新規有機多環状化合物の合成

——分子内 Diels-Alder 反応を中心に——

佐々木 正*

Synthesis of Polycarbocyclic Compounds.

——focused on the Intramolecular Diels-Alder Reactions——

Tadashi SASAKI*

Beginning from a general survey of the characters of polycarbocyclic compounds as one of the possible future ones, the importance and utility of the pericyclic reactions are discussed from a viewpoint of their synthesis and their synthesis is reviewed on the focus of the intramolecular Diels-Alder reactions.

1. はじめに

Hendrickson-Cram-Hammond の有機化学の教科書¹⁾の表紙の裏にいろいろな有機化合物の構造が書いてあり、既に合成されたものとまだ合成されていないものという註がついているが、そこに含まれる化合物の大半が表題の化合物に属している意味は何であろう。また近着の Barton らにより編集された有機化学²⁾の第一巻に polycycloalkanes の記述が今までにない程詳細をきわめ、多くのページ数がさかれているように思われるが、その理由は何であろう。筆者の独断を許していただけるなら、最近の有機化学者の興味が多環状化合物に向けられているといつては過言だろうか。しからば有機多環状化合物の魅力は何なのか。

かつて有機化合物が脂肪族化合物と芳香族化合物の2本柱で論じられた時代があった。そこで得られた有機化合物の概念が近年大きな変ぼうをとげつつある。その最大の理由はその数と種類が非常に多くなり、それに有機合成化学が大きく関与しているといえる。さきに³⁾筆者は合成化学者に天然物の構造確認のための合成をする立場と合成のための合成を行う二つの立場があることを説明した。その後者の場合問題になるのは何をつくるか、その標的化合物の設定であり、その背景に理論有機化学を考え、理論の実証に合成を応用する非ベンゼン系芳香族

化合物の研究や高歪化合物の研究が発展した一方、その合成生成物の性質(物性とか機能性)に重点をおき、合成はその単なる製法的手段であると割切って考える立場もある。したがって、その後者では生成物が安定に取り出し得、貯蔵も可能である必要があり、前者ではその存在が確認されれば別にとり出す必要のないのとは対照的である。また合成化学者、とくに合成のための立場をとる研究者の中にはこれまで有機化合物として見いだされていないものをつくりたいという夢のあることも否定できない。今までほとんど知られなかった有機化合物の範ちゅうに有機多環状化合物が入るのがこの魅力の出発点である。それではこれが従来のものに比しどのような特徴があるのであろうか。優れた点があれば未来の有機化合物として発展する可能性があろう。未知の世界であるだけにそこが気がかりとなる。それを次項で簡単に触れてみよう。

2. 有機多環状化合物の特徴

有機多環状化合物の特徴を論ずるにはまずその定義を明らかにしておく必要がある。ここでは単環(mono-cyclic)→二環(bicyclic)→三環(tricyclic)→…→多環(polycyclic)での多環を考え、原則として炭素骨格の脂環(carbocyclic)を取り扱い、骨格にヘテロ原子を含むものは述べないこととする。この場合の共通特徴として橋頭位炭素を含むところから橋頭位炭素環化合物⁴⁾(bridged carbocycles)とも表現できる。多環は同時に橋頭位炭素の数の多いことを意味し、その数の増大と共に分子全体の形も空間的広がりをもち延びた形から濃縮

* 名古屋大学工学部工業有機化学教室 ( )

* Faculty of Engineering, Nagoya University ( )

された形となる。分子内部に空間をもつようになり、かご型化合物(caged compound)なる表現も生じたが、多環状化合物とこのかご型化合物との間に明確な境界線を引くことは困難⁵⁾で、かご型化合物の厳密な意味での定義は存在せず、多環状化合物の中の特定なものにかご型化合物を考え、かご型多環状化合物(caged polycyclic compound)と呼ぶことが多い。

さて以上の定義による多環状化合物の特徴の第一はその著しい安定性である。単環では不安定で、単離し難いものでも多環状化合物の部分骨格として組み込まれると単離可能となる例は多く知られている。その理由については種々論じられているがまだ明確な説明はない。しかし構造建築物を考えた場合、柱や筋交いの存在がその安定性をよくするという常識がある。理論的には多環状を形成している環系が別々に存在するとみなして、その個々の環系の歪エネルギーの総和として多環系全体の歪エネルギーを示す方法がある。単環であるシクロヘキサンの歪エネルギーは零であり、その三環系であるアダマンタンはこの方法によると歪エネルギーは零のはずであるが、Schleyerらは若干の歪エネルギーのあることを計算している。シクロヘキサンを単環出発物質として二環→三環としてアダマンタンに至る経路や、なぜわれわれがアダマンタンを有機橋頭環状化合物の基本体であると考えるその研究を始めたかについては別に詳述した⁶⁾。

