総 合 論 文

ねじれビスクロ[2.2.2]オクタンを母体とするかご型化合物(“トリブラタン”)の合成と立体化学

中 崎 昌 雄*・苗 村 浩一郎*

Synthesis, Stereochemistry, and Biological Transformation of “Triblattanes”: A Series of Cage-shaped Compounds Possessing D_3 -Twisted Bicyclo [2.2.2] octane Core as a Common Structural Feature.

Masao NAKAZAKI* and Koichiro NAEMURA*

We have been interested in the chemistry of the gyrochiral cage-shaped molecules possessing D_3 -twisted bicyclo[2.2.2]octane molecular framework as a common structural unit, and this article summarizes our recent studies on the synthesis, stereochemistry, and biological transformation of this unique group of cage-shaped molecules on which a generic name “triblattane”¹⁾, has been coined to characterize their common structural feature.

1. はじめに

典型的なかご型化合物である5環式炭化水素キュバン(1)をC-1とC-4を通る軸にそって透視すると部分構造として二つのねじれビスクロ[2.2.2]オクタン(斜線と点で識別してある)があることがわかる。3環式のツイスタン(2)4環式のジツイストブレندان(3)のいずれにもこの部分構造(斜線の部分)が見られる。

このようにかご型化合物の中にはねじれビスクロ[2.2.2]オクタン(4)のC-2~C-5, C-3~C-8, C-6~C-7の間に一箇所(3環式), 二箇所(4環式), 三箇所(5環式)の橋架けをした構造をもつ一群の化合物がある。

この架橋鎖が短い場合には分子全体の立体配座の可動性が制約を受け, ビシクロ[2.2.2]オクタン骨格はねじれた D_3 対称に固定される。その結果この化合物群には回転軸だけを対称要素とする高対称キラルな形のものが

多い。この特徴のために, これら一群の化合物は chiroptical な性質の研究のモデルとして役立つし, 不斉反応の立体化学を調べるのにも都合のよい基質となる。

2. Triblattane (トリブラタン)

この化合物群には D_3 -トリスホモキュバン, ツイスタンなど慣用名をもつ物質も少なくないが, 別に構造上の共通点を基盤にし, 化合物相互の構造的関係のわかりやすい命名法があってもよい。共通した部分構造のねじれビスクロ[2.2.2]オクタンが三枚の葉に似ているから, われわれはこの一群の化合物を「triblattane」と総称し, これに橋架けの数とおおのの橋のメチレン数を示すために頭に [n], [m.n], [l.m.n] などをつける命名法を提案している¹⁾。表1に光学活性体が合成されている炭化水素についてトリブラタン名と IUPAC 名とを対比させておく。従来からの慣用名は3章の各論のところに示してある。

3. 合成と絶対配置, 絶対旋光度の決定

化合物番号に正または負の符号が付いている構造式は全て絶対配置で表してある。

* 大阪大学基礎工学部 ()

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

3.1. [l. m. n] トリブラタン 5 環式トリブラタンでは [1.0.0] トリブラタンのみアキラルで他は全てキラルである。

[0.0.0] トリブラタン (キューバン) (1) (Scheme 1)

逆のヘリシティ (*M* と *P*) をもつ二つのねじれビスクロ [2.2.2] オクタンが組み合わされているので、対称のよい正六面体 (O_h 点群) の化合物である。一連のキラル

なトリブラタンはキューバンのビスクロ [2.2.2] オクタン骨格の一方のみを変形して非対称化した形をもつとも考えられる。1 を最初に合成した Eaton²⁾ は [1.1.0] トリ

1

M-helicity

P-helicity

Table 1 The IUPAC nomenclature and *R/S* specification in triblattanes.

