trans-二重架橋エチレンの合成とその立体化学

中 崎 昌 雄*・山 本 浩 司*

Syntheses and Stereochemistry of *trans*-Doubly Bridged Ethylenes.

Masao NAKAZAKI* and Kōji YAMAMOTO*

1977 witnessed almost simultaneous announcements of two completely independent syntheses of *trans*-doubly bridged ethylenes, one from Osaka University group and the other from Northwestern University group.

This review provides a critical survey on the recent development in the chemistry of this unique and fascinating class of cyclic compounds with unsaturated center buried in the molecular cavity.

はじめに

エチレンのトランス位をメチレン鎖で架橋した *trans*-シクロアルケン は 1948 年 Stoll ら¹⁾ がシベトンの精製のさいトランスシクロアルケン骨格をもつ化合物を単離したのが最初の例である。以後, Blomquist²⁾ や Cope ら³⁾ により *trans*-シクロアルケンの合成法が研究され, この分野は飛躍的に進歩した。この化合物は架橋鎖が短くなり, 二重結合が架橋鎖をくぐりぬけて回転できなくなると面性不斉をもつキラルな化合物となり, 鏡像体に光学分割できるようになる。1962 年 Cope らは *trans*-シクロオクテンの光学分割⁴⁾ を実際におこないこのことを証明した。このような経過をへて *trans*-シクロアルケンの化学は有機立体化学の中で興味のもたれる一つの分野を形成するようになった。しかし, 最近になり *trans*-シクロアルケンのエチレン基の残ったもう一方のトランス位を架橋した新しいタイプの *trans*-二重架橋エチレンの合成が発表され, この分野は新たな展開を見せるにいった。本稿ではこれまでのこの分野の発展の過程を振り返りながら, 現在の進展状況を紹介していきたいと思う。

1. *trans*-シクロアルケン化学

エチレン 1 の両末端を長いメチレン鎖で架橋する場合, シス位を結んだ *cis*-シクロアルケン 2 とトランス位を結んだ *trans*-シクロアルケン 3⁵⁾ ができてくる。一般的にはトランス体 3 の方がシス体 2 より立体的に不利だと考えられるが, 架橋鎖が十分長いとむしろトランス体の方が安定になり, 天然物中でもかなりトランス骨格をもった化合物⁶⁾ が知られている。

ではこの *trans*-シクロアルケンの合成はこれまでどのようにして行われてきたのか簡単に振り返ってみることにする。このトランス骨格は主として次の 2 つの合成ルートが利用されてきた。

合成法(A)では化合物 4 の置換基 X をうまくトランス脱離 (−HX) させてトランス骨格へ導く方法であり, (B)法はシス体 6 の立体配置変換でトランス体 5 へ導く方法である。*trans*-シクロアルケン化学の進歩は(A)法を利用した Blomquist²⁾, Cope³⁾ の研究に負うところが

* 大阪大学基礎工学部 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Engineering Science, Osaka University ()

大きいし、後に(B)法による二重結合の立体配置をシスからトランスへ変換する方法⁷⁾も多く開発されるようになり、trans-シクロアルケン合成はさらに容易となった。

この trans-シクロアルケン 5 は興味ある topological な性質をもつ化合物の一つである。架橋鎖が十分長いシス体 2 とトランス体 3 ではいずれもアキラルな化合物であるが、架橋鎖が短くなるとその様子は変ってくる。すなわち、架橋鎖の短い trans-シクロアルケン 8 ではエチレン基をベンゼン環に置き換えたパラシクロファン系アンサ化合物 9⁸⁾と同様に面性不斉⁹⁾をもつキラルな化合物となり、二重結合が架橋鎖の間をくぐりぬけて回転することができなくなると鏡像体で光学分割することができるようになる。

Blomquist²⁾は早くからこのことに気付き、trans-6-シクロノネンの光学分割を試みたが不成功に終り、架橋鎖 7 個では光学的に不安定であることがわかった。trans-シクロアルケン 7 には適当な官能基がないため、その光学分割は困難であると考えられていたが、1962 年 Cope らは α -メチルベンジルアミンを含む白金錯体にて trans-シクロオクテン 8 の光学分割⁴⁾に成功し、その絶対配置¹⁰⁾を中心性キラリティーをもつ化合物 10 に導き決定した。

