α -クロロスルフィドを用いる有機合成

新 井 和 孝*

α -Chlorosulfides in Organic Synthesis.

Kazutaka ARAI*

In recent years, α -chlorosulfides have been utilized as very useful synthetic intermediates. Firstly, in this article, the preparation methods of α -chlorosulfides are reviewed, and the critical points of the preparative reactions are summarized as follows: (1) selectivity of degree of the chlorination, (2) α , β -elimination of hydrogen chloride, (3) cleavage of C-S bond of sulfides, and (4) regioselectivity of the chlorination. Secondly, many types of the reaction of α -chlorosulfides are introduced together with each typical application in organic synthesis, classified in three groups. (1) the reactions with nucleophiles, (2) the reactions as electrophiles, and (3) miscellaneous reactions.

The scope and limitation of the synthetic utility of the reaction of α -chlorosulfides will be clarified in this review.

1. はじめに

有機硫黄化合物の合成化学分野での有用性は、新反応開発研究の進歩とあいまって近年増大し続けている。

2 価の硫黄電子の特性¹⁾である隣接陰イオンを安定化する能力、ソフト-ハードの考え方²⁾でのソフトな性格、酸化され易く、かつ置換的に脱硫し易い性格、またその逆に還元的にも脱硫され易い性格等々がこの有用性の増大の中で活かされてきた。その最も典型的な例として、隣接陰イオンを安定化する特性を活かした Corey および Seebach の 2-リチオ-1,3-ジチアン等を用いる、電荷反転法 ("Umpolung") の考え方³⁾が上げられる。

しかし 2 価の硫黄原子が逆に隣接陽イオンを安定化する特性を活かした研究は少なかった。たとえば表題の α -クロロスルフィドの研究例は意外に少なかったのである⁴⁾。この理由としては、(1) α -クロロスルフィド 1 が

純度良く合成しにくいこと、(2) α -クロロスルフィド 1 が不安定で分解しやすいこと、(3) 同族元素である酸素原子の隣接陽イオン安定化能力と比較して大きな優位性が認められなかったこと等が考えられる。しかし、その後少しずつこれらの点が改良され、また最近は不安定な性質を逆に利用したり、2 価硫黄原子の他の特性と組合せた特徴ある新反応が次々に開発されてきた。そこで、ここでは、 α -クロロスルフィド 1 を用いる有機合成について 1 の合成の問題と 1 を用いた最近の反応を筆者の経験を含めて紹介する。

2. α -クロロスルフィドの合成

2.1. スルフィドの塩素化 スルフィドの塩素化は一般的な α -クロロスルフィドの合成法である。これを例にとりて α -クロロスルフィドの合成の問題を紹介する。

2.1.1. 塩素化度の選択性 塩素ガスおよび塩化スルフルを用いるスルフィドの α 位の塩素化^{5), 6)}は古くから知られていたが、塩素化度の選択性が悪くたとえばメチルチオ基の場合、原料、モノクロル化物、ジクロル化物、トリクロル化物の混合物になってしまう問題があった。しかしこの問題は反応条件を穏かにし、反応試剤のモル比を正確にすることでほぼ解決できている。実験室的には、モル比を正確にできる点で塩素ガスなどよりは固体で量が測れる N -クロロコハク酸イミド 2 (以下 NCS と略す) が適している。その他、NCS は塩素化がほぼ中性

* 日産化学工業 (株) 中央研究所 ( )

* Nissan Chemical Industries Co., Ltd. ( )

条件で進められる点や、反応後の残基であるコハク酸イミドが通常の有機溶媒に難溶性であるため別によってほぼ完全に除去できる点でも実験室規模の場合には、望ましい塩素化剤といえる。NCS を用いる典型的な塩素化反応の例として 2-クロロ-1,3-ジチアン **3** の調製法⁷⁾ を詳しく紹介する (図 1 参照)。

Fig. 1

<2-クロロ-1,3-ジチアンの調製> 1,3-ジチアン **5** 0.18 g を、四塩化炭素 (あるいは乾燥ベンゼン) 3 ml で溶かしておき、これに粉末化した NCS **2** 0.22 g (1.1 倍モル) を 20℃ で 15 分かけて添加した後、さらに 20℃ で 15 分攪拌する。不溶物をろ過で除き、次の反応には必要な溶媒に置換して用いる。収率 90~95%。