第二の特徴は新しい物性、機能性への期待である。これまでの有機化合物の形は鎖状か、環状であっても平面状のものが多く、多環状化合物の標ぼうする三次元固定形はこれまでに多くは知られなかった形であり、それに基づく新しい物性、機能が期待される。アダマンタンが石油の中に微量存在したり、ある種の天然物が多環状で存在することは既知の事実であり、その存在理由(raison d'être)が解明されればかかる期待も可能性がある。たしかに天然物構造確認の手段として発展した合成化学がその意味では構造先行型であったのに対し、多環状化合物の合成は合成先行型の面が大きいことは否定できない。1で述べた合成のための合成である点が合成化学者の魅力となり未知の世界への挑戦となっていることも事実である。また新しい物性への期待の一面として一番硬度の大きいダイヤモンドの基本骨格がアダマンタンであり、そのrigidな構造と硬度との関係も興味がある。

第三の特徴は理論有機化学的なものである。これまで多環状化合物について理論有機化学的背景の少なかったことは、それに該当する化合物が卑近に得られなかったためである。次項で述べるごとくこの面での合成化学の著しい進歩により最近ではその種類、数が多くなり

つつあり、種々の興味ある点が見い出されつつある。その理論有機化学の興味ある点については田伏教授の総説⁵⁾がある。

3. 合 成

3.1. 環化反応 鎖状化合物から環状化合物をつくる反応を環化といえればそれはその骨格が炭素である限り炭素-炭素結合の生成反応に帰せられる。はじめの鎖状化合物のところが単環化合物であれば二環化合物、二環化合物であれば三環化合物…となり、多環化合物の合成の基本となる。後述のDiels-Alder反応(以下DA反応と略す)の場合は鎖状分子二分子間の反応であり、前者の分子内環化に対し分子間環化として区別されよう。この分子内環化と分子間環化の差は反応に関与する分子の数(成分の数)と反応の起る場所の数で前者は一点、後者は二点である。そこに多成分多点反応なる表現が生じてくる。反応型式として人口に膾炙(かいしゃ)されている置換、脱離、転位、開裂といった分類にこの環化が入らないのは、これらの分類が特定の一炭素の飽和度に注目したもので分子全体の形を考慮したものではないからであり、環化はむしろ合成化学的分類法によるといった従来の反応型式による分類法とは見方にちがいがある。いずれにせよ環化の例もきわめて少ない。手元のMerck Index(9版1976年)の巻末の有機人名反応から環化反応を年代別に拾ってみると、(1) Perkinのポリメチレン脂環合成(1883*, ONR-66**), (2) Elbsのアントラセン合成(1884, ONR-27), (3) Dieckmann反応(1894, ONR-23), (4) Pschorrのフェナントレン合成(1896, ONR-72), (5) Bally-Schollのメソベンズアンスロン合成(1905, ONR-6), (6) Schollの多環芳香族化合物の合成(1912, ONR-81), (7) Ruzickaの大環状ラクトン合成(1926, ONR-78), (8) Diels-Alder反応(1928, ONR-23), (9) Wagner-Jaureggの芳香族環合成(1930, ONR-91), (10) Bardhan-Seguptaのフェナントレン合成(1932, ONR-7), (11) Haworthのフェナントレン合成(1932, ONR-41), (12) Bogert-Cookのオクタヒドロフェナンスレン合成(1933, ONR-13), (13) Thorpe-Ziegler反応(1933, ONR-87), (14) Robinsonの環化反応(1937, ONR-76), (15) Plau-Plattnerのアズレン合成(1939, ONR-68), (16) Nazarovの環化反応(1942, ONR-62), (17) Wichterle反応(1948, ONR-93)となり大半が芳香族化合物の合成であるのはその時代的背景からいって当然のことであり、これらの水素添加により脂環になるが表題の多環状化合物とは縁