2. trans-二重架橋エチレン

trans-シクロアルケンの化学はほぼ 1960 年代で完成の域に達した感があったが、最近になり trans-シクロアルケン 3 のエチレン基の残ったもう一方のトランス位を架橋した新しいタイプの trans-二重架橋エチレン 12 の合成が相次いで発表されるようになり新たな進展を見せるにいった。

この型の化合物は Cahn, Ingold, Prelog ら¹¹⁾により面性キラルな化合物の例として記載されているが、これに類似した系としては二重架橋アレン 13¹²⁾、二重パラ架橋ベンゼン 14 ([m][n] パラシクロファン)¹³⁾、積層化合物 15 ([n] chochin)¹⁴⁾などが知られている。これらの化合物はすでに合成され、14, 15 についてはその光学活性体の合成¹⁵⁾、さらには絶対配置の決定¹⁶⁾もなされている。特に二重パラ架橋ベンゼン 14 のベンゼン環をエチレン基に置き換えたものがすなわち trans-二重架橋エチレン 12 となり、両者の topological な性質も全く同じである。

たとえば、trans-シクロアルケン 7 のようなモノ架橋体の場合にはその光学的安定性¹⁷⁾は架橋鎖の長さによって左右され、架橋鎖が十分長くてエチレン基の回転が容易になるとラセミ化する。しかし、二重に架橋された 12 ではこのような過程でラセミ化は起らず回転によって新しい立体配座異性体を発生する。

2つの架橋鎖が等しいとき、それぞれが同一面側 (syn) に存在する場合と反対 (anti) の場合とで一種のトランス、シス異性体 16, 17 が生じてくる。架橋鎖が異なるとさらにその異性体の数は増してくる¹³⁾。

このような topological な興味もさることながら、12 の特異な構造からもわかるように架橋鎖がエチレン基の上下を十文字の型で被っているため、エチレン基の化学反応性がどのようになるか、また、架橋鎖が短くなったとき生じるねじれた π -電子系に基づく物性の変化、さらにはこのタイプの光学活性体の性質などに興味もたれてくる。

2.1. 合成法 trans-二重架橋エチレン 12 を合成する場合、その方法として次の 2 案が考えられる。

(A)法は単環性の *trans*-シクロアルケンの合成法です。前に述べた立体配置変換法である。この場合、まず12の前駆体である *cis*-二重架橋エチレン21を作り、これを何んらかの手段にて異性化させ目的のトランス体12へ誘導する方法である。このルートではどのような方法でシス体21からトランス体12へ変換させるかの外に、たとえ変換が起っても生成物中にはシス体とトランス体の混合物になることが予想され、単環性の場合のようにシス体、トランス体の分離が容易にできるかが問題となる。このようなことを考慮に入れると、合成ルートがかなり長くなると思われるが、*trans*-1,2-置換シクロアルケン22の研究が進んでいる(B)法はかなり確実性が高いと思われる。

1977年にほぼ同時にこれら2つの合成法を利用した *trans*-二重架橋エチレン12の合成が発表された。

2.2. 命名法 これまでのIUPAC命名法では *cis*-二重架橋エチレン21と *trans*-二重架橋エチレン12を区別して命名することが困難であるように思われることから、Marshall¹⁸⁾らはこの新しいタイプの化合物に対し“[a. b] betweenanene”という一般名を考案した。これは二重結合(“ene”)が架橋鎖a, bのアルキル基(“ane”)の間(“between”)にはさまれていることを意味している。一方、我々は¹⁹⁾まづ最初分子のもつ対称要素(たとえば、21, $m=n$: D_{2h} , 12, $m=n$: D_2)を頭につけて命名し、シス・トランスの区別をすることにしたが、後に別の慣用名として“[m][n] screw [p] ene”²⁰⁾を提案した。この場合、m, nは架橋鎖の長さで、pは不飽和基の数を表わしている。この方法だと *trans*-二重架橋エチレン12([m][n]screw[1]ene)および二重架橋アレン13([m][n]screw[2]ene), さらに二重架橋クムレン等の命名にも適用でき便利である。しかし、最近K. Loening (Chemical Abstracts Service, Director of Nomenclature) はこれまでの命名法²¹⁾のSequence-Ruleを広義に解釈し、*cis* 21および *trans* 12に対し、それぞれ *Z* および *E* として表示することができたと述べている。ここではMarshall および我々の提案した慣用名を用いて記述することにする。