この塩素化は室温で、しかもゆっくり添加する等の点で穏かな条件になっているが、同じ反応を、Gassman らは -70℃ という低温で行い中間体と考えられるスルホニウム塩 **7** を得ている⁸⁾ (図 2 参照)。低温過ぎてても別の

Fig. 2

生成物を与えるので注意を要する。

これら塩素ガスや塩化スルフリルや NCS 以外の塩素化剤としては五塩化リン、二塩化ヨードベンゼン **8**、塩化フェニルスルフェニル **9**、塩素化シアヌール酸 **10** 等がある⁹⁻¹²⁾。

なお工業的な規模の塩素化になると価格の点でも、また操作性の点でも塩素ガスや塩化スルフリルのような気体や液体の塩素化剤の方が固体のものよりも望ましいと考えられる。

2.1.2. α, β -ジクロル化物の発生 塩素ガスによる α 位と β 位に水素原子を持つスルフィドの塩素化では、生じた α -クロロスルフィドの脱塩化水素反応を経由する α, β -ジクロル化物の発生の問題がしばしばあった。

たとえばテトラヒドロチオフェン **11** の塩素化ガスを用いる塩素化の場合、ジクロル化物 **12** が目的の 2-クロロテトラヒドロチオフェン **13** とともに大量に生成した¹³⁾ (図 3 参照)。

Fig. 3

この問題に対し、Wilson らは脱塩化水素反応を防ぐため塩化水素を予め添加したり、あるいは二酸化硫黄を添加させて、**13** の収率を 80% で得た¹⁴⁾。また Kruse らは同じ塩素化を塩化スルフリルを用い、0℃ で反応させた後、等モル量のトリエチルアミンを加えて 2 段反応で行っている¹⁵⁾。過剰のトリエチルアミンはさらに脱塩化水素反応を促進させるので注意を要するだろう。さらに Tuleen らは NCS を用いて環状スルフィドの塩素化を行っているが **13** も得た¹⁶⁾ (図 4 参照)。

Fig. 4

このように種々の改良で、 α, β -ジクロル化物の発生は克服されてきたが、逆にこの脱塩化水素反応を利用した α -(アルキルチオ)アクリル酸類 **14** の合成法¹⁷⁾ などの研究もある。(図 5 参照)。

Fig. 5

2.1.3. C-S 結合の開裂 チオシクロブタン **15** のように立体的に歪み C-S 結合が開裂しやすい場合、目的の α -クロル化が進行せず C-S 結合が開裂した図 6 のような塩素化が起ってしまう¹⁸⁾。この反応は塩素化剤や溶媒によっても起り易さ変わる。たとえばベンジル トブチル

Fig. 6

スルフィド **16** は塩素化剤として NCS を用いた場合と塩化スルフリルを用いた場合とで図7のように生成物が変わってくる¹⁸⁾。ここで得られるジベンジルジスルフィド **17** は塩化ベンジルスルフェニルを経由して生成したと考えられる。

Fig. 7

筆者らのビス(アルキルチオ)メタンの NCS を用いる塩素化¹⁹⁾ の知見も合せると、C-S 結合の開裂の起り易さは表1のようにまとめられる。化合物の歪みが大きい場合や、反応溶媒の極性が大きい場合に切れ易いことがわかる。

Table 1 Increase of C-S bond cleavage in the chlorination reaction of sulfides^{18,19)}.

Reaction condition	Increase of C-S bond cleavage
Reagent	Cl ₂ , SO ₂ Cl ₂ > NCS
Solvent	CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ > CCl ₄ , benzene
Sulfide	(a) Number of ring members of cyclic sulfide 4 > 7 > 5, 6
	(b) Cyclic or not

2.1.4. 塩素化の位置選択性 Tuleen らは NCS を用いるスルフィドの α 位の塩素化の位置選択性に次のような傾向を見出し、「より酸性度の高い水素原子が塩素原子に置換される」と結論した¹⁸⁾。これは NCS による塩素化が図8のように進み特に A を生じる過程が律速であるためと考えられる。なおこの塩素化の反応機構の詳細