違い。また脂環に対しヘテロ環となると、同じ環化でもその例が多くなるのは環化に炭素-炭素結合の他に炭素-ヘテロ原子結合の二つの生成の可能性があるからである。しかしこのアンダーラインを引いたいくつかの反応が表題の合成に応用できる可能性をもっているが、大半は歴史としてのみ意味があり形が旧化している。興味あるのは炭素-炭素形成反応としてどんな有機化学の教科書にも書いてある Wurtz 反応の改良法が Whitesides ら⁷⁾、Corey ら⁸⁾ により近年でも報告されていることである。また本誌に「最近の炭素変換法」特集号があり、その中の環拡大反応⁹⁾、環縮小による脂環化合物の合成¹⁰⁾ および、annellation¹¹⁾ は参考になる。またかご型三環系炭化水素の合成と絶対配置¹²⁾ と高対称キラルなかご型化合物の合成と立体化学¹³⁾ についての中崎の総説、目の天然脂環式化合物の合成を基にした有機合成のデザイン序説¹⁴⁾ も一読をすすめたい。また Dieckmann 反応の最近の総説¹⁵⁾、House の Robinson 環化の引用¹⁶⁾、Trost の環化反応¹⁷⁾ も目についたまま付記する。

3.2. ペリ環化付加反応 3.1. でも触れたごとく六員環合成に対する DA 反応は 1928 年に最初の報告¹⁸⁾ が発表され、総説¹⁹⁾ もなされているが、その重要性が再確認されたのはペリ環化付加反応の一つとしてであり、そのことについては筆者が総説²⁰⁾ を書き分子設計の手段として重要であることを強調²¹⁾ している。最近の DA 反応の傾向として本質的には二成分間の分子間反応よりも一分子内にジエン成分と親ジエン成分を組み込んだ分子内反応を行う例が多くなっているが、この分子内 DA 反応の総説²²⁾ が外国ではあるのに本邦では見当たらないので、本稿では新規多環状化合物の合成としてとくに取り上げ最近数年の研究報告を中心に解説することにした。合成目的となる標的化合物の多くは天然物であること、また本稿では原則としてヘテロ環合成を含みぬことをあらかじめお断りしておく。

3.3. 分子内 DA 反応 この最初の例は DA 反応最初の報告¹⁸⁾ の中に Alder により説明されているもので、1,4-ペンタジエンとアセチレンジカルボン酸メチルエステルとの反応でまず得られるのは鎖状エン付加体であり、これは単離できないが、直ちに分子内 DA 反応をしてビシクロ [4.1.0] ヘプテン誘導体になるというものである。すなわち分子間 DA 反応が段階的に起る場合はすべて分子内 DA 反応と考えることができる。しかしこの分子内 DA 反応はその後余り注目されずに 35 年をへ、1963 年 Brieger²³⁾ が天然物 ロングフォレン (longifolene)、また Klemm ら²⁴⁾ がポドフィロトキシン (podophylotoxin) 分解生成物の合成に分子内 DA

反応に応用した報告を出した。その key step を 1→2, 3→4 で示す。House ら²⁵⁾ は分子間 DA 反応に比し分子内 DA 反応はエントロピー的に好都合であることを強調している。さてその Brieger による総説^{22c)} では反応型式をその原料の構造によりジエン部分に中心をおき、A 鎖状ジエン、B 環内五員環ジエン、C 環内六員環ジエン、D 環内ジエンで六環より大きい環、E 環内環外ジエン、F クライゼン転位系、G o-キノジメタン系と七種に分けて説明しているのでここでもそれに準じて説明する。

3.3.1. 鎖状ジエン その一般式は表 1 で示されその中 A はヘテロ環合成に相当する。この A, B, C の骨格型に対し多くの実例 (文献所在、反応条件と収率) が表示されている。

Table 1 Reaction-type of open-chain molecules.

ここに入らぬ例も例外として説明がある。構造上の特徴はジエンとエンとが同一分子内に離れて存在し環化して二環系になることである。Wilson らのセリナジエン (selinadiene) の合成²⁶⁾ で原料 5 の環化体の主生成物は

trans 融合した異性体 6 と 7 との混合物で、8 は反応時間が長いと原料が異性化して生じたものである。Roush のデンドロビン 9 の合成²⁷⁾ では原料 10 の環化で

cis 融合体 11 と 12, *trans* 融合体 13 と 14 の生成割合が 10.5:72.5 と 5 の例より差がなくなっているのは両者のエネルギー差が ca. 1 kcal/mol と小さいためという。Taberand ら²⁸⁾ のトレヨール (torreyol, 15) の合成では原料 16 からのオクタリン骨格形成が key step であり、Naf ら²⁹⁾ の 17 を原料とする環化では *trans* 融合体 18 と *cis* 融合体 19 を等量与えるが C-10 位のエピ化が速やかに起り、より安定な 19 の生成が多くなりこれよりエレモフィラン環となり、ついで C-7 位のエピ化により、バレンカン (valencane) の立体化学を満足するようになる。White ら³⁰⁾ はシトラコン酸, メサコン酸のソルビルエステル類でその置換基の差により環化付加様式がどう変るかを調べているが、半エステル 20 では 24 といった *endo* 付加がもっぱら起るのに対し、21 となると 25 の *exo* 付加体を与える。その理由を *exo*