2.3. (±)-[8.8]Betweenanene 12 a ((±)-[8][8]Screw[1]ene), (±)-[10.8]Betweenanene 12 b ((±)-[8][10]Screw[1]ene)の合成²²⁾ 我々は二重パラ架橋ベンゼン14の研究を発展させ、これのエチレン同族体である *trans*-二重架橋エチレン12¹⁹⁾を(A)法による短かいルートで合成に成功した。

環状アセチレン23から出発して、これをニッケル触媒下ブタジエン2分子と共重合させてトリエン24に導き、

部分還元して *cis*-二重架橋エチレン21 a, bを収率よく得た。21 a, bを低圧水銀灯により直接光照射するか、増感剤(キシレン)を用いた光照射により目的とする *trans*-二重架橋エチレン12 a, 12 bを導いている。最後のシス〜トランス混合物の分離はジクロロカルベンとの反応性の差を利用し、シス体を付加物27として分離し、純粋なトランス体の単離に成功した。

この方法では光異性化率の高い12 bの場合、環状アセチレン23 bより全収率が27%と高い値を示している。これより架橋鎖の短かい系では酸塩化物25からBlomquistらの方法²³⁾を利用してジケトン26に導き、次いで還元カップリング²⁴⁾を行いシス体21 c, 21 dに導いた。これらの低圧水銀灯による直接光照射では全くトランス体の生成は認められず、二重架橋体では従来の単環性シクロアルケン²⁷⁾とは異なる立体的要因が加わり、光異性化はかなり困難になるものと考えられる。表1に

1) 1,3-butadiene, Ni(AcAc), PPh₃, AlEt₃, toluene
2) H₂, Ni 3) NEt₃, ether; KOH, EtOH 4) Zn(Cu), TiCl₄, DME
5) direct hν, hexane or hν, hexane, xylene 6) 50% aq NaOH, CHCl₃, CH₃(CH₂)₁₅N⁺Me₃Cl⁻

Table 1 Photoisomerization of *cis*-doubly bridged ethylene 21

m	n	condition	<i>cis/trans</i>
6	6	185 nm (direct)	∞
7	7		∞
8	8		9
8	10		0.5
8	8	sensitized(xylene)	∞
8	10		2.4
10	10		1.0

光照射による *cis*-二重架橋エチレン **21** の光異性化率を示す。

トランス体 **12** は対応するシス体 **21** に比べ顕著な諸性質の差が観察された。まず化学的性質の一つとして、合成の段階でも述べたようにカルベン付加反応があげられる。シス体では容易に付加が起るのに対し、トランス体ではその分子構造が示すように二重結合の上下が架橋鎖で被われているためカルベン付加は全く起らない。同様のことは水素化、エポキシ化反応でも認められている。

一方、物理的性質として UV, NMR スペクトルを示しておくが、これらのデータはこのタイプの化合物として発表された最初のものである。

Fig. 1 NMR spectra of "*cis*"-**21 a** and "*trans*"-**12 a** doubly bridged ethylenes (60 MHz, in CCl_4).

Fig. 2 NMR spectra of "*cis*"-**21 b** and "*trans*"-**12 b** doubly bridged ethylenes (60 MHz, in CCl_4).

トランス体 **12** の NMR スペクトルは対応するシス体 **21** に比べ、対称の変化にともなったアリル位プロトンの吸収の変化が認められ、トランス体では 3 群に分れ複雑なパターンを示すようになる。

Fig. 3 Ultraviolet spectra of "*cis*"-**21 a**, "*trans*"-**12 a**, and "*trans*"-**12 b** doubly bridged ethylenes in hexane.

Table 2 Ultraviolet spectrum data of *trans*-doubly bridged ethylenes in hexane.

Compd.	λ_{max} , nm (ϵ)
" <i>cis</i> "- 21 a	201.5 (10,500) 206 sh(9,900) 213 sh(5,600)
" <i>cis</i> "- 21 b	202 (9,000) 206 sh(8,800) 213 sh(5,000)
" <i>trans</i> "- 12 a	201 sh(3,300) 222.5 (5,400)
" <i>trans</i> "- 12 b	200 sh(3,900) 217.5 (6,600)

