ジケテンのエキソメチレン二重結合の新しい付加反応

加藤 鉄三*・千葉 卓男*

Novel Addition Reaction to the *exo*-Methylene Double Bond of Diketene.

Tetsuzo KATO* and Takuo CHIBA*

This paper describes addition reaction of *exo*-methylene double bond of diketene to give the product keeping the β -lactone ring intact. Emphasis is placed on the reaction with double bond compounds such as olefin, carbonyl, and azo compounds to give the spiro-oxetanones.

1. はじめに

ジケテンの反応は一般に付加反応であり、同時に β -ラクトン環の開裂を伴っている。開裂は、ほとんどがオキセタン酸素とカルボニル炭素間で起り、主にアセト酢酸誘導体を与えることにより、ジケテンはアセト酢酸の分子内無水物とも考えられてきた。著者らは付加する試薬が双極性の、たとえば分極した二重結合を有する場合、付加開裂した中間体(A', B', C')が再閉環して、新たな環状化合物(A, B, C)に移行することを明らかにした¹⁾。

最近、Yaggi²⁾ および伊藤ら³⁾ はジケテンの開裂がオキセタン酸素と二重結合炭素間で起る反応を報告しており、この場合にはジケテンはクロトン酸誘導体を与えることになる。

一方、ジケテンはエキソメチレン基を有しているが、この炭素-炭素二重結合のみに限られる反応はほとんど知られていなかった。著者らがこの反応性に注目した当初は、わずかにSixt⁴⁾ による還元反応、Theobald⁵⁾ によるチオール付加反応、および d'Alcontres⁶⁾ によるさらに佐々木⁷⁾ によるニトリルオキシドとの反応が報告されているのみであった。これらの反応は付加がエキソメチレンにのみ起り、 β -ラクトン環を保持した成績体を与える。その後、著者らはこの形式の反応を数多く見出したのでその間の経過を概説する。

* 東北大学薬学部 ()

* Pharmaceutical Institute, Tohoku University ()

Fig. 1

2. 還元反応

ジケテンの還元反応は一般に加水分解を伴ないオキシ酪酸あるいは酪酸を与える。しかしながら、パラジウム-炭素を触媒に用いると、 β -ブチロラクトン 1 を好収率で得ることができる⁴⁾。なお、ラネーニッケルあるいは銅-クロマイト触媒では酪酸あるいはブチルアルデヒドが得られる⁸⁾。

Fig. 2

3. チオールおよびアルコールとの反応

古く, Theobald ら⁹⁾ はチオールがジケテンのエキソメチレンに付加し, β -ラクトン環を保持した γ -アルキルチオ- β -ブチロラクトン **2** を与えることを報告している。近年, Hull ら⁹⁾ はこの反応を追試し, アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 存在下のラジカル反応で **2** の生成を確認している。さらに Hertenstein¹⁰⁾ はアルカンチオールを AIBN あるいは酸の存在下反応させて, β -ブチロラクトン **2** を得ている。チオールとジケテンとの反応は複雑であり, 硫酸存在下ではクロトン酸誘導体を与える²⁾ が, 最も普遍的な反応はアセト酢酸チオエステル (Pohl ら¹¹⁾) の生成である。

アルコールとの反応によるアセト酢酸エステルの生成反応は数多く報告されている。しかしながら, 二級アルコールを対応するケトンあるいはアセトンを増感剤として, ジケテンと光照射下で反応させたところ, アルコールがエキソメチレンに付加した γ -ヒドロキシアルキル- β -ブチロラクトン **3** を好収率で得た¹²⁾。

Fig. 3

4. 1,3-双極子化合物との反応

d' Alcontres ら⁶⁾ は 1,3-双極子化合物として知られるニトリルオキシドとジケテンとを反応させて, 3,3'-ジフェニル-5,5'-スピロ-(2-イソキサゾリン) **4** を得ている。この反応において彼らはジケテンのエキソメチレンに環状付加した中間体 **5** を想定し, **5** の脱二酸化炭素体であるエキソメチレン化合物 **6** にさらにニトリルオキシドが環状付加して **4** に移行する生成機構を考えている。

一方, 佐々木ら⁷⁾ は 2-フランカルボニトリルオキシドとジケテンとを反応させて, メチルイソキサゾール誘導体 **7** を得ているが, この反応でも中間体として **5** の生成を考えている。