付加はエステルへの立体障害が小さいため、*endo* 付加はカルボキシル基のプロトンがジエン系に引きよせられるためと説明しているが、22 や 23 では 180 °C に加熱しても反応は起らなかったという。Shea ら³¹⁾ はトリエン 26, 27 の flash pyrolysis で n=3, n=4 といった歪のかかった二環系 28, 29 をつくっているが、これは生成

環系にかなり歪がかかっているにもかかわらずこの方法が応用できることを示す好例である。Bailey ら³²⁾ は巨大環合成への応用例として 14 員環のマクロラクトン **31** と **32** が **30** から得られることを示しているが、本反応は stereoselective, regioselective な反応である。

3.3.2. 環内5員環ジエン その一般式は表2で示される。その構造上の特徴は5員環内にジエンがあり、

Table 2 Reaction-type of endocyclic dienes of 5-membered rings.

その側鎖にエンまたはインを含むものであって、X=S, Oとなるとヘテロ環の合成となる（チオフェン、フランの側鎖にエンまたはインのある形）。従ってここでとり扱うのはシクロペンタジエン系のみとなろう。また単環から三環が得られる点も重要である。やはり Brieger らの総説^{22c)} では多くの例が表示されているが、その主なものを拾ってみよう。シクロペンタジエンおよびその誘導体（主にパークロル体）の優れたジエン性を利用して Brieger がロンギフォレンの合成を行った²³⁾ ことは既述した。Glass ら³³⁾ は **33** のようなパークロロシクロペンタジエンの環化でロンギフォレン骨格の形成を期待したが、得られたものは異性化と水素脱離の起った生成物で **34** であつたと報告、また Brieger ら³⁴⁾ は **35** の環化によりプレキセン **36** が定量的に得られることを報告している。Breitholle ら³⁵⁾ の (±)-セドロール **39** 合成では原料 **37** の環化は regioselective *exo* 付加であり Bennett³⁶⁾ のポリメチレンビスシクロペンタジエン **40** の環化で $n=$

0~12 を調べたところ、 n が 3 と 4 のときのみ環化が起り、 $n=4$ のときの生成物 **42** は期待された構造であつたが、 $n=3$ のときは定量的収率ではあるが、その構造は 1,3'' 異性体の *exo* 付加によるもので予想に反するものであつたという。 $n=0$ の場合は Paquett ら³⁷⁾ がそのパークロル体 **43** について各種親ジエン試薬との反応を検討し、成功したのは *N*-メチルトリアゾリンジエンの場合のみで生成物は **44** であるが “domino DA 反応” と呼んでいる。その他 Moberg ら³⁸⁾ の **45**→**46**, Olsson ら³⁹⁾

の 47→48 の例が報告されているが、48 はかなり歪をもつ化合物と考えられる。

3.3.3. 環内6員環ジエン その一般式は表3で示される。その構造上の特徴はシクロヘキサジエンの側鎖

Table 3 Reaction-type of endocyclic dienes of 6-membered rings.

キサハリセン誘導体 56 から 57a, b の合成, Wasserman ら⁴⁴⁾ の [2.2] パラシクロナフタレン 58 から 59 の合成, Becker ら⁴⁵⁾ の 60 から レピドプテレン (61 lepto-

ptere) の合成, Oppenheimer ら⁴⁶⁾ の かご型化合物 63 は 62 (これはテトラサイクロンと 1,5-シクロオクタジエンの DA 反応で容易に得られる) を原料としているが、その他故北原⁴⁷⁾ の 64→65 の合成が報告されてい