UV スペクトルにおいても顕著な変化が認められ、特に架橋鎖の短いトランス体 **12 a** ではシス体 **21 a** に比べ、吸収極大波長の大きな深色移動と吸収強度の減少が観察されている。

trans-二重架橋エチレン合成の成功はさらに [3] chochin **15**^{14,15)} のエチレン同族体である積層型 *trans*-二重架橋エチレンの合成へと進展している。中崎、山本らはこれら二層型 **33**, **34**, 三層型 **38**, **39**, **40** の合成を目指し研究を進めているが、いずれの場合も最終の光異性化により生成する各異性体の分離に成功していない。

- 1) 1,3-butadiene, Ni(AcAc)₂, PPh₃, AlEt₃; 2) H₂, Ni
3) direct hv, hexane

- 1) SOCl₂; Et₃N, KOH 2) Zn(Cu), TiCl₃, DME 3) direct hv

2.4. (±)-[10.10]Betweenanene 55 ((±)-[10], [10]Screw[1]ene)の合成 Marshall グループは合成法(B)を利用した *trans*-二重架橋エチレンの合成¹⁸⁾ を中崎, 山本¹⁹⁾ とほぼ同時に発表した。彼らは以前からこのタイプの化合物の合成に興味をもち, 先づ合成法(B)の重要な鍵物質である *trans*-1,2-置換シクロアルケン 22 の合成研究を進め, 環状ホスフェート誘導体 45 の還元的脱離により *trans*-1,2-ジメチルシクロドデセン 47²⁸⁾ の合成を行っている。1,2-シクロドデカジオン 41 をジエポキシドとした後, トランス体 42 およびシス体 43 を分離し, 次いでトランス体 42 よりトランスジオール 44 をえた。これを環状ホスフェート 45 に導き, つづいて還元的脱離を行うと, *cis*-および *trans*-1,2-ジメチルシクロドデセン (46 : 47 = 8 : 92) の混合物を与えること

- 1) NaH, (Me)₃S⁺I⁻ 2) LiAlH₄ 3) n-BuLi; Cl₂PON(Me)₂
4) Li, NH₃

がわかった。

最近ではビスクロオキシラン 48 をトランス開裂させて, *threo*-シアノヒドリン 49 に導き, 還元的 *syn*-脱離により純粋な 47 の合成²⁹⁾ をも行っている。

これらの *trans*-1,2-置換シクロアルケンの研究成果は当然次の目標である *trans*-二重架橋エチレンの合成へと進んだ。これまでの確立された合成法に従って *trans*-1,2-ジブテニル置換シクロドデセン 52 を作成し, 以下に示す方法にて (±)-[10.10]betweenanene 55 の合成¹⁸⁾ に成功した。

- 1) n-BuLi, Cl₂PO₂Et 2) Li, NH₃ 3) R₂BH, H₂O₂, NaOH
4) TsCl, C₆H₅N 5) NaCN 6) KOH, HCl 7) CH₂N₂ 8) Na-K, xylene, Me₃SiCl 9) n-Bu₄NF 10) Ac₂, C₆H₅N 11) LiAlH₄ 12) n-BuLi; Cl₂PONMe₂ 13) H₂, Pt

トランスジオール 50 から導かれる環状リン酸エステル 51 を立体選択的に *syn*-脱離させてトリエン 52 に誘導した後, 常法に従って炭素鎖をのばし, ジエステル 53 とする。これをアシロイン縮合にて閉環し, 還元することにより目的とする 55 を合成した。また対応するシス体 57 もシスジオール 56 から同様の過程をへて合成している。後に合成法を改良し, シクロドデカノン 58 より 12 段階をへて全収率 2.9 % で 55 の合成を行っている³⁰⁾。

- 1) HNMe_2 , CH_2O 2) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ 3) CH_3I 4) Ag_2O , Δ 5) Br_2 , CHCl_3
 6) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgCl}$, THF, HMP 7) $(\text{SiAm})_2\text{BH}$, THF, H_2O_2 , NaOH
 8) $p\text{-TsCl}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 9) NaCN , Me_2SO 10) $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$, ether; H_2O_2 ,
 11) TiCl_3 , $\text{Zn}(\text{Cu})$, DME 12) H_2 , Pt-C

また Marshall らも(B)法を利用したシス二重架橋体の酸による転位³¹⁾で *trans*-二重架橋エチレンの合成を試みている。ベンゼン~酢酸中シス体 **57** を H_2SO_4 で処理すると容易に異性化が起り、*cis/trans*=1/49 の混合物を与え、シス体は *m*-クロロ過安息香酸によりエポキシド **62** として分離することができ、これは簡単な *trans*-二重架橋エチレンの合成法であると発表した。