Fig. 8

については多くの議論がある²⁰⁾。

1,3-ジチアンおよび1,3,5-トリチアンの NCS での塩素化における位置選択性は図8の通り^{19,21)}で1,3,5-トリチアンにおけるジクロル化が Tuleen の結論に合っていない。これはおそらく、塩素化の最初の求電子的攻撃が電子密度の高い5位の硫黄原子上に起りスルホニウム塩 B を与え、これがジクロル化の位置を決めてしまうための例外と考えられる。

2.2. スルホキシドの Pummerer 反応 α -モノクロロスルフィドを選択的に合成する方法として、スルフィドをスルホキシドに酸化し、これに塩化水素などを作用させ Pummerer 反応によって α -クロロスルフィドを得る方法がある。この Pummerer 反応については沼田らの総説²²⁾でもふれられている。典型的な例²³⁾と不斉誘導ができるという新しい例²⁴⁾を図9に示す。この反応も、スルフィドの塩素化における塩素化度の選択性が酸化度の選択性に置き換ってはいるが、同じ難しさを含んでいる。

2.3. α -オキンスルフィドの置換反応 スルフィドの α 位を先ずラジカル反応でアシルオキシ化し、これを塩化水素で置換する方法である。ラジカル的アシルオキシ化反応については Rawlison と Sonnovsky の総説²⁵⁾がある。たとえばこの方法で合成した α -クロロスルフィドを用いた図 10 のような β -ラクタム合成へのスマートな利用例もある²⁶⁾。これについては後に α -クロロスルフィドとアミンの反応の項(3.4.)でもふれる。

Fig. 10

2.4. ジアゾ化合物と塩化スルフェニルの反応 Sheehan らはジアゾペニシリン誘導体 18 に塩化スルフェニル 19 を作用させて α -クロロスルフィド 20 を得、さらにメタノリシスおよび還元を行い新規なペニシリン誘導体 21 を得た²⁷⁾(図 11 参照)。この反応は古くから

Fig. 11

知られたジアゾ化合物と塩化スルフェニルの反応²⁸⁾を巧みに展開している。

2.5. カルボニル化合物と塩化チオニルの反応 Oka らは塩化チオニルを用いカルボニル基の α 位の活性メチレンを一度に塩素化と塩化スルフェニル化する方法を開発し、 α -イミノケトンや1,2-ジケトンの合成に利用した²⁹⁾(図 12 参照)。さらに Oka らはこの反応をチオカルボニルイリド 22 の合成法としても利用した³⁰⁾(図

Fig. 12

Fig. 13

13 参照)。

3. α -クロロスルフィドと求核試剤との反応

α -クロロスルフィドの合成はこのように通常の有機合成よりは多くの制約を受けるが、ほぼ定量的にスルフィドから得られる場合も少なくないので合成用の試薬として期待できる。その際のもう一つの問題は水分や熱に対する α -クロロスルフィドの不安定さである。しかしこれらは著しい場合でも、現在合成化学者が日常的に用いている Grignard 試薬や有機リチウム化合物と同程度で要時調製することなどで解決できる。以下 α -クロロスルフィドの反応と合成面への応用について述べるが、この章ではまず求核試剤との反応を述べる。

3.1. 水による分解; ケトンおよびアルデヒド合成への利用 α -クロロスルフィドは水によって分解される。たとえば(クロロメチル)メチルスルフィド 23 はホルムアルデヒドとビス(メチルチオ)メタン 24 とに分解され³¹⁾、2-クロロ-1,3-ジチアン 3、および2-クロロ-1,3,5-トリチアン 4 はそれぞれ二量体 25 および 26 に分解される³¹⁾(図 14 参照)。これは加水分解によって

Fig. 14

生じた α -ヒドロキシスルフィド **27** がすぐにアルデヒド **28** とチオールに分解し³²⁾ このチオールがもう一分子の α -クロロスルフィドと反応し **29** を与えたものと考えられる (図 15 参照)。