Triblattane name	<i>R/S</i> Specification
(-)-[0] triblattane	(-)-(1 <i>S</i> , 3 <i>S</i> , 6 <i>S</i> , 8 <i>S</i>)-tricyclo [4.2.0.0 ^{3,6}] octane
(-)-[1] triblattane	(-)-(1 <i>R</i> , 3 <i>S</i> , 6 <i>S</i> , 8 <i>R</i>)-tricyclo [4.3.0.0 ^{3,8}] nonane
(-)-[2] triblattane	(-)-(1 <i>S</i> , 3 <i>S</i> , 6 <i>S</i> , 8 <i>S</i>)-tricyclo [4.4.0.0 ^{3,8}] decane
(-)-[1.1] triblattane	(-)-(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i> , 4 <i>R</i> , 6 <i>R</i> , 7 <i>R</i> , 8 <i>R</i>)-tetracyclo [5.2.1.0 ^{2,6} .0 ^{4,8}] decane
(-)-[2.1] triblattane	(-)-(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i> , 4 <i>S</i> , 7 <i>R</i> , 8 <i>S</i> , 9 <i>R</i>)-tetracyclo [6.2.1.0 ^{2,7} .0 ^{4,9}] undecane
(-)-[2.2] triblattane	(-)-(1 <i>S</i> , 2 <i>S</i> , 4 <i>S</i> , 7 <i>R</i> , 8 <i>R</i> , 9 <i>S</i>)-tetracyclo [6.2.2.0 ^{2,7} .0 ^{4,9}] dodecane
(-)-[1.1.0] triblattane	(-)-(1 <i>S</i> , 2 <i>S</i> , 3 <i>S</i> , 4 <i>S</i> , 5 <i>R</i> , 7 <i>S</i> , 8 <i>S</i> , 9 <i>R</i>)-pentacyclo [5.3.0.0 ^{2,5} .0 ^{3,9} .0 ^{4,8}] decane
(-)-[1.1.1] triblattane	(-)-(1 <i>S</i> , 3 <i>S</i> , 5 <i>S</i> , 6 <i>S</i> , 8 <i>S</i> , 10 <i>S</i>)-pentacyclo [6.3.0.0 ^{2,6} .0 ^{3,10} .0 ^{5,9}] undecane
(-)-[2.1.0] triblattane	(-)-(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i> , 3 <i>S</i> , 5 <i>R</i> , 6 <i>S</i> , 7 <i>S</i> , 8 <i>S</i> , 9 <i>S</i>)-pentacyclo [5.4.0.0 ^{2,6} .0 ^{3,9} .0 ^{4,8}] undecane
(-)-[2.1.1] triblattane	(-)-(1 <i>S</i> , 2 <i>R</i> , 3 <i>S</i> , 6 <i>S</i> , 7 <i>S</i> , 9 <i>S</i> , 10 <i>R</i> , 11 <i>S</i>)-pentacyclo [7.3.0.0 ^{2,7} .0 ^{3,11} .0 ^{6,10}] dodecane
(-)-[2.2.0] triblattane	(-)-(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i> , 3 <i>S</i> , 6 <i>R</i> , 7 <i>S</i> , 8 <i>S</i> , 9 <i>S</i> , 10 <i>S</i>)-pentacyclo [6.4.0.0 ^{2,7} .0 ^{3,10} .0 ^{6,9}] dodecane
(-)-[2.2.1] triblattane	(-)-(1 <i>S</i> , 2 <i>S</i> , 3 <i>S</i> , 5 <i>S</i> , 6 <i>S</i> , 9 <i>S</i> , 10 <i>S</i> , 11 <i>S</i>)-pentacyclo [7.4.0.0 ^{2,6} .0 ^{3,11} .0 ^{5,10}] tridecane
(-)-[2.2.2] triblattane	(-)-(1 <i>S</i> , 3 <i>S</i> , 6 <i>S</i> , 7 <i>S</i> , 10 <i>S</i> , 12 <i>S</i>)-pentacyclo [8.4.0.0 ^{2,7} .0 ^{3,12} .0 ^{6,11}] tetradecane

プラタン誘導体 **18** から Favorskii 反応で二度の環縮小をおこないこれを作った。

Scheme 1 17→18: $h\nu$; 18→19: 10% KOH; 19→20: 1. SOCl_2 2. $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ /pyridine 3. pyrolysis 4. H^+ ; 20→1: 25% KOH 2. SOCl_2 3. $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ /pyridine 4. pyrolysis.

[2.0.0]トリブラタン(バスケタン)(**16**), [1.0.0]トリブラタン(ホモキュバン)(**15**) (Scheme 2, 3)

両方ともアキラルである。**16** はバスケタン (**24**) の水素化で合成された³⁾。**15** は **24** のハイドロボレーションで作られる **25** から環縮小反応で合成された⁴⁾が、最も簡単な合成法は Paquette⁵⁾ の光環化反応である。

Scheme 2

Scheme 3

25→26: 1. CrO_3 2. SeO_2 3. monotosyl-hydrazone; 26→27: $h\nu$ /THF- H_2O ; 27→28: bromodecarboxylation; 28→15: $\text{Na}/t\text{-BuOH}$.