- 1) ArCO_3H 2) $\text{LiN}(\text{i-Pr})_2$, DME, $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 3) O_3 , CH_2Cl_2 ; Me_2S 4) TiCl_3 , $\text{Zn}(\text{Cu})$, DME

しかし、実際はこの異性化でトランス体 **55** ができるのではなく、二重結合が転位した三置換アルケン **63**³²⁾ が生成したことに気付き、この構造はアシロイン **64** より別途合成したものと比較することにより確かめられ、先の報告の訂正がなされた。**63** は **55** と非常に類似した反応性を持ち、エポキシ化に対しても不活性であったことから、このような誤りが生じたものと思われる。結局、このシス体 **57** の光異性化により *cis/trans*=1/1 の混合物を与えることが示され、中崎、山本らの光異性化による合成法が現在までのところもっとも便利であると結論している。

Nickon ら³³⁾ も酸によるオレフィンの異性化研究を進め、*trans*-二重架橋エチレン合成の重要な target 化合物となる *cis*-二重架橋エチレンの簡易合成法を発表した。

- 1) TiCl_4 , Zn 2) CF_3COOH 3) $h\nu$, xylene, hexane

シクロドデカノン **58** の 2 分子カップリングによりオレフィン **65** と **66** の混合物に導き、これをトリフルオロ酢酸中室温で処理すると *cis*-二重架橋エチレン **67** と三置換エチレン **68** の混合物を与える。この両者をカラムクロマトグラフィーにより分離して **67** (収率 20%) をえた。あとは中崎、山本らの方法に従って光照射して(±)-[11.11]betweenanene **69** を導いている。

2.5. (±)-[10.7]Betweenanene **75** ((±)-[7][10]Screw[1]ene) の合成 最近、イタリアのグループはこれまでの合成法とは異った立体特異的 sigmatropic 転位を利用した *trans*-二重架橋エチレンの合成法³⁴⁾を開発した。

- 1) $\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{SH}$, KOH , EtOH 5) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$, Me_2SO
 2) $p\text{-TsCl}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 6) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$, CH_2Cl_2
 3) LiBr , CH_3COCH_3 7) $0.5\text{eq KO}^t\text{Bu}$, THF- Bu^tOH , -70°C
 4) NaH , DME 8) $1\text{eq KO}^t\text{Bu}$, THF- Bu^tOH , -40°C

2-ブロモシクロドデカノン **70** から 5 段階へて導かれるスピロスルフィド **71** をメチル化するとシス **72** およびトランス **73** のスルホニウム塩混合物がえられる。これに [2.3] sigmatropic 転位を行い、硫黄を含む (±)-[10.7] betweenanene **75** を合成した。この転位の際、シス **72** はトランス **73** に比べ反応が早く進行し *cis*-二重架橋エチレン **74** を与えることから、反応条件を調節すると未反応のトランススルホニウム塩 **73** を回収することができる。そこで回収したトランス体 **73** につき同様の反応をくり返すと目的の **75** が得られてくる。現在、硫黄の

脱離を試みており、これに成功すると、これまでのうちで最も架橋鎖の短い *trans*-二重架橋エチレンができることになる。

2.6. 光学活性 *trans*-二重架橋エチレン (–)-(R)-[8.8]Betweenanene(12a)((–)-(R)-[8][8]Screw[1]ene) の合成 *trans*-二重架橋エチレン 12 は面性キラリ化合物であり、同じ topological な性質をもつ [m][n] パラシクロファン 14 のエチレン類似体であることは前に述べた。光学活性 14 についてはすでに合成され、その絶対配置¹⁶⁾が決定されている関係上、このエチレン類似体である 12 の光学活性体を合成し、その chiroptical な性質を比較することは興味深いことである。12 a は2つの *trans*-シクロデセン骨格を合せもつ D₂ 対称の化合物であり、Copeらの合成した光学活性 *trans*-シクロオクテン⁴⁾の counterpart としてこの光学活性体の合成は重要である。このようなことから光学活性 12 a の合成はこの分野で残された重要な課題の一つでもある。最近、我々の所で光学活性[8.8] betweenanene 12 a³⁵⁾の不斉合成とその絶対配置の決定が行われた。

この研究を紹介する前に面性不斉化合物のキラリティーの表示法^{11,36)}につき *trans*-シクロオクテン 8 を例にとり述べ、あとでこの研究につき紹介していくことにする。先づ、最初はキラリティー面として二重結合を含む平面を選ぶ。次いでパイロット原子の選定であるが、こ