Fig. 4

さらに d' Alcontres ら¹³⁾ は炭素-窒素-酸素結合を有するベンゾイルニトリンとジケテンとを反応させて, 2-アセトアセチル-5-ベンゾイル-3-オキソ-N-フェニルピロリジン **8** を得ている。この反応においても, ジケテンのエキソメチレンでの環状付加体 **9** を中間体と考えている。すなわち 中間体 **9** が脱二酸化炭素と同時に環変換してピロリジン誘導体 **10** に移行し, さらに **10** がジケテンと反応して **8** を与える。

Fig. 5

一方, 同じ炭素-窒素-酸素結合を有するキノリン1-オキシドおよびイソキノリン2-オキシドはジケテンと反応して, それぞれ対応する成体として 4-ピロン誘導体 **11**¹⁴⁾ および **12**¹⁵⁾ を与えた。生成機構について図 **6** の様に考えている。すなわちキノリン1-オキシドはジケテンと反応して, 一たん, 中間体 **13** あるいは **14** に移行し, さらに **13** あるいは **14** の脱二酸化炭素によって生ずるアセトニル体 **15** がジケテンと反応して **11** を与える。

しかしながらニトリルオキシドあるいはニトロンの反応でみられるように、ジケテンのエキソメチレンでの環状付加体 16 より 15 への移行も否定できない。イソキノリン 2-オキシドとジケテンとの反応でも同様のことが考えられる。すなわち中間体 17, 18, あるいは 19 より生成するアセトニル体 20 とジケテンとの反応より 12 が生成する。

Fig. 6

5. 炭素-炭素二重結合を有する化合物との反応

5.1. シクロヘキセノン誘導体との反応 ジメドンはエノール体、3-ヒドロキシ-4, 4-ジメチルシクロヘキセノンとして存在し、照射下オレフィンと反応して [2+2] 環状付加体に移行し、さらに環拡大してシクロオクタジオン誘導体を与える¹⁶⁾。ジケテンをジメドンと照射下反応させたところ、2種類の結晶成績体として7, 7-ジメチル-2, 5, 9-トリオキソ-1-オキサスピロ[3. 7]ドデカン 21 と 4, 4-ジメチル-2, 6-ジオキソビシクロ[5. 1. 0]オクタン-1-イル酢酸 22 とを得た¹⁷⁾。この反応において、ジケテンのエキソメチレンでの環状付加体

23 は単離されない。しかしながら、21 および 22 は [2+2] 環状付加体 23 を経て生成していると考えられる。すなわち、23 が図 7 に示すように開環してアニオン中間体 24 に移行し、さらに再閉環して 22 を与える。21 も 22 の中間体と考えられるが、21 を直接光照射しても、22 が得られないので否定できる。

Fig. 7

ジメドンを無水酢酸で処理して得られるアセトキシシクロヘキセノン誘導体とジケテンとを照射下で反応させたところ、6-アセトキシ-4, 4-ジメチル-2-オキソビシクロ[4. 2. 0]オクタン-7-スピロ-2'-(オキセタン)-4'-オン (25 a および 25 b) を得た¹⁸⁾。25 a および 25 b の立体配置を機器データの比較により検討したが、決定することはできなかった。しかしながら、25 a および 25 b はジメチルアミンと反応して異なった成績体を与えた。すなわち、25 a はオキセタン環のみ開裂したヒドロキシ酢酸アミド体 26 を与えるが、25 b は環拡大してシクロオクタノン誘導体 27 を与えた。この事実は 25 b のアセトキシル基とオキセタン酸素とがシス配位にあるため、中間体 28 を経て 27 が生成したことを示している。

Fig. 8

イソフロロンとジケテンとのアセトニトリル中での光反応は 4, 4, 6-トリメチル-2-オキソビシクロ[4. 2. 0]

オクタン-8-スピロ-2'-(オキセタン)-4'-オン (29 a および 29 b) と 4, 4, 6-トリメチル-2-オキソビシクロ[4. 2. 0]オクタン-7-スピロ-2'-(オキセタン)-4'-オン (30 a および 30 b) とを与えた¹⁷⁾。NMR スペクトルの比較により, 29 a をトランス体, 29 b をシス体と決定した。一方, 30 a と 30 b とは油状混合物で分離困難のため, 両者の立体配置を決定できない。しかしながら, 混合物の NMR スペクトルのデータは 7-スピロ体であることを示している。