[1.1.1]トリブラタン(D_3 -トリスホモキュバン)(**8**) (Scheme 4~9)

有機化合物としては数少ない D_3 対称をもち六個のシ

クロペンタンで囲まれた特徴ある構造をしている。トリスホモキュバンの命名者 Underwood⁶⁾ はこれをシクロペンタジエンと *p*-ベンゾキノンとの付加物 **29** の光環化で作られるジケトン **30** から合成した。Blum⁷⁾ (Scheme 5) の合成以外は全て **30** を出発物にしている。この炭化

Scheme 4 32→33: Br_2/CCl_4 ; 33→28: $\text{Li}/t\text{-BuOH}$.

Scheme 5 12→34: $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2/\text{benzene}$; 34→35: pyrolysis or $\text{PPh}_3/\text{CCl}_4$.

水素は $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ の最安定異性体 (stabilomer) であり, Schleyer⁸⁾ はアダマンタンの簡易合成と平行してアキラルな炭化水素 **36** の異性化でこれを作った。その他にジケトン **30** を出発物とした Eaton⁹⁾, Barborak¹⁰⁾, Mar-

Scheme 6

chand¹¹⁾, 大沢¹²⁾らの合成が報告されており, 非対称化の方法にそれぞれの特徴が見られる。光学活性体の合成も相ついで報告された。Helmchen¹³⁾ は **37** の (−)-camphanic acid とのジアステロマーエステルを分離し光学分割して (−)-**8** を合成し, (−)-**37** を X線結晶解析して絶対配置を決定した。絶対的方法で絶対配置が決められたトリブラタンは **8** だけである。われわれ¹⁴⁾ は **38** を光学分割し (+)-ケトン **35** の円二色性をもとにして絶対配置をあきらかにし, これを (+)-**8** に導いた。そして $\text{Eu}(\text{tfc})_3$ を使った $^1\text{Hnmr}$ 法で (+)-**39** の光学純度 94

Scheme 7 37 $\rightarrow$ 38: Zn/HOAc; 38 $\rightarrow$ 35: Jones-Kiliani oxidation; 35 $\rightarrow$ 8: Wolff-Kishner reduction.

%を知り[1.1.1]トリブラタンの絶対旋光度 ($[\alpha]_{D_{abs}}$)を165°と決めた。この値は Helmchen の報告と一致している。Eaton¹⁵⁾は35と*l*-エフェドリンとから作った40

Scheme 8

を分別再結晶して光学活性体を得ている。

Scheme 9

[2.1.1]トリブラタン(ジメタノツイスタン)(9)(Scheme 10, 11)

1,3-シクロヘキサジエンと *p*-ベンゾキノンの Diels-Alder 付加物 41¹⁶⁾から作った 42 を非対称化すると[2.1.1]トリブラタン骨格になる。しかし[1.1.1]トリブラタンに比べるとこの転位はおこり難く、同じ条件では 43 を単離するに止まりジアセタート 44 を導くにはより強い条件を必要とすることがわかった¹⁷⁾。44 から 45 をへて(±)-9 を合成した¹⁷⁾。比較的作りやすい[1.1.1]トリブラタン体の環拡大も[2.1.1]トリブラタン骨格を作

Scheme 10

41 $\rightarrow$ 42: $h\nu$; 42 $\rightarrow$ 43: 1. LiAlH₄ 2. H₂SO₄/HOAc at 120°C for 42 hr; 43 $\rightarrow$ 44: H₂SO₄/HOAc at 140~150°C for 140 hr; 44 $\rightarrow$ 45: 1. OH⁻ 2. CrO₃; 45 $\rightarrow$ 9: Wolff-Kishner reduction.

る便利な方法である。われわれは(-)-35からこの環拡大反応で(-)-9を合成し、同時に絶対配置、絶対旋光度をあきらかにした¹⁷⁾。

Scheme 11

[2.2.1]トリブラタン(メタノツイスタン)(10)(Scheme 12)

われわれはこのラセミ体を4,7-[1.1.1]トリブラタンジオンから出発してジアゾメタンで挙に二つの環を拡大することで合成した¹⁷⁾。光学活性体の合成¹⁸⁾は Scheme 12 に示す方法によった。44 のメチレン鎖の一方のみを環拡大して[2.2.1]トリブラタン骨格のケトン 49 を作り、これの生物学的立体区別還元によって光学活性なアルコール 48 とケトン 49 を得た。(-)-49 から(-)-10 を作り、一方 Eu(tfc)₃ を使った ¹Hnmr 法で(+)-48 の光

Scheme 12 44 $\rightarrow$ 47: 1. OH⁻ 2. CrO₃; 47 $\rightarrow$ 48: 1. CH₃N₂/ether 2. Wolff-Kishner reduction; 48 $\rightarrow$ 49: CrO₃.