れはキラリティー面の外にあってこの面に一番近い面外の原子を選ぶ。この化合物は C₂ 点群に属しているため、パイロット原子 A, B は等価であり、どちらを選んでも結果は同じことになる。今パイロット原子 A から眺め面性キラリティー則を適用していく。A からキラリティー面に進み面の中で順位の高い方へたどると、このたどる方向はパイロット原子からみて右まわりであるため R となり、この化合物の絶対配置は R と表示されることがわかる。

話をもとにもどし、中崎、山本らの合成法を紹介する。*cis*-二重架橋エチレン 21 a の臭素化により得られる臭化物 76 をアセテート 77、アルコール 78 をへて *cis*-不飽和ケトン 79 に導き、これの光異性化を検討した。その結果、これまでの *cis*-二重架橋エチレン 21 a に比べ *cis*-

不飽和ケトン 79 はヘキサン中中圧水銀灯で光照射すると容易に *trans*-不飽和ケトン 80 に変化することが認められた。そこでこの 79 をキラリな溶媒 (L_g-(+)-酒石酸ジエチル) 中で光異性化させると、*cis*/*trans*=1/7 の混合物を与え、(–)-*trans*-不飽和ケトン 80, $[\alpha]_D^{22} -13^\circ$, の不斉合成に成功した。あとはこのケトン還元することにより (–)-12 a, $[\alpha]_D^{22} -2.3^\circ$ (イソオクタン), $[\theta]_{222,5\text{ nm}} -1.8 \times 10^3$ (イソオクタン), に導いている。これは (–)-(R)-*trans*-シクロオクテン 8⁴⁾, $[\theta]_{196\text{ nm}} -1.41 \times 10^6$ (シクロヘキサン) および (–)-(S)-ビスシクロ[3.3.1]-1(2)-ノネン 81³⁷⁾, $[\theta]_{213\text{ nm}} -1.36 \times 10^6$ (シクロヘキサン) を基準にすると光学収率 0.5~1.0% であると考えられる。また、ラセミの *trans*-

1) NBS, CCl₄, (C₆H₅CO)₂O₂ 2) MeCO₂Ag, AcOH–C₆H₆ 3) KOH, MeOH 4) CrO₃, H₂SO₄, CH₃COCH₃ 5) hν, Lg-(+)-diethyl tartrate

二重架橋エチレン 12 a を光学活性ポリトリフェニルメルメタアクリレート樹脂³⁸⁾を用いたカラムクロマトグラフィーによっても容易に部分光学分割³⁹⁾されることが知られている。

光学活性 (–)-12 a および絶対配置の決定されている (–)-(R)-8 および (–)-(S)-81 の Scott's octant 投影⁴⁰⁾を(図4)に示す。(–)-12 a の架橋メチレン鎖はいずれも (–)-front および (–)-rear octant 領域に存在し、これらの CD スペクトル(図5)は $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移にもとづく (–)-Cotton 効果を示していることから、(–)-12 a の絶対配置は R 配置であること

Fig. 4 Octant projections of (–)-(R)-*trans*-cyclooctene 8, (–)-(S)-bicyclo[3.3.1]non-1(2)-ene 81, and (–)-(R)-betweenanene 12 a.

Fig. 5 CD spectra of (—)-(R)-trans-cyclooctene 8 (---)(in cyclohexane), (- - -)(S)-bicyclo[3.3.1]non-1(2)-ene 81 (- · - ·)(in isooctane), and (—)-(R)-betweenanene 12 a (—)(in isooctane).

が確認された。

Marshall グループも光学活性体の合成を目指し研究を進めている。これまでの合成法から考えて光学活性 trans-二重架橋エチレンを合成するためには重要な鍵物質である trans-ジアルキル置換シクロアルケン 22 の光学活性体をうるが必要とされる。このような観点からまづ前段階として光学活性 trans-ジメチルシクロデセン 86⁴¹⁾ の合成を行っている。

1) LiAlH_4 , DME 2) Ac_2O , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 3) Li , NH_3 , THF 4) $(\text{Siam})_2\text{BH}$, THF; H_2O_2 , NaOH 5) ClCrO_3H , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, CH_2Cl_2 6) $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$, C_6H_6