る。

3.3.4. 環内ジエンで6員環以上のもの この一般式の表現はなく実例は6例(中1例はヘテロ環)あるのみである。

すなわちビシクロオクタテトラエン⁴⁸⁾, ビシクロ [4.3.2] ウンデカテトラエン⁴⁹⁾ に関する Goldstein らの報告の外に, Cook ら⁵⁰⁾ はアレシ 66 の熱分解により *trans*, *cis*, *cis*-1,3,6-シクロデカトリエンを発生させその環化で 67 を合成, 故北原ら⁵¹⁾ は 68 の熱による原子価異性化を利用してかご型化合物 69 の合成を, Mach ら⁵²⁾ は 1,6,8-シクロデカトリエン 70 の $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{-LiAlH}_4$ 処理により 4 種の生成物 71a~b を確認し, その中 71a は *cis*, *trans*, *cis* もしくは *cis*, *cis*, *trans* 体から, 71b は *trans*, *trans*, *cis* もしくは *trans*, *cis*, *trans* 体から stereospecific に得られたもので, 71c は 71b の二次生成物であると説明している。

3.3.5. 環内環外ジエン この場合環が脂環が芳香族環かの二通りあるが, その後者の一般式は表 4 で A~D 4 種の反応型である。その構造上の特徴はベンゼン環の側鎖に環の二重結合と共役した形でジエン系をつくり側鎖の末端に孤立二重結合をもつものであるが, ベンゼン環の代りにチオフェン環⁵³⁾, フェナンスレン環⁵⁴⁾, インドール環の α 位で共役のもの⁵⁵⁾, なども知られている。環が脂環系の場合もありその例は少ないが, この応用例として著名なのは Corey ら^{56a, b)} によるギベレリン酸の全合成への応用で, その key step は 72 の *endo* 付加による 73 の合成階段である。

スチレン誘導体を原料として用いる場合の一般式は 74→75 で示され A, B のいずれかがヘテロ原子の窒素や酸素である場合は 3 環系ヘテロ環の合成となる。Klemm らが 1963 年この反応を応用してポドフィロトキシン合成に応用した²⁴⁾ ことは前述したが, その Klemm ら⁵⁷⁾ はこの他にシンナミルプロピオレート 76 から 3 環系ラクトン 77 の合成を報告している。Bartlett ら⁵⁸⁾ はエー

Table 4 Reaction-type of *endo*, *exo* dienes.

テル 78 から環状エーテル生成物 79a, b を合成しているが、酸アミドを原料とすれば 3 環系ラクタム、アミンを用いれば含窒素ヘテロ環となり応用範囲が広い。

3.3.6. クライゼン転位系 その一般式を表 5 で示すが、A ではフェノールエーテル型、B ではトロポン、C ではトロポンのそれぞれのエーテル型を加熱してクライゼン転位を起させて得られる生成物の環化を行うもので、酸素はケトンとして残り 3 環系ケトンになる。A の例は Schmid ら⁵⁹⁾、Yates ら⁶⁰⁾ の研究で示されるが、Schmid ら^{59d)} は 6-ペンタジエニルシクロヘキサジエノン 80a, b を原料とする反応で遷移状態として 82 を考え生

成物 81a~d はいずれも速度論的生成物で、熱力学的生成物でないと説明している。B の例としては Cupas ら⁶¹⁾ Schmid ら⁶²⁾ が 83 のようなトロポンのアリルエーテルの熱環化を行い、クライゼン転位生成物 84a, 84b の中間体をへて 3 環系ケトン 85a, b が得られることを報告、C の例としては Harrison ら⁶³⁾ のトロポノイド 86 からアレン 87 をへてバルバラレン骨格 88 を合成する報告がある。

Table 5 Reaction-type of Claisen rearrangement products.

3.3.7. キノジメタン型 これはベンゾシクロブテン 89 を加熱して得られる *o*-キノジメタン 90 が優れた ↑

ジエン性を示すことを利用して、その側鎖にエンまたはインを含ませて分子内 DA 反応を行うもので、その一般式を表 6 に示す。ここで A の場合は R_2 内に二重結合、B の場合は R_2 に三重結合を含む場合で、アミド型の側鎖を有し 5 員環ラクタム形成反応となり、この場合カルボニルと窒素の位置が置き変わってもよいという。これについては Oppolzer ら⁶⁴⁾の研究がある。C の場合は C' として *o*-キノジメタンの構造を示しただけでその生成

Table 6 Reaction-type of *o*-quinodimethanes.