学純度を調べ(−)-10, $[\alpha]_{\text{Dabs}} -404^\circ$ を決定した。この時用いた絶対配置決定の手段である生物学的「 C_2 -ケトン則」とケトン 49 の円二色性については後の章で述べる。

[2.2.2] トリブラタン (D_3 -トリツイスタン) (11) (Scheme 13~15)

この 11 の骨格は同じヘリシティのツイスタン 3 個からできており D_3 対称をもつのでこの慣用名がついている。Hirao¹⁹⁾らは独自の方法で作った 45 をテトラプロミド 50 にかえ、環拡大して 11 のラセミ体を合成した。光

Scheme 13 45→50: CH_2Br_2 lithium dicyclohexylamine/THF; 50→51: LiBu_4 /THF at -78°C ; 51→11: 1. $(\text{CH}_3\text{SH})_2$ 2. desulphurization.

学活性体の合成とその絶対配置の決定はわれわれの手でなされた¹⁸⁾。(−)-49 から作ったアミノメチル誘導体 53 を Demjanow 転位で環拡大し(−)-11 に導いた。絶対旋光度は(−)-49 の光学純度を基準にして決めた。ツイスタンは全てが同じヘリシティのねじれ舟形シクロヘキサン五個から組み立てられ、ジツイスタンは 7 個から、

Scheme 14 49→52: tosylmethyl isocyanide; 52→53: LiAlH_4 ; 53→54: $\text{NaNO}_2/\text{HOAc}-\text{H}_2\text{O}$; 54→55: CrO_3 ; 55→11: Wolff-Kishner reduction.

そしてこのトリツイスタンは 9 個から構成されている。これをくり返すと「ツイストダイヤモンド」ができるであろう。これはアダマンタンにイソ形シクロヘキサンを積み重ねるとダイヤモンド格子になると同じである。ツイストダイヤモンド構造のツイスタンがより歪みの小さなダイヤモンド骨格のアダマンタンへ転位する²⁰⁾のと同じく、このトリツイスタン(11)は定量的にダイヤモンド骨格の異性体ダイアマンタン(56)へ転位した¹⁸⁾。

Scheme 15

[3.1.1], [4.1.1], [5.1.1], [6.1.1] トリブラタン

われわれ²¹⁾は橋架けられたメチレン鎖の炭素数が 3 以上になり立体配座の可動性が大きくなることがトリブラタンの旋光性にどのように影響するのかに興味をもち、[n.1.1] トリブラタン 57~60 ($n=3, 4, 5, 6$) を光学活性 [1.1.1] トリブラタノン, (−)-35 から環拡大法により合成した。35 を触媒を使わずジアゾメタンで環拡大すると [2.1.1], [3.1.1] トリブラタン骨格ができるがこれ以上の拡大はおこなない。ところが BF_3 エーテル錯体共存下では反応はさらに進み 58~60 の骨格ができる。

[1.1.0], [2.1.0], [2.2.0] トリブラタン (Scheme 16~18)

[1.1.0] トリブラタン (C_9 -ビスホモキュバン) 骨格は手に入り易い原料から比較的簡単に合成できる。このため Eaton²²⁾, Cookson²³⁾, Schenk²⁴⁾らが報告して以来いろいろな形のもが作られ、それらを出発物としてさまざまな化合物が合成されている。たとえば [2.1.0] トリブラタン骨格の合成もその一つであり、米光²⁵⁾らは [1.1.0] トリブラタノンをジアゾメタンで環拡大した。この骨格はまた別に Grimme²⁶⁾により *cis*-8,9-ジヒドロインデンと無水マレイン酸との付加物からも作られている。光学活性体の合成では絶対配置と絶対旋光度を決めるために、できるだけ共通の中間体をとるのが得策である。われわれの研究では 6, 10-[1.1.0] トリブラタンジ