Fig. 15

29 も酸化的に脱硫すれば **28** に導けることに着目し, Paquette らはハロゲン化アルキルからアルデヒド類 **30** を³³⁾, Bakuzis らはさらにシクロペンテン誘導体 **31** を合成した³⁴⁾。また Gassman らもメチルチオメチル基を同様に塩素化, 加水分解してオルト位にホルミル基を持つアニリン類, フェノール類を合成している³⁵⁾。ケトン合成へも Gassman らがイサチン誘導体 **32** で応用した³⁶⁾ (図 16 参照)。ここで注意したいのはジチオケ

Fig. 16

タールを経るアルデヒド合成 (3.5.で述べる) よりも弱い条件でカルボニルに変換されている点である。たとえば **30** (R=1-ナフチル) のように炭酸ナトリウム水溶液にあけるだけの場合もある。これは α -クロロスルフィドの水に対する不安定さをうまく利用した例といえるだろう。

3.2. アルコールとの反応; 保護基としての利用

α -クロロスルフィドはアルコールと通常は定量的に置換反応する。しかし **3,4** の場合は硫黄原子の隣接陽イオン安定化の効果が大きいためアルコキシ化物 **33** は, さらに分解し 3 量体 **34** を与えてしまう³⁷⁾。岡野らも 2-エトキ

シ-1,3-ジチオラン **35**³⁸⁾ でまた中山らも 2-アルコキシ-1,3-ベンゾジチオール **36** で³⁹⁾ 同種の分解反応を報告している。(図 17 参照)。

Fig. 17

アルコールと α -クロロスルフィドの通常の反応は定量的に進むので水酸基の保護基の導入法として用いられている。保護基を与える試薬として Corey らは (クロロメチル)メチルスルフィド **23** を⁴⁰⁾, Kruse らは 2-クロロテトラヒドロチオフェン **13** を利用した¹⁵⁾。 **23** の導入法については硝酸銀およびトリエチルアミンを共存させると汎用性が増すという研究もある⁴¹⁾。この保護基の特徴は塩基性および弱酸性条件に対する安定性で, 保護基の除去には水銀 (II) 塩などが用いられる。(クロロメチル)メチルスルフィド **23** はカルボン酸の保護基にも用いることができる^{15, 42)} (図 18 参照)。

Fig. 18

3.3. チオールあるいはスルフィドとの反応

α -クロロスルフィドとチオールは定量的かつ速かに反応する。図 15 で示した水による分解反応の後半にもそれが表われている。著者らは, 不安定な α -クロロスルフィドの確認の際にチオフェノールと反応させフェニルチオ置換体として単離した⁴³⁾。

α -クロロスルフィドはスルフィドの硫黄原子とも反応しやすい。例えば **3** や **4** は加熱による分解や, トリエチルアミンによる分解によっても図 17 の 3 量体 **34** を与える^{37, 44)}。これにはスルフィドの硫黄原子のソフトな性質と α -クロロスルフィドから発生するソフトな陽イオンとの親和性が影響しているものと考えられる。

3.4. アミンとの反応; β -ラクタム合成への利用

3や4はイミダゾールやコハク酸イミドとトリエチルアミン共存下で反応し38や39を与える⁴³⁾(図19参照)。

Fig. 19

またジエチルアミンなどのように塩基性が強くなると、図17と同じ分解反応を起してしまう。アミンとの反応は β -ラクタム合成⁴⁵⁾においてBaldwinらによってペニシリン、セファロスポリンの β -ラクタム環形成段階で巧みに利用されている⁴⁶⁾。ここではKoppelらの最近注目を集めている抗生物質であるノカルディシンA(Nocardicin A) 40の合成で用いられた例²⁶⁾を図20に示す。水素化ナトリウムを等モル量用いるので α -クロロスルフィドとアミドの窒素陰イオンの反応になっている。

Fig. 20

3.5. Grignard 試薬との反応; ホルミルカチオン等価体としての利用 TuleenらはスルフィドとNCSで α -クロロスルフィドを合成したが、その際 α -クロロスルフィドが不安定なので単離せず、NMRスペクトルで確認しただけでGrignard試薬と反応させ α -フェニルあるいは α -メチル置換体とした後、これを単離した⁴⁶⁾。著者やKruseらも3あるいは4とGrignard試薬の反応で同様の反応を行い2-置換体41を得た^{37, 47)}(図21参照)。ジチオケタール骨格はカルボニルと等価で、さらに酸化的に脱硫すればアルデヒド類に導ける⁴⁸⁾ので、3