Fig. 9

5.2. 無水マレイン酸誘導体との反応¹⁹⁾ 無水マレイン酸はオレフィンとの光反応で [2+2] 環状付加体を与えることが知られている²⁰⁾。一方, 無水マレイン酸はジケテンと AIBN 存在下反応してポリマーを与える²¹⁾。しかしながら両者を光照射下反応させたところ, 2-オキソ-1-オキサスピロ [3. 3] ヘプタン-シス-5, 6-ジカルボン酸無水物を 2 種類の立体異性体 31 a および 31 b として得た。機器データの比較により 31 a をトランス体, 31 b をシス体と決定した。同様にしてジメチル無水マレイン酸とジケテンとの光反応はトランス-スピロヘプタン誘導体 32 a とシス体 32 b とを与えた。

Fig. 10

5.3. マレイミド誘導体との反応²²⁾ 無水マレイン酸誘導体とジケテンとの光反応をアセトニトリルあるいはアセトン中で行っても, 成績体の収率に差がみられなかった。しかしマレイミドはアセトニトリル中の光照射反応では変化しなかった。*N*-フェニルマレイミドをジケテンとアセトン中光反応させ, トランス-2-オキソ-*N*-フェニル-1-オキサスピロ [3. 3] ヘプタン-シス-5,

6-ジカルボン酸イミド 33 a とシス体 33 b とを得た。同様にして, ジメチル-*N*-フェニルマレイミドとジケテンとの光反応を行い, トランス-5, 6-ジメチル-2-オキソ-*N*-フェニル-1-オキサスピロ [3. 3] ヘプタン-シス-5, 6-ジカルボン酸イミド 34 a とシス体 34 b とを得た。無水マレイン酸誘導体と比較すると, マレイミド誘導体の方が好収率でスピロヘプタン誘導体を与えた。

Fig. 11

6. カルボニル化合物との反応

Hurd ら²³⁾ はジケテンとベンズアルデヒドとを酢酸カリウム存在下反応させて, ベンザルアセトン 35 を得ているが, 中間体 36 を想定しその生成機構を説明している。一方ケトン類, たとえばアセトンはジケテンと反応して, 2, 2-ジメチル-4-メチル-6-オキソ-1, 3-ジオキサン 37 とを与える²⁴⁻²⁷⁾。他のケトン類とジケテンとの反応も同様に 1, 3-ジオキサン誘導体を与える²⁸⁾。

Fig. 12

しかしながら, アルデヒドおよびケトンとの反応を光照射下で行ったところ, ジケテンのエキソメチレンでの [2+2] 環状付加体を得ることができた。すなわち, ベンズアルデヒドとジケテンとのベンゼン溶液を光照射して, 5-フェニル-1, 6-ジオキサスピロ [3. 3] ヘプタン-2-オンを 2 種類の立体異性体, 38 a および 38 b, として得た²⁹⁾。38 a および 38 b をそれぞれエタノール中水酸化ナトリウムで処理して, 対応するエステル体, 39 a および 39 b, に導き, 両者の機器データの比較により立体配置を決定した。

ベンゾフェノンは光照射下, ジケテンと反応して, 5,

Fig. 13

5-ジフェニル-1,6-ジオキサスピロ [3.3] ヘプタン-2-オン **40**, 2,5-ジヒドロ-4-(ヒドロキシ(ジフェニル)メチル) フラン-2-オン **41**, および 2,2,5,5-テトラフェニル-1,6-ジオキサスピロ [3.3] ヘプタン **42** の3種類の成績体を与えた。この光反応を窒素気流中で行ったところ, 上記の3種類の成績体の他に 2,2-ジフェニル-4-メチレンオキサタン **43** が同時に得られた²⁹⁾。 **41** ~ **43** の生成機構を図 14 のように考えている。すなわち **41** は **40** が path a のようにラジカルあるいはイオン反応で異性化して生成する。 **42** は **40** の脱二酸化炭素により生ずるエキソメチレン体 **44** にさらにベンゾフェノンが環状付加して生成する。しかし **42** の生成機構に関して, ジケテンの脱二酸化炭素体であるアレニに2分子のベンゾフェノンが環状付加したことも考えられ, 現在のところどちらの生成機構を経るか不明である。また **43** は **42** よりホルムアルデヒドが脱離したものであろう。