オン誘導体 **68** を主要な中間体として利用し、これからさまざまな光学活性トリブラタンを導いた。この絶対配置を決めるためわれわれはまず **61** を光学分割し²⁷⁾, (−)-**61** から (+)-**62**, (−)-**64** をへて (+)-**66** を導いた。こ

Scheme 16 **61**→**62**: CrO_3 ; **62**→**63**: $\text{H}_2/5\% \text{ Pd-C}$; **63**→**64**: $m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COOOH}$ $p\text{-TsOH}$ /benzene; **64**→**65**: 1. NaOH 2. alkaline KMnO_4 3. CH_2N_2 /ether; **65**→**66**: 1. Wolff–Kishner reduction 2. H^+ 3. Wolff–Kishner reduction 4. CH_2N_2 /ether.

Scheme 17 **62**→**68**: $h\nu$; **68**→**69**: 1. Wolff–Kishner reduction 2. H^+ ; **69**→**12**: Wolff–Kishner reduction.

Scheme 18 **68**→**70**: 1. CH_2N_2 /ether 2. H^+ ; **70**→**13**: Wolff–Kishner reduction; **70**→**71**: CH_2N_2 /ether; **71**→**14**: Wolff–Kishner reduction.

れは Berson²⁸⁾ が絶対配置を確立している (−)-*endo*-5-ビスクロ[2.2.1]ヘプテン-2-カルボン酸 (**67**) と関係づけられる²⁹⁾。こうして絶対配置のあきらかになった (+)-**62** を光環化して (+)-**68** を作った。これが (−)-[1.1.0]トリブラタン (**12**)²⁷⁾, (−)-[2.1.0]トリブラタン (**13**)³⁰⁾, (−)-[2.2.0]トリブラタン (**14**)³⁰⁾ の合成の出発物となり絶対配置決定の基本になっている。**68** の絶対旋光度がどのようにして決ったのかは [1.1]トリブラタンのところで述べる。

3.2. [m.n]トリブラタン [0.0]トリブラタンだけがアキラルで, $m=n \neq 0$ のものは最も対称のよい立体配座では C_2 対称をもつ。

[0.0]トリブラタン(セコキュバン)(**72**)(Scheme 19)

Masamune³¹⁾ はバスケットン (**24**) の不飽和結合を酸化的に開裂してこの骨格をもつジカルボン酸 **73** を合成した。

Scheme 19

[2.0]トリブラタン (**74**), [1.0]トリブラタン (**75**)

いずれもキラルだが光学活性体はまだ作られていない。

[n.0.0]トリブラタンの部分構造であるビスクロ[2.2.0]ヘキサンの中央の結合を還元的に開裂させる反応³²⁾は [m.n]トリブラタンを作る一般的な方法の一つである。しかしその結合が分子のどの場所に位置するかによって切れ易さに差がみられる。**76** にはこれに該当する結合が

Scheme 20

76→**77**: $\text{H}_2/10\% \text{ Pd-C}$ or $5\% \text{ Rh-Al}_2\text{O}_3$ in MeOH ; **77**→**78**: $\text{Li}/t\text{-BuOH-THF}$; **78**→**79**: $\text{H}_2/5\% \text{ Rh-Al}_2\text{O}_3$ in cyclohexane.

5本(2~5, 3~4, 4~5, 4~7, 5~6)あるがC-2~C-5の間に最も切れ易く,加水素分解でまず77が生成する。条件を変えて加水素分解すると,つぎはC-4~C-7の間に切れて[1]トリブラタン骨格79になる³³⁾。この切れ易さの差について Musso³⁴⁾はその結合の長さ,開裂に伴う結合角ひずみの解消の程度に差があるからだと説明している。

[1.1]トリブラタン(ジツイストブレンダン)(3), [2.1]トリブラタン(メタノツイスタン)(6), [2.2]トリブラタン(ジツイスタン)(7) (Scheme 21~24)

ラセミ体については,われわれは3環式のケトメジラート80の開環反応で81をへて7を合成した³⁰⁾。他に

Scheme 21

Hirao³⁵⁾, Rothberg³⁶⁾の合成報告がある。光学活性体については,われわれ³⁰⁾はまずRothbergのアルコール82を光学分割しEu(tfc)₃を使った¹Hnmr法で(-)-83の光学純度を調べこれから(-)-3に導いて,その $[\alpha]_{\text{Dabs}} -304^\circ$ をあきらかにした。そして絶対配置は(-)-12

Scheme 22

82→83: Ac₂O/pyridine; 82→84: pyridinium chlorochromate/CH₂Cl₂; 84→3: Wolff-Kishner reduction.