Fig. 21

あるいは4はホルミルカチオン等価体として利用できる。ジチオケタール型のホルミルカチオン等価体としては、他にもCoreyら⁴⁹⁾の42、大河原ら⁵⁰⁾の43等多数知られているが、3や4は調製が容易なので使い易いと思われる。

Vedejsらは図22のようにチアンの2位を塩素化して得た2-クロロチアン44とビニルのGrignard試薬とを反応させた後、アリルスルホニウム塩46としこれをリチウムジイソプロピルアミド(LDA)と処理して環拡大させ47を得た⁵¹⁾。さらに、スルホニウム塩を経るこの面白い環拡大のための戦略をもう一度繰り返し結局12員環まで拡大した。チアンの2位はLDAなどではアニオン化しにくく、またビニルハライドと炭素陰イオンの反応性も悪いので44を経る必要があったと考えられる。

Fig. 22

3.6. 活性メチレン化合物との反応; 不飽和ケトン合成への利用 反応としては古く⁴⁾、図23のような各種の反応が知られている。3でもKruseらがマロン酸エ

Fig. 23

エナックと呼ばれる抗炎症剤であり、また同様にイソブチルベンゼンとの反応 (Run 2) から得られる化合物 **60** もイブフェナックと呼ばれる抗炎症剤である (図

Fig. 27

27を参照)。これら生理活性フェニル酢酸誘導体の新しい合成法としての展開が期待される。

田村らは他にスルホキシドと *p*-トルエンスルホン酸の Pummerer 条件下でも、この反応と同じ中間体である硫黄原子で安定化された炭素陽イオン **56** を発生させ、同様の反応を起している⁵⁶⁾。また Trost は反応系は異なるが **61** のような各種スルフィドを触媒量の *p*-トルエンスルホン酸で処理して、硫黄原子で安定化された炭素陽イオン **62** を発生させ分子内で Friedel-Crafts 反応を起こさせるルートを巧みな条件設定で成功させ、アルカライド合成などに利用した⁵⁷⁾。以上図 28 参照。

Fig. 28

4.2. エノールエーテル類との反応による α -置換カルボニル化合物の合成 この反応は広い意味では Friedel-Crafts 反応に属する。Paterson および Freming らが最近シリエノールエーテル類とのクロロスルフィドとの反応を研究し、ケトン、エステル、ラクトン、アルデヒドの α 位のアルキル化およびアルキリデン化の合成法として確立した⁵⁸⁾。さらに β , γ -不飽和ケトンについては γ 位のアルキル化およびアルキリデン化が起り **63** や **64** が得られることを示した⁵⁹⁾ (図 29 参照)。

Fig. 29

エナミンとの例としては、Taylor らが **3** の反応を報告している。得られる **65** は、1,3-ケトアルデヒドのアルデヒドのみをジチオエーテルで選択的に保護した形になっている⁶⁰⁾。1,2-ジケトン的一方のケトンのみがジチオエーテルで選択的に保護された形を得る方法については α -フェニルチオ- α -クロロケトン **66** を用いた最近の例がある⁶¹⁾ (図 30 参照)。

Fig. 30

5. α -クロロスルフィドを用いるその他の反応

5.1. カルベノイドとしての反応によるシクロプロパ

また大学院卒業後公私にわたってお世話になり、本拙文の投稿に際してもご指導頂いた相模中央化学研究所の土橋源一主席研究員、そして本投稿を積極的にご支援して下さいた日産化学中央研究所の赤林宏所長ならびに小久保良前副所長に厚く感謝します。

(昭和56年1月31日受理)