物が何になるかは示していないのでその例について説明する。この型の反応を天然物の全合成に積極的に採用し優れた成果をあげたのは亀谷ら^{65a)}で、91 からヒバエオール (hibaol) 骨格 93 の合成^{65b)}、94 からジテルペノイドアルカロイド合成中間体 95 の合成^{64b)}、96 の反応では ↑

$X=CN$ のときは 97 をへて 98 になるが、99 をへてスチレン誘導体 100 になり環化しない場合もあると報告^{65c)}、その他 101 より D-ホモエストロンメチルエーテル 102 の合成^{65d,e)}、103 からエストラジオールジエーテルの合成^{65f)} および 14 α -ヒドロキシエストロンメチルエーテ

ルの合成^{65g)}が報告され、104→105^{65h,i)}変換は5環系トリテルペノイドであるアルヌセノン (alnusenone) やフリーデリン (friedelin) の骨格となっているが反応はいずれも stereoselective に起っている。この系統の反応でやや毛色の変っているのは Funk ら⁶⁶⁾によるもので、106 とアセチレンのトリメチルシリル化体をコバルト錯体 $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ 触媒で反応させて得られる 107 は 103 と同じ立体化学を有しているので、これを用いてエストラジオール骨格 108 に変換できるという。

4. おわりに

その特異な形状から未来の有機化合物の一つと見なし

うる多環状化合物がその合成技術の進歩により再認識されつつあることは事実である。もちろんその合成技術の内容が過去一現在にわたって変化したように、将来も大きな変ぼうを遂げてゆくと考えることはだとうである。ただ現時点に立ち過去数年を顧みた場合、多く報告された手法の範ちゅうに分子内 DA 反応が入るという理由からここでとりあげ解説した。さらに筆者の専門であるヘテロ環は紙面の都合上省いたがこれは別にまとめてみたいと思っている。またこの文献中にしばしば名前が出てくるスイス チューリッヒ大学の故 Schmid 教授、東北大学の故北原教授は筆者の最も尊敬する友人であった。この機会に改めて両先生のご冥福を祈りたいと思う。

(昭和 55 年 11 月 7 日受理)

文 献

- 1) J. B. Hendrickson, D. J. Cram, G. S. Hammond, "Organic Chemistry" 3rd Ed. McGraw-Hill (1970), 邦訳 湯川泰秀, 花房昭静, 向山光昭, 吉村寿次, 「クラム有機化学」[I], [II], 広川書店 (1973)
- 2) T. Cark, M. A. McKerver, "Comprehensive Organic Chemistry" (J. F. Stoddart ed.) Vol. 1, p. 37, Pergamon Press (1979)
- 3) 佐々木 正, 「分子骨格合成法」, 丸善 (1975)
- 4) J. Carnduff, "Alicyclic Chemistry" (W. Parker ed.) Specialist Periodical Reports, 4, 345 (1976)
- 5) 田伏岩夫, 有合成, 27, 403 (1969)
- 6) 佐々木 正, 化学の領域, 33, 77 (1979)
- 7) G. M. Whitesides, F. D. Gutowski, J. Org. Chem., 41, 2882 (1976)
- 8) E. J. Corey, D. Helquist, Tetrahedron Lett., 1975, 4091
- 9) 檜山為次郎, 野崎 一, 有合成, 35, 979 (1977)
- 10) 佐々木 正, ibid., 35, 992 (1977)
- 11) 亀谷哲治, 根本英雄, 福本圭一郎, ibid., 35, 1009 (1977)
- 12) 中崎昌雄, ibid., 32, 905 (1974)
- 13) 中崎昌雄, 苗村浩一郎, ibid., 35, 883 (1977)
- 14) 目・武雄, ibid., 32, 763 (1974)
- 15) J. J. Bloomfield, D. C. Owsley, J. M. Nelke, Org. Reactions, 23, 259 (1976)
- 16) H. O. House, Modern Synthetic Reactions, 2nd Ed. p. 606, W. Benjamin (1972)
- 17) B. M. Trost, M. J. Bogdanowicz, J. Am. Chem. Soc., 95, 289 (1973)
- 18) O. Diels, K. Alder, Ann., 460, 98 (1928)
- 19a) M. C. Kloetzel, Organic Reactions, 4, 1 (1948)
- b) H. L. Holmes, ibid., 4, 60 (1948)
- c) A. S. Onishchenko, "Diene Synthesis", Damel Verlag. New York (1964)