Fig. 14

最近, 荻野ら³⁰⁾ はベンゾキノンとジケテンとの光反応を行い, スピロオキサタン誘導体 **45** とスピロノナ

ン誘導体 **46** との2種類の成績体を得ている。 **46** は **45** と環状付加方向の異なったスピロオキサタン中間体 **47** を経由して生成している。

Fig. 15

7. アゾベンゼン誘導体との反応³¹⁾

アゾベンゼンとジケテンとを直接加熱しても, 原料を回収する。しかしながら両者を光照射下で反応させたところ, 1,2-ジフェニルヘキサヒドロピリダジン-3,5-ジオン **48** を得た。同様にして数種類の置換アゾベンゼン誘導体とジケテンとの光反応を行い, ピリダジンジオン誘導体を得た。 **48** は [2+2] 環状付加体 **49** の環変換によって生成していると考えられる。非対称型のアゾベンゼン誘導体とジケテンとの光反応は単一生成物を与えるが, 置換基の電子供与効果が中間体 **49** における付加方向の選択性を支配しているようである。

Fig. 16

8. カルベンとの反応

8.1. ジアゾエステルとの反応 ジケテンとジアゾ酢酸エチルとを銅粉存在下加熱反応させて, 1-エトキシカルボニル-5-オキシ-4-オキサスピロ [2.3] ヘキサン **50 a**, 5-エトキシカルボニル-4-メチレンテトラヒドロフラン-2-オン **51** および 4-エトキシカルボニル-2,5-

ジヒドロフラン-2-オン **52** を得た³²⁾。この反応をベンゾフェノンを増感剤として光照射下で行うと、オキサスピロヘキサン誘導体のみを2種類の立体異性体, **50 a** および **50 b**, として得た³³⁾。**51** はスピロヘキサノン体 **50** より path a を経て生成し, また **52** は **50** より path b を経て生成している。事実, **50** を銅粉存在下で加熱すると, **51** と **52** とを得る。

Fig. 17

2-ジアゾ-3-オキソ酪酸エチルをベンゾフェノン存在下ジケテンと光反応させ, 反応液を 50° で減圧濃縮して 2-アセチル-4-オキソ吉草酸エチル **53** を得た。一方, 反応液を 20° 以下で減圧濃縮後, 残渣を塩化水素飽和メタノールで処理して, 5-エトキシカルボニル-3, 6-ジオキソヘプタン酸メチル (R=Me) **54** を得た。同様にして, 2-ジアゾ-3-オキソヘキサン酸エチルとジケテンとを光照射下反応させ, 5-エトキシカルボニル-3, 6-ジオキソオクタン酸メチル (R=Pr) **55** を得た³⁴⁾。いずれの反応においても中間体はスピロヘキサノン体 **56** である。またジアゾマロン酸ジ-*tert*-ブチルを光照射下ジケテンと反応させ, 得られる油状物を塩化水素飽和メタノールで

Fig. 18

処理して, 2-メトキシカルボニル-4-オキソヘキサン二酸ジメチル **57** を得た。油状物の IR スペクトルは β-ラクトンカルボニル (1845 cm⁻¹) の吸収を示し, スピロヘキサン中間体 **58** の生成を支持する³⁴⁾。

8.2. ジアゾケトンとの反応 ジアゾアセトフェノンを銅粉存在下ジケテンと加熱反応させて, トランス-1-ベンズイル-5-オキソ-4-オキサスピロ [2.3]ヘキサン **59 a** とシス体 **59 b** とを得た。同様に *p*-メトキシ-2-ジアゾアセトフェノンをジケテンと反応させ, トランス-4-オキサスピロ [2.3]ヘキサン誘導体 **60 a** とシス体 **60 b** とを得た³²⁾。一方, ジアゾアセトフェノン存在下ジケテンと光反応させると, トランス-1-アセチル-5-オキソ-4-オキサスピロ [2.3]ヘキサン **61 a** のみ得られる³⁴⁾。