文 献

- 1) 大饗 茂, 有機イオウ化合物の化学(上下), 化学同人(1968)
- 2) R. G. Pearson, "Hard and Soft Acids and Bases", Dowden, Hutchinson, & Ross, Inc., Strousburg, Pennsylvania (1973)
- 3) D. Seebach, M. Kolb, *Chem. Ind.*, **1974**, 687
- 4) H. Gross, E. Höft, *Angew. Chem.*, **79**, 358 (1969)
- 5) H. Böhme, H. Fischer, R. Frank, *Ann.*, **563**, 54 (1949)
- 6) F. G. Bordwell, B. M. Pitt, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 572 (1955)
- 7) K. Arai, M. Ōki, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2183
- 8) P. G. Gassman, H. R. Drewes, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3002 (1974), P. G. Gassman, D. R. Amick, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 3463
- 9) M. A. Vasjanina, B. K. Xajrullin, *J. Org. Chem. USSR*, **12**, 2244 (1976)
- 10) K. C. Schreiber, V. P. Fernadez, *J. Org. Chem.*, **26**, 2478, 2910 (1961)
- 11) M. Ōki, K. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 1223 (1970)
- 12) A. J. Mura, Jr., D. A. Bennett, T. Cohen, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 4433
- 13) G. E. Wilson, Jr., R. Albert, *J. Org. Chem.*, **38**, 2156 (1973)
- 14) *idem, ibid.*, **38**, 2160 (1973)
- 15) C. G. Kruse, E. K. Poels, F. L. Jonkers, A. Gen, *ibid.*, **43**, 3548 (1978)
- 16) D. J. Tuleen, R. H. Bennett, *J. Heterocyclic Chem.*, **6**, 115 (1969)
- 17) S. Iriuchijima, K. Tanokuchi, K. Tadokoro, G. Tsuchihashi, *Agr. Biol. Chem.*, **40**, 1031 (1976)
- 18) D. J. Tuleen, T. B. Stephens, *J. Org. Chem.*, **34**, 31 (1969)
- 19) 新井和孝, 大木道則, 第8回構造有機化学討論会講演要旨集, P 44 (1975)
- 20) E. Vilsmaier, W. Sprügel, *Ann.*, **747**, 151 (1971); *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 625; etc.
- 21) 新井和孝, 東京大学学位論文(1976)
- 22) 沼田達男, 有合化, **36**, 845 (1978)
- 23) R. H. Rynbrandt, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 3553
- 24) M. Mikołajczyk, W. Midura, S. Grzejszczak, A. Zatorski, A. Chefczyńska, *J. Org. Chem.*, **43**, 2518 (1978)
- 25) D. J. Rawlison, G. Sonnovsky, *Synthesis*, **1972**, 1
- 26) G. A. Koppel, L. Mcshane, F. Jose, R. D. G. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3933 (1978)
- 27) J. C. Sheehan, T. J. Commons, *J. Org. Chem.*, **43**, 2203 (1978)
- 28) F. Weygand, H. J. Bestmann, *Chem. Ber.*, **89**, 1912 (1956)
- 29) K. Oka, S. Hara, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 695, 2939
- 30) K. Oka, A. Dobashi, S. Hara, *ibid.* **1980**, 3579
- 31) H. Böhme, *Ber.*, **74**, 248 (1941); H. Böhme, H. Fischer, R. Frank, *Ann.*, **563**, 54 (1949); F. G. Bordwell, G. D. Cooper, H. Morita, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 376 (1957)
- 32) H. Böhme, *Ber.*, **69**, 1610 (1936)
- 33) L. A. Paquette, W. D. Klobucar, R. A. Snow, *Synth. Commun.*, **6**, 575 (1976)
- 34) P. Bakuzis, M. L. F. Bakuzis, *J. Org. Chem.*, **42**, 2362 (1977)
- 35a) P. G. Gassman, H. R. Drewes, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7600 (1978)
- b) P. G. Gassman, D. R. Amick, *ibid.*, **100**, 7611 (1978)
- 36) P. G. Gassman, B. W. Cue, Jr., T. Y. Luh, *J. Org. Chem.*, **42**, 1344 (1977)
- 37) 筆者未発表
- 38) 三宅隆敏, 谷本重夫, 岡野正弥, 第33回日本化学会秋季年会講演要旨集, P 608 (1975)
- 39) 中山重蔵, 星野正松, 有合化, **37**, 655 (1979)
- 40) E. J. Corey, M. G. Bock, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 2643, 3269
- 41) K. Suzuki, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *Chem. Lett.*, **1979**, 1277
- 42) L. G. Wade, Jr., J. M. Gerdes, R. P. Wirth, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 689, 731
- 43) K. Arai, M. Ōki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 553 (1976)
- 44) C. G. Kruse, N. L. J. M. Broekhof, A. Wijsman, A. Gen, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 885
- 45) 平井功一, 有合化, **38**, 97 (1980)
- 46) J. E. Baldwin, A. Au, M. Christie, S. B. Haber, D. Hesson, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5957 (1975)
- 47a) K. Arai, H. Iwamura, M. Ōki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 3319 (1975)
- b) C. G. Kruse, A. Wijsman, A. Gen, *J. Org. Chem.*, **44**, 1847 (1979)
- 48) 1,3,5-トリチアンでの例, 菅原 正, 岩村 秀, 大木道則, 第3回有機硫黄・リン化合物討論会講演要旨集, P 35 (1975)
- 49) E. J. Corey, S. W. Walinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8932 (1972)
- 50) K. Hiratani, T. Nakai, M. Okawara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 3510 (1973)
- 51) E. Vedejs, M. J. Mullins, J. M. Renga, S. P. Singer, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 519