の加水素分解,(+)-68から(-)-85をへて(-)-3を得ることで決定した¹⁴⁾。またこの反応により68の絶対旋光度が3との関連によってあきらかになった。(-)-[2.2]トリブラタン(7)は(-)-14の,そして(-)-[2.1]トリブラタン(6)は[2.1.0]トリブラタン(13)およびその誘導体(-)-70の加水素分解によって,それぞれわれわれの手で合成され絶対配置も決定された³⁰⁾。

Scheme 23

12→3: H₂/5% Pd-C; 68→85: 1. H₂/5% Pd-C 2. Wolff-Kishner reduction 3. H⁺; 85→3: Wolff-Kishner reduction.

Scheme 24

3.3. [n]トリブラタン [n]トリブラタンは全てキラルである。炭化水素は最も対称のよい立体配座を考えるとn=2はD₂対称であり,他は全てC₂対称である。

[2]トリブラタン(ツイスタン)(2) (Scheme 25~29)

ラセミ体の合成はWhitlock³⁷⁾, Deslongchamps³⁸⁾によって相ついで報告された。この化合物はトリブラタンの中で最もはやく光学活性体が作られた。1968年われわれ³⁹⁾は87を光学分割し以下Whitlockの方法に準じて(+)-2-[2]トリブラタノン(88)をへて(+)-2を合成した。Tichý⁴⁰⁾は光学分割した89のジメチルエステルの

Scheme 25 87→88: 1. MeOH H₂SO₄ 2. (CH₃OH)₂ 3. LiAlH₄ 4. H⁺ 5. MsCl/pyridine 6. NaH/dioxane 88→2: 1. (CH₃SH)₂ 2. Raney-Ni.

アシロイン縮合で分子骨格を作り,ツイスタン(91)をへて(+)-4-[2]トリブラタノン(92)と(+)-2を合成した。しかしその当時この両グループともそれぞれケトン

Scheme 26

89 $\rightarrow$ 90: 1. esterification 2. Na/NH₃
 3. H₂/PtO₂; 90 $\rightarrow$ 91: 1. bis (thiocarbonyl)
 imidazole 2. pyrolysis/(CH₃)₃P; 91 $\rightarrow$ 2:
 H₂/PtO₂; 91 $\rightarrow$ 92: 1. B₂H₆ H₂O₂ 2. CrO₃.

Scheme 27

93 $\rightarrow$ 94: 1. SOCl₂ 2. CH₂N₂/ether
 3. copper bronze/cyclohexane; 94 $\rightarrow$ 92+95:
 H₂/5% Pd-CaCO₃; 92 $\rightarrow$ 2: Wolff-Kishner
 reduction.

Scheme 28

93 $\rightarrow$ 96: 1. LiAlH₄ 2. TsCl/pyridine
 3. NaCN/DMF 4. KOH/(CH₂OH)₂; 96 $\rightarrow$ 97:
 1. LiAlH₄ 2. pyridinium chlorochromate/
 CH₂Cl₂; 97 $\rightarrow$ 98: h ν ; 98 $\rightarrow$ 99: LiAlH₄/N-
 methylmorpholine; 99 $\rightarrow$ 100: Ac₂O/pyridine;
 99 $\rightarrow$ 88: CrO₃.

88, 92 の円二色性の解釈を誤り絶対配置を反対に結論した。1972 年 Tichý⁴¹⁾は *endo*-5-ビシクロ [2.2.2] オクテン-2-カルボン酸 (93) の絶対配置をあきらかにし 94 をへる経路および Whitlock の方法で (+)-93 から (+)-2 を合成して絶対配置を訂正した。われわれも光学活性ツイスタンと光学活性ツイストブレンダンとを関係づけることでこれを確認した。絶対旋光度は (-)-93 からオキセタン誘導体 98 を経る方法で (-)-99, (-)-88 を作り, ¹Hnmr 法で (-)-100 の光学純度を調べ, それにもとづき 2 は $[\alpha]_{D_{440}}^{20}$ であることをあきらかにした²⁹⁾。最近 Ganter⁴²⁾はこれまでの方法とはちがったやり方で (-)-ツイスタジエン (104) を合成した。

Scheme 29

102 $\rightarrow$ 103: 1. LiAlH₄ 2. SOCl₂
 3. Hg(OAc)₂/THF-H₂O 4. NaBH₄/aq.
 NaOH 5. AgOAc/HOAc 6. LiAlH₄;
 103 $\rightarrow$ 104: 1. MsCl/pyridine 2. KOBu^t/
 DMSO.