Fig. 19

8.3. (α-ジアゾアルキル) フォスホン酸ジメチルおよび (α-ジアゾメチル) ジフェニルフォスフィンオキシドとの反応³⁵⁾ (α-ジアゾメチル) フォスホン酸ジメチルをジケテンと光照射下反応させて, トランス-

Fig. 20

1-(ジメチルフォスフォノ)-5-オキソ-4-オキサスピロ [2.3] ヘキサン **62 a** とシス体 **62 b** とを得た。同様にして (α -ジアゾアルキル) フォスホン酸ジメチルはジケテンと光照射下反応して、対応する 4-オキサスピロ [2.3] ヘキサン誘導体をトランス体 **63 a**~**66 a** およびシス体 **63 b**~**66 b** として与えた。しかしながら銅粉存在下で α -ジアゾアルキルフォスホン酸誘導体とジケテンとを加熱反応させても、オキサスピロヘキサン体を得ることができない。(α -ジアゾメチル) ジフェニルフォスフィンオキシドはジケテンと光照射下反応して対応する 4-オキサスピロヘキサン誘導体を 2 種類の立体異性体 (**67 a** および **67 b**) として与えた。

8.4. フェニル (トリクロロメチル) 水銀との反応³⁶⁾

クロロホルムを塩基で処理する方法はジクロロカルベン合成法として良く用いられている³⁷⁾。しかしながら塩基に対して不安定なジケテンはこの条件下でポリマーに移行する。フェニル (トリクロロメチル) 水銀は中性条件下、加熱によって容易にジクロロカルベンを与える³⁸⁾。ジケテンをトルエン中フェニル (トリクロロメチル) 水銀と加熱反応させたところ、1,1-ジクロロ-5-オキソ-4-オキサスピロ [2.3] ヘキサン **68** を好収率で得た。

Fig. 21

9. ナイトレンとの反応

アジド化合物の熱または光分解によって生成するナイトレンはオレフィンと反応し、一般にアジリジン誘導体を与える³⁹⁾。ベンゾイルアジドを光照射下ジケテンと反応させて、1-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-3-ピロリン-2-オン **69** を得た。同様に *p*-アニソイルアジド、*p*-クロロベンゾイルアジドおよび *p*-トルオイルアジドもジケテンと反応して、対応するピロリン-2-オン誘導体 **70**~**72** を与えた。またアジドギ酸エチルとジケテンとの光

Fig. 22

反応を行い、1-エトキシカルボニル-3-ピロリン-2-オン **73** を得た。カルベンとの反応と異なり、ジケテンのエキソメチレンでの付加体 **74** を単離できないが、**74** をピロリン誘導体 **69**~**73** の中間体と考えている⁴⁰⁾。

10. おわりに

ジケテンのエキソメチレンに対する付加反応に関して、我々の研究室で見出した新規反応を中心に概説した。この分野での研究はまだその途についたばかりであり、一層の発展が期待される。また、その成績体であるスピロオキセタノンはその構造から推して、特異な反応性を有することが考えられる。事実これらのスピロオキセタノンを出発物質として複素環化合物の合成を検討し、興味ある結果を得ている。この点に関しては、また改めて報告したい。

(昭和 56 年 3 月 13 日受理)

文 献

- 1) T. Kato, 有化, **26**, 311 (1968); *Acc. Chem. Res.*, **7**, 265 (1974)
- 2) E. F. Yaggi, K. T. Douglas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 609
- 3) K. Itoh, T. Yogo, Y. Ishii, *Chem. Lett.*, **1977**, 103
- 4) J. Sixt, *USP* 2,763,664 (1956)
- 5) C. W. Theobald, *USP* 2,675,392 (1954)
- 6) G. Stagno d'Alcontres, G. Cum, M. Gattuso, *Ric. Sci.*, **37**, 750 (1967)
- 7) T. Sasaki, T. Yoshioka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 258 (1969)
- 8) H. J. Hagemeyer, *USP* 2,484,498 (1949)
- 9) G. A. Hull, F. A. Daniher, T. F. Conway, *J. Org. Chem.*, **37**, 1837 (1972)
- 10) U. Hertenstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 127 (1980)
- 11) F. J. Pohl, W. Schmidt, *GP* 717,652 (1942)
- 12) T. Kato, M. Sato, Y. Kitagawa, R. Sato, *Chem. Pharm. Bull.* submitted
- 13) M. C. Aversa, G. Cum, G. Stagno d'Alcontres, N. Uccella, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1972**, 222
- 14) T. Kato, H. Yamanaka, T. Sakamoto, T. Shiraishi, *Chem. Pharm. Bull.*, **22**, 1206 (1974)
- 15) H. Yamanaka, T. Sakamoto, T. Shiraishi, *Heterocycles*, **3**, 1069 (1975)
- 16a) H. Hikino, P. de Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3582 (1964)
- b) I. Agata, K. Kawashima, T. Aono, 薬誌, **95**, 1013 (1975)
- 17) T. Kato, M. Sato, Y. Kitagawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1978**, 352