- 52) B. M. Trost, R. A. Kunz, *J. Org. Chem.*, **39**, 2648 (1974)
- 53) H. J. Reich, J. M. Renga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 135
- 54) H. Gross, G. Matthey, *Chem. Ber.*, **97**, 2606 (1965)
- 55) Y. Tamura, H. Shindo, J. Uenishi, H. Ishibashi, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 2547
- 56) 田村恭光, 新堂裕久, 崔 洪大, 上西潤一, 石橋弘行, 第9回有機硫黄リン化合物討論会講演要旨集, P 21 (1981)
- 57) B. M. Trost, M. Reiffen, M. Crimmin, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 257 (1979)
- 58) I. Paterson, I. Freming, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 993, 995, 2179
- 59) I. Freming, I. Paterson, *ibid.*, **1979**, 3209
- 60) E. C. Taylor, J. L. LaMattina, *ibid.*, **1977**, 2077
- 61) L. Duhamel, J. Chauvin, A. Messier, *ibid.*, **1980**, 4171
- 62) S. Julia, C. Huynh, D. Michelot, *ibid.*, **1972**, 3587
- 63) C. Huynh, V. Ratovelomanana, S. Julia, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1977**, 710
- 64) G. Boche, D. R. Schneider, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 4247
- 65) T. Balaji, D. B. Reddy, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 3434 (1979); U. Schöllkopf, F. P. Woerner, E. Wiskott, *Chem. Ber.*, **99**, 806 (1965)
- 66) D. F. Travares, R. E. Estep, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 1229
- 67) M. Mikołajczyk, S. Grzejszczak, A. Zatorski, *ibid.*, **1976**, 2731
- 68) R. H. Mitchell, *ibid.*, **1973**, 4395

次 号 予 定

「80年代有機合成化学工業における技術革新」特集号

巻 頭 言

有機合成の意義	亀 谷 哲 治
「80年代有機合成化学工業における技術革新」特集号 序にかえて	廣 部 雅 昭
酵素の有機合成への応用	小 倉 協 三 古 山 種 俊
酵素反応を利用した有機合成の展望	清 水 昌 明 山 田 秀 明
機能性膜の開発とその展望	国 武 豊 喜
酵母の ATP エネルギーを利用するバイオ・リアクタ	枡 倉 辰六郎 立 木 隆博 矢 野 俊 節 門 脇 節
遺伝子操作による物質生産の現状と将来	斎 藤 日 向
バイオマスの化学的利用における技術革新の展開	鈴 木 明
C ₁ 化学の展望	山 口 光 男
脂肪族化合物から芳香族化合物の合成とその将来的意味	小 田 良 平
高選択性有機合成の展望	野 依 治 高 谷 秀 正
電解有機化学工業	三 角 照 之 藤 本 榮 助
ニューイソプレネミカルズ	浅 井 治 海
中低圧法低密度ポリエチレンの製法と物性	清 水 明
エレクトロニクス産業と機能性有機材料	柴 山 恭 一 小 野 博

REVINDEX, 新しい合成, 協会記事ほか

© 本特集号は若干増刷致しますので会員諸氏はお知り合いの方へご周知方お願い申し上げます。

頒価: 2,500 円 (送料共)