ビスシクロアルコール 82⁴²⁾ をカンファスルホネートとして光学分割し, (+)-アルコール 82 を LiAlH_4 で処理して環開裂したジエンアルコール 83 とエンアルコール 84 の混合物をえた。83 を単離し 4 段階をへてアルデヒド 85 とした後, 脱ホルミルを行って (-)-trans-1,

2-ジメチルシクロデセン 86 を高い光学純度でうることに成功した。今後はこの方法を trans-二重架橋エチレンの合成に応用し, 光学活性体の合成を試みるものと思われる。

最後に, 本稿の書き終った時点で Marshall らの光学活性 [22.10] 88 a および [26.10] betweenanene 88 b の合成⁴³⁾ が発表されたので簡単に付記しておきたい。

1) $h\nu$, xylene, cyclohexane 2) (+)-monoperoxycamphoric acid, CHCl_3

シス体 87 の光異性化により得られるトランス体 88 は片側に非常に長い架橋をもつため, 架橋鎖の回転 $88 \rightleftharpoons 89$ がかなり容易に起ることが考えられ, その結果エチレン基の反応性はこれまでの架橋鎖の短い系とは異なってくるものと予想される。事実, 88 の過酸化水素による酸化では対応するエポキシ体 90 が得られてくる。このことを利用して 88 を (+)-モノペルオキシショウノウ酸で酸化し, 反応を途中で止めると未反応の 88 a, 88 b は $[\alpha]_D^{25} -32.4^\circ$ と $[\alpha]_D^{24} -24.7^\circ$ の旋光度を示すことがわかった。また, これらの CD スペクトルが 195 nm に (-)-Cotton 効果を示すことから, この絶対配置は R 配置であると決定している。

(昭和 56 年 2 月 26 日受理)

文 献

- 1) M. Stoll, J. Hultkamp, A. Rouve, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 543 (1948)
- 2) A. T. Blomquist, L. H. Liu, J. C. Bohrer, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3643 (1952)
- 3) A. C. Cope, D. C. McLean, N. A. Nelson, *ibid.*, **77**, 1628 (1955)
- 4) A. C. Cope, C. R. Ganellin, H. W. Johnson, Jr., T. V. Van Auken, H. J. S. Winkler, *ibid.*, **85**, 3276 (1963)
- 5) J. Sicher, *Prog. Stereochem.*, **3**, 210 (1962)
- 6) S. Dev, *Tetrahedron*, **9**, 1 (1960); T. L. Dawson, G. R. Ramage, B. Wilson, *Chem. Ind. (London)*, **1951**, 464; F. Sorm, et al., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **23**, 2033 (1958)
- 7) E. J. Corey, F. A. Carey, R. A. E. Winter, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 934 (1965); A. C. Cope, W. R. Funke, F. N. Jones, *ibid.*, **88**, 4693 (1966); E. J. Corey, J. I. Shulman, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 3655; J. S. Swenton, *J. Org. Chem.*, **34**, 3217