- d) J. Saner, *Angew. Chem. Intern. ed.*, **5**, 211 (1966)
- e) 犬飼 孝, 児島健志, "Diels Alder 反応の機構", 有合化, **26**, 537 (1968)
- f) 犬飼 孝, "Diels-Alder 反応における構造と反応性", *ibid.*, **29**, 353 (1971)
- 20) 佐々木 正, *ibid.*, **29**, 819 (1971)
- 21) 佐々木 正, *ibid.*, **33**, 937 (1975)
- 22a) R. G. Carlson, *Ann. Rep. Med. Chem.*, **9**, 270 (1974)
- b) W. Oppolzer, *Angew. Chem.*, **89**, 10 (1977)
- c) G. Brieger, J. N. Bennett, *Chem. Rev.*, **80**, 63 (1980)
- 23) G. Brieger, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3783 (1963)
- 24a) L. H. Klemm, K. W. Gopinath, *Tetrahedron Lett.*, **1963**, 1243
- b) L. H. Klemm, K. W. Gopinath, D. Hsu Lee, F. W. Kelly, E. Trod, T. M. McGuire, *Tetrahedron*, **22**, 1797 (1966)
- 25) H. O. House, T. Cronin, *J. Org. Chem.*, **30**, 1061 (1965)
- 26) S. R. Wilson, D. T. Mao, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6289 (1978); *J. Org. Chem.*, **44**, 3093 (1979)
- 27) W. R. Roush, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3599 (1978)
- 28) D. F. Taberand, B. P. Gunn, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3992 (1979)
- 29) F. Naf, R. De Carzant, W. Thommen, *Helv. Chim. Acta*, **62**, 114 (1979)
- 30) J. D. White, B. G. Sheldon, B. A. Solheim, J. Clardy, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 5189
- 31) K. J. Shea, S. Wise, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6519 (1978); *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 1011
- 32) S. J. Bailey, E. J. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1978**, 474
- 33) R. S. Glass, J. D. Herzog, R. S. Sobczak, *J. Org. Chem.*, **43**, 3209 (1978)
- 34) G. Brieger, D. R. Anderson, *ibid.*, **36**, 243 (1971)
- 35) E. G. Breitholle, A. G. Fallis, *ibid.*, **43**, 1964, (1978)
- 36) J. N. Bennett, M. S. Thesis, Oakland, University (1978)
- 37) L. A. Paquett, M. J. Wyvratt, H. C. Berk, R. E. Moerck, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5845 (1978)
- 38) C. Moberg, M. Nilsson, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 4521
- 39) P. Olsson, O. Wennerstrom, *ibid.*, **1979**, 1721
- 40) A. Kranz, C. Y. Lin, *ibid.*, **95**, 5662 (1973); *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 1287
- 41) R. F. Tavares, E. Katten, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 1713
- 42) G. Buchi, A. Hauser, J. Limacher, *J. Org. Chem.*, **42**, 3323 (1977)
- 43) R. H. Martin, J. Jespers, N. Defay, *Helv. Chim. Acta*, **58**, 776 (1975)
- 44) H. H. Wasserman, P. M. Keehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4522 (1966)
- 45) H. D. Becker, K. Sandros, A. Arvidson, *J. Org. Chem.*, **44**, 1336 (1979)
- 46) G. I. Fray, A. W. Oppenheimer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1967**, 599
- 47) Y. Kitahara, M. Oda, S. Miyakoshi, S. Nakanishi, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 2149
- 48) M. J. Goldstein, S. A. Kline, *ibid.*, **1973**, 1089
- 49) M. J. Goldstein, D. P. Warren, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6539 (1978)
- 50) D. E. Minter, G. E. Fonken, F. T. Cook, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 711
- 51) M. Oda, H. Miyazaki, Y. Kitahara, *Chem. Lett.*, **1976**, 1011
- 52) F. Turecek, V. Hanua, P. Sedmera, H. Antropiusova, K. Mach, *Tetrahedron*, **35**, 1463 (1979)
- 53) L. H. Klemm, K. W. Gopinath, *J. Heterocycl. Chem.*, **2**, 225 (1965)
- 54) W. R. Roush, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3599 (1978)
- 55a) M. E. Kuehne, D. M. Roland, R. Hafter, *J. Org. Chem.*, **43**, 3705 (1978)
- b) M. E. Kuehne, T. H. Matsko, J. C. Bohnert, C. L. Kirkemo, *J. Org. Chem.*, **44**, 1063 (1979)
- c) M. E. Kuehne, J. A. Huebner, T. H. Matsko, *J. Org. Chem.*, **44**, 2477 (1978)
- 56a) E. J. Corey, R. L. Danheiser, S. Chandrasekaran, P. Siret, G. E. Keck, J. L. Siret, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 8031 (1978)
- b) E. J. Corey, R. L. Danheiser, S. Chandrasekaran, G. E. Keck, B. Gopalan, S. D. Larsen, P. Siret, J. L. Gras, *ibid.*, **100**, 8034 (1978)
- 57) L. H. Klemm, D. H. Lee, K. W. Gopinath, C. E. Klopfenstein, *J. Org. Chem.*, **31**, 2376 (1966)
- 58) A. J. Bartlett, T. Laird, W. D. Ollis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 496
- 59a) H. Greuter, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, **55**, 2382 (1972)
- b) J. Zsindely, H. Schmid, *ibid.*, **51**, 9510 (1968)
- c) H. Greuter, G. Frater, H. Schmid, *ibid.*, **55**, 526 (1972)
- d) H. Greuter, H. Schmid, and G. Frater, *ibid.*, **60**, 1701 (1977)
- 60) P. Yates, H. Auksi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 1016
- 61) C. A. Cupas, W. Schumann, W. E. Heyd, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2327 (1970)
- 62) A. Pryde, J. Zsindely, H. Schmid, *Helv. Chim.*