[1] トリブラタン (ツイストブレンダン) (5) (Scheme 30~32)

ラセミ体は Vogt⁴³⁾ がホモアダマンタン誘導体から Favorskii 転位をつかって合成したのが最初である。光学活性体について, われわれ⁴⁴⁾はまず絶対配置のわかっている (-)-67 から分子内アルキル化による環化反応で (-)-107 をへて (-)-5 を合成し, 67 の絶対旋光度 (-144°)²⁸⁾を基準にして (-)-5 の $[\alpha]_{D_{284}}^{20}$ をあきらかにした。つづいて分子内 Paterno-Büchi 反応を利用した Sauers⁴⁵⁾の方法に準じて (+)-93 から (+)-111 をへて (+)-5 を作った⁴⁶⁾。この二つの結果から 67 と 93 ひいては [1] トリブラタンと [2] トリブラタンの絶対配置の相関関係がつけられた⁴⁶⁾。ついで, われわれ⁴⁷⁾は [0] トリブラタン (122), プロトアダマンタン (144) の絶対配置を決めるため Vogt の反応を応用して (-)-113

Scheme 30 67 $\rightarrow$ 105: 1. LiAlH₄ 2. TsCl/pyridine
3. NaCN/DMF 4. KOH/(CH₂OH)₂;
105 $\rightarrow$ 106: 1. I₂ KI NaHCO₃/H₂O
2. 10% aq. NaOH 3. MeOH H₂SO₄
4. (CH₂OH)₂ 5. LiAlH₄ 6. H⁺
7. MsCl/pyridine; 106 $\rightarrow$ 107: NaH/DMF;
107 $\rightarrow$ 5: Wolff-Kishner reduction.

Scheme 31

93 $\rightarrow$ 108: 1. LiAlH₄ 2. pyridinium chlorochromate/CH₂Cl₂; 108 $\rightarrow$ 109: $h\nu$; 109 $\rightarrow$ 110: LiAlH₄/N-methylmorpholine; 110 $\rightarrow$ 111: CrO₃; 111 $\rightarrow$ 5: Wolff-Kishner reduction.

から(+)-112と(+)-5をそれぞれ導き、2,7-ホモアダマンタンジオン(112)の絶対配置を明らかにした。

Scheme 32

114 $\rightarrow$ 5: 1. KOH/EtOH 2. AgNO₃ 3. Br₂/CCl₄ 4. Na/*t*-BuOH-THF.

[0]トリブラタン(C₂-ビスセコキュバン)(122)(Scheme 33, 34)

トリブラタンの中で最小の化合物である122の光学活性体はPaquette⁴⁸⁾が(-)-118を加水素分解して得た(+)-119と(-)-120とを分離し、(+)-119からAskani⁴⁹⁾のラセミ体の合成法に準じて(+)-122を作った。(-)-116が光学的に純粋であることから(+)-122は[α]_D₂₅

Scheme 33

115+116 $\rightarrow$ 117: 1. -78°C 2. Zn-Cu/DMF;
119 $\rightarrow$ 121: 1. KOH/EtOH-H₂O 2. H₂SO₄
3. CuCl₂ NH₄OH.

+99°としている。われわれ⁵⁰⁾は123を光学分割し、(-)-124の二重Favorskii転位で(-)-126,そして(-)-127を合成した。絶対配置に関しては(-)-125の円二色性を先の112のものと比較して[0]トリプラタン誘導体の絶対配置を推定した。

Scheme 34

123→124: 1. AgNO₃ 2. Br₂/CCl₄;
124→125: Zn-Hg/HOAc; 124→126: KOH/
EtOH-H₂O; 126→127: 1. LiAlH₄ 2. MsCl/
pyridine 3. LiAlH₄.

