (1958); R. J. Garascia, E. F. Fries,
C. Ching, *J. Org. Chem.*, **17**, 226 (1952)
- 103) W. Treibs, R. Schöllner, *Chem. Ber.*, **94**, 42
(1961)
- 104) O. Kruber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **67**, 1000
(1934)
- 105) M. Yoshida, S. Nagayama, M. Minabe, K. Su-
zuki, *J. Org. Chem.*, **44**, 1915 (1979)
- 106) M. Yoshida, A. Kadokura, M. Minabe, K. Su-
zuki, *Tetrahedron*, **35**, 2237 (1979)
- 107) T. Sakai, M. Hattori, *Chem. Lett.*, **1975**, 1103
- 108) T. Durst, J. D. Finlay, D. J. H. Smith, *J. Chem.*
Soc., Perkin Trans. 1, **1979**, 950
- 109) E. McNelis, *J. Org. Chem.*, **30**, 4324 (1965)
- 110) R. L. Letsinger, J. D. Jamison, *J. Am. Chem.*
Soc., **83**, 193 (1961)
- 111) N. P. Buu-Hoi, P. Jacquignon, *J. Org. Chem.*,
24, 126 (1959)
- 112) E. E. Waali, N. T. Allison, *ibid.*, **44**, 3266
(1979)
- 113) A. Dagan, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.*,
98, 8268 (1976)
- 114) I. Murata, Y. Sugihara, *Chem. Lett.*, **1972**, 625
- 115) J. Ipaktschi, *Chem. Ber.*, **105**, 1989 (1972)
- 116) H. Hemetsberger, W. Bräuer, D. Tartler,
Chem. Ber., **110**, 1586 (1977)
- 117) R. W. Hoffmann, R. Schüttler, I. H. Loof, *ibid.*,
110, 3410 (1977)
- 118) H. Iwamura, K. Yoshimura, *J. Am. Chem.*
Soc., **96**, 2652 (1974)
- 119) L. A. Paquette, G. V. Meehan, *ibid.*, **92**, 3039
(1970)
- 120) A. S. Kende, P. T. MacGregor, *ibid.*, **86**, 2088
(1964)
- 121) M. Sato, S. Ebine, J. Tsunetsugu, *J. Chem.*
Soc., Perkin Trans. 1, **1977**, 1282

書 評

微生物による有機化合物の変換

G. K. スクリャビン/L. A. M. ゴロブレーバ著

福井 三 郎 監訳

発行 学会出版センター ; 390 ページ ; 6,500 円

有機化学者は感覚的に微生物や酵素を利用した化合物の合成, 変換を異端視し勝ちである。その一つの理由として, 天然物の全合成, 構造決定が, 歴史的には反応の起決の明らかな一連の合成 (分解) 反応を用いて行う必然性があったことから, 暗箱的な生化学手法はなじまなかったであろう。ところが, 時代は変り, 構造決定は主として物理化学的手法によって容易になされ, したがって構造の最終確認手段としての全合成はその意味の大半を失ない, しかも分子生物学の発展により, 複雑な生体 (あるいはその構成成分) も分子の集合に外ならないことが明らかとなり, お互いに親近感を持つようになった。

てきているのが有機化学と (微) 生物化学の現在の関係であるといえよう。本書はこのような感情の機微を見透したように出版された, 微生物利用学から有機合成化学への熱い手紙の一つともいえる。本書に集大成されている微生物による有機化合物の変換反応は極めて多彩であり, その内のあるものは有機化学的手法によっては困難なものも含まれている。大部でもあり通読すべき類のものではないが, 特にこれまでこの方面の進歩について読まれる機会のなかった研究者の方々には大変有益であると信じる。

(甲斐荘 正恒)