- Acta*, **57**, 1598 (1974)
- 63) R. M. Harrison, J. D. Hobson, A. W. Midgley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1973**, 1960
- 64a) W. Oppolzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3833 (1971)
- b) *Idem*, *Angew. Chem.*, **84**, 1108 (1972)
- c) *Idem*, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3834 (1971)
- d) W. Oppolzer, K. Keller, *Angew. Chem.*, **84**, 712 (1972)
- 65a) T. Kametani, K. Suzuki, H. Nemoto, K. Fukumoto, *J. Org. Chem.*, **44**, 1036 (1979)
- b) T. Kametani, Y. Kato, T. Honda, K. Fukumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 8185 (1976)
- c) T. Kametani, M. Tsubuki, Y. Shiratori, H. Nemoto, M. Ihara, K. Fukumoto, F. Satoh, H. Inoue, *J. Org. Chem.*, **42**, 2672 (1977)
- d) T. Kametani, H. Nemoto, H. Ishikawa, K. Shiroyama, K. Fukumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3378 (1976)
- e) T. Kametani, H. Nemoto, H. Ishikawa, K. Shiroyama, H. Matsumoto, K. Fukumoto, *ibid.*, **99**, 3461 (1977)
- f) T. Kametani, H. Matsumoto, H. Nemoto, K. Fukumoto, *ibid.*, **100**, 6218 (1978)
- g) T. Kametani, H. Nemoto, M. Tsubuki, M. Nishiuchi, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 27
- h) T. Kametani, Y. Hirai, Y. Satoh, K. Fukumoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 16
- i) T. Kametani, Y. Hirai, Y. Shiratori, K. Fukumoto, F. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 554 (1978)
- 66) R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6755 (1976); **99**, 5483 (1977)

書 評

「化学増刊 87」合成金属

— ポリアセチレンからグラファイトまで —

白川 英樹, 山邊 時雄 共編
化学同人; 182 ページ

合成金属は金属と異なり C, H, N, S などの非金属元素を中心に構成されており, その電導度は室温で $10^{-3} \sim 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 程度で金属に近い電導性をもち, 大きな異方性や特異な温度特性など興味ある物性を示す。その結果, これら合成金属は太陽電池, 有機伝導性物質, 新超伝導体などへの応用が考えられ, 理論および合成の両面から現在世界各国で活発な研究が行われている。特に最近, ポリアセチレンからグラファイトに至る炭素を骨格とした π 電子系化合物がヨウ素や Lewis 酸のドーピングにより金属に近い電気伝導度を示すことが見出され大きな注目を集めている。本書は合成金属に関する展望と総論に始まり, ポリアセチレンの合成, 固体構造, 電子状態, 振動スペクトル, NMR, ESR, 光学スペクトルに関する章およびドーピングしたポリアセチレンの電気的性質と

接合特性, ポリジアセチレンの合成, 構造, 物性と続き, 後半ではグラファイトおよびグラファイト層間化合物の物理化学, 物性, 電導度に関する概説があり, 最後は最近のトピックスでしめくられている。合成金属としては本書で特に詳細に取り扱われているポリアセチレンやグラファイト層間化合物の他に, 白金金属錯体, $(\text{SN})_x$, 電荷移動錯体なども興味ある物性を示すことが知られており, 本書でこの点に関する詳細な記述がないのが惜しまれる。しかし, 最近特に注目を集めているポリアセチレンとグラファイト系に関する現状と問題点を分子レベル, 電子レベルで理解し把握するには本書は恰好のものである。

(干鯛 眞信)