3.4. 関連かご型化合物

*D*_{2d}-ビスノルアダマンタン (132) (Scheme 35, 36)

Freeman⁵¹⁾がはじめて合成した *D*_{2d}-ビスノルアダマンタン (128) は逆のヘリシティの二つのねじれ舟形シクロヘキサンが分子内に対称面をもつ形で組み合わされた構造をもつのでアキラル (*D*_{2d}-対称) である。しかし一方の環に置換基を入れて二つのシクロヘキサンを区別すると *C*₂ 対称のキラルになる。このものの誘導体の合成には Sauers⁵²⁾の方法が優れている。われわれ⁵³⁾は129を光学分割し ¹Hnmr 法で129のメチルエステルの光学純度を調べ、(-)-ケトン132 $[\alpha]_{D_{abs}} -78.7^\circ$ を合成した。さらに円二色性で(-)-132の絶対配置を決めるため、(-)-67からオキセタン誘導体をへてケトン(+)-134, (-)-136を作り、これを円二色性の比較物質とした⁵⁴⁾。

Scheme 35

129→130: 1. SOCl₂ 2. NH(CH₃)₂/benzene
3. LiAlH₄; 130→131: 1. 30% H₂O₂/MeOH
2. pyrolysis; 131→132: 1. O₃/CH₂Cl₂ -78°C
2. Zn/HOAc-H₂O.

Scheme 36

133→134: 1. LiAlH₄/N-methylmorpholine
2. CrO₃; 135→136: 1. LiBuⁿ/NHET₂-
benzene 2. CrO₃.

ブレキサン (141) (Scheme 37)

この炭化水素141をはじめて合成したのは Nickon⁵⁵⁾である。われわれ⁵⁶⁾はまず(+)-67のWagner-Meerwein転位で(+)-137を導き、この絶対配置をあきらかにした。ついで別途に137を光学分割したものから(-)-141を作り、これらの光学純度を(-)-140のキラルシフト試薬 ¹Hnmr 法で決めた。

Scheme 37

137→138: 1. CH₂N₂ 2. (CH₂OH)₂
3. LiAlH₄ 4. TsCl 5. NaCN 6. KOH
7. CH₂N₂ 8. LiAlH₄ 9. H⁺ 10. MsCl
11. NaH/DMF; 138→139: LiAlH₄; 139→
140: Ac₂O; 138→141: Wolff-Kishner
reduction.

プロトアダマンタン (144) (Scheme 38)

144は三環式 C₁₀H₁₆ の中でアダマンタンにつぐ安定な炭化水素であるため、いろいろな方法で合成することができる。われわれ⁴⁷⁾はさき書いたようにして絶対配置が決まった(+)-113からVogt⁵⁷⁾の合成法で(-)-144を作り、その絶対配置をあきらかにした。

Scheme 38

113 $\rightarrow$ 114: 1. AgNO_3 2. Br_2/CCl_4 ;
 114 $\rightarrow$ 142: 10% $\text{NaHCO}_3/\text{EtOH}$; 142 $\rightarrow$ 143 :
 Zn-Hg/aq. HCl ; 143 $\rightarrow$ 144: 1. AgNO_3
 2. Br_2/CCl_4 3. $\text{Na}/t\text{-BuOH-THF}$.

ホモアダマンタン (146) (Scheme 39)

炭化水素 146 の C-3~C-6 にかかるエチレン鎖がジグザグになったねじれ立体配座のコンホマー 146 a, c は C_2 称で両者の相互変換が十分に遅いならば 146 は光学活性体に分離し得るはずである。しかし Schleyer⁶⁸⁾ は nmr 解析によりこの立体配座はアキラルな 146 b (C_{2v} 点群) であるとしている。これとは別にわれわれ⁴⁷⁾ は (-)-113

から作った (+)-145 の円二色性からこの問題を検討し Schleyer と同じ結論に達した。また光学活性 (+)-112

Scheme 39 112 $\rightarrow$ 145: 1. LiAlH_4 2. 1 eq. Ac_2O
 3. CrO_3 4. Wolff-Kishner reduction
 5. CrO_3 ; 112 $\rightarrow$ 146: 1. $(\text{CH}_2\text{SH})_2$
 2. Raney-Ni.

から導いた 146 は $[\alpha]_D \approx 0$ であった。

3.5. 高度な対称性をもつか型化合物 (Scheme 40~42) 一般に多面体対称とはアキラルな T_d , O_h , I_h , そしてキラルな T , O , I を指す。アキラルな正多面体は正四面体のテトラ- t -ブチルテトラヘドラン⁶⁹⁾, 正六面体のキューバン, 正十二面体のドデカヘドラン⁶