- 18) T. Kato, M. Sato, Y. Kitagawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **26**, 632 (1978)
- 19) T. Kato, T. Chiba, S. Tsuchiya, *ibid.*, **28**, 327 (1980)
- 20) R. Robson, P. W. Grubb, J. A. Barltrop, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2153
- 21) K. Hayashi, R. Toepfl, A. Maeder, *GP*, 2,342,300 (1974)
- 22) T. Kato, T. Chiba, S. Tsuchiya, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, submitted
- 23) C. Hurd, A. Roe, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3355 (1939)
- 24) M. Carroll A. Bader, *ibid.*, **75**, 5400 (1953)
- 25) K. B'alyan, A. Shtangeev, *Zh. Obshch. Khim.*, **24**, 238 (1954)
- 26) N. Gaylord, D. Kay, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6641 (1955)
- 27) A. R. Bader, H. S. Gutowsky, J. P. Heeschen, *J. Org. Chem.*, **21**, 821 (1956)
- 28) K. Decker, F. Lynen, *Congr. intern. Biochim. Resume Communs. 3 Congr.*, **1955**, 36 (Brussels)
- 29) T. Kato, M. Sato, Y. Kitagawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **23**, 365 (1975)
- 30) K. Ogino, T. Matsumoto, T. Kawai, S. Kozuka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 644
- 31) T. Kato, M. Sato, K. Tabei, *J. Org. Chem.*, **39**, 3205 (1974)
- 32) T. Kato, N. Katagiri, *Chem. Pharm. Bull.*, **21**, 729 (1973)
- 33) T. Kato, N. Katagiri, R. Sato, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1979**, 525
- 34) T. Kato, N. Katagiri, R. Sato, *Chem. Pharm. Bull.*, **27**, 1176 (1979)
- 35) T. Kato, N. Katagiri, R. Sato, *J. Org. Chem.*, **45**, 2587 (1980)
- 36) T. Kato, T. Chiba, R. Sato, T. Yashima, *ibid.*, **45**, 2020 (1980)
- 37) M. Makosza, *Usp. Khim.*, **46**, 2174 (1977); *Russ. Chem. Rev.*, **46**, 1151 (1977)
- 38) R. C. Larock, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 27 (1978)
- 39) G. L'abbe, *Chem. Rev.*, **64**, 345 (1968)
- 40) T. Kato, Y. Suzuki, M. Sato, *Chem. Pharm. Bull.*, **27**, 1181 (1979)

次 号 予 定

巻 頭 言

走馬燈.....梅 澤 純 夫

総説および総合論文

半導体を光触媒とする化学反応.....菅 野 龍 也
櫻 木 宏 親

低温マトリックス法の有機化学への応用.....矢 部 明

有機セレン化学において $^{77}\text{SeNMR}$ から得られる情報.....岩 村 秀 郎
中 西 和

液相酸化法を用いた炭化水素から酢酸エステル類の合成
および関連反応.....岡 田 敏 彦
神 谷 佳 男

2-メチレングルタロニトリルの化学.....武 田 真 雄
皆 藤 光

最近のスルフィド合成反応.....幸 塚 正 児

ジアミノ糖の合成.....橋 本 弘 信

転位 RNA 中の超修飾ヌクレオシド Q と Y₄ の化学.....後 藤 俊 夫

抄 報

γ -チオブチロラクトンとアミノ類の反応(第1報).....栗 原 博 之
白 井 孝 三

3-アセチルトロポロンおよびそのメチルエーテルとセミカルバジド
およびチオセミカルバジドとの反応.....金 鍾 天
今 公 明
松 村 久

REVINDEX, 新しい合成, 他.....