- (1969); G. H. Whitham, M. Wright, *J. Chem. Soc., (C)*, **1971**, 883, 886, 891; A. J. Bridges, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 142
- 8) A. Lüttringhaus, H. Galbeer, *Ann.*, **557**, 108, 112 (1947); A. Lüttringhaus, G. Eyring, *Angew. Chem.*, **69**, 137, (1957); *Ann.*, **604**, 111 (1957); A. T. Blomquist, R. E. Stahl, Y. C. Meinwald, B. H. Smith, *J. Org. Chem.*, **26**, 1687 (1961); M. Nakazaki, K. Yamamoto, S. Okamoto, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 4597
 - 9) G. Krow, "Planar and Axially Dissymmetric Molecules", in Topics in Stereochemistry, Vol. 5, N. L. Allinger and E. L. Eliels Ed., Interscience, New York, 1970, p. 31; 中崎昌雄, 山本浩司, 有合化, **33**, 9 (1975)
 - 10) A. C. Cope, A. S. Metha, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1268 (1964)
 - 11) R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **5**, 385 (1966)
 - 12) (+)-Bicyclo [10. 8. 1] heneicos-1(21), 12(21)-diene (+)-[8][10] Screw [2] ene, 中崎昌雄, 山本浩司, 前田美春, 発表予定
 - 13) M. Nakazaki, K. Yamamoto, S. Tanaka, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 341; *J. Org. Chem.*, **41**, 4081 (1976)
 - 14) T. Otsubo, S. Mizogami, Y. Sakata, S. Misumi, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 4803; T. Otsubo, S. Mizogami, I. Otsubo, Z. Tozuka, A. Sakagami, Y. Sakata, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 3519 (1973)
 - 15) M. Nakazaki, K. Yamamoto, M. Itho, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 433; M. Nakazaki, K. Yamamoto, S. Tanaka, *ibid.*, **1972**, 433; M. Nakazaki, K. Yamamoto, S. Tanaka, H. Kametani, *J. Org. Chem.*, **42**, 287 (1977)
 - 16) M. Nakazaki, K. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1974**, 1051; M. Nakazaki, K. Yamamoto, M. Itho, S. Tanaka, *J. Org. Chem.*, **42**, 3468 (1977)
 - 17) A. C. Cope, K. Banholzer, H. Keller, B. A. Pawson, J. J. Whang, H. J. S. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3644 (1965); A. C. Cope, B. W. Pawson, *ibid.*, **87**, 3649 (1965)
 - 18) J. A. Marshall, M. Lewellyn, *ibid.*, **99**, 3508 (1977); J. A. Marshall, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 213 (1980)
 - 19) M. Nakazaki, K. Yamamoto, J. Yanagi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 346; *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 147 (1979)
 - 20) Sept. 30, 1977. Department of Chemistry, Université Louis Pasteur de Strasbourg,
 - "Syntheses, Stereochemistry and Microbial Stereo-differentiating Reactions in High-Symmetry Chiral Molecules", [8][10] screw [1] ene.
 - 21) J. H. Fletcher, O. C. Derner, R. B. Fox, *Adv. Chem. Ser.*, No 126, 16 (1974)
 - 22) (±)-D₂-Bicyclo [8. 8. 0] octadec-1(10)-ene 12 a, (±)-C₂-Bicyclo [10. 8. 0]-eicos-1(12)-ene 12 b,
 - 23) A. T. Blomquist, R. D. Spencer, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 30 (1948)
 - 24) J. E. McMurry, M. P. Fleming, K. L. Kees, L. R. Krepski, *J. Org. Chem.*, **43**, 3255 (1978)
 - 25) J. Dale, A. J. Hubert, G. S. D. King, *J. Chem. Soc.*, **1933**, 73
 - 26) D. J. Cram, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2518 (1956)
 - 27) J. A. Deyrup, M. Betkouski, *ibid.*, **37**, 3561 (1972); Y. Inoue, S. Takamuku, H. Sakurai, *Synthesis*, **1977**, 111
 - 28) J. A. Marshall, M. E. Lewellyn, *J. Org. Chem.*, **42**, 1311 (1977)
 - 29) J. A. Marshall, L. J. Karas, R. D. Royce, Jr., *ibid.*, **44**, 2994 (1979)
 - 30) J. A. Marshall, K. -H. Chung, *ibid.*, **44**, 1566 (1979)
 - 31) J. A. Marshall, R. E. Bierenbaum, K. -H. Chung, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 2081
 - 32) J. A. Marshall, T. H. Black, R. L. Shone, *ibid.*, **1979**, 4737
 - 33) A. Nickon, P. St. J. Zurer, *ibid.*, **1980**, 3527
 - 34) V. Ceré, C. Paolucci, S. Pollicino, E. Sandri, A. Fava, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 755
 - 35) M. Nakazaki, K. Yamamoto, M. Maeda, *ibid.*, **1980**, 294; *J. Org. Chem.*, **45**, 3229 (1980)
 - 36) 中崎昌雄, 化学の領域, **22**, 136 (1968)
 - 37) M. Nakazaki, K. Naemura, S. Nakahara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 82; *J. Org. Chem.*, **44**, 2438 (1979)
 - 38) Y. Okamoto, K. Suzuki, K. Ohta, K. Hatada, H. Yuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4763 (1979)
 - 39) H. Yuki, Y. Okamoto, I. Okamoto, *ibid.*, **102**, 6356 (1980)
 - 40) A. I. Scott, A. D. Wrixon, *Tetrahedron*, **26**, 3695 (1970)
 - 41) J. A. Marshall, T. R. Konicek, K. E. Flynn, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3287 (1980)
 - 42) J. A. Marshall, C. J. V. Scanio, W. J. Iburg, *J. Org. Chem.*, **32**, 3750 (1967)
 - 43) J. A. Marshall, T. H. Black, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7581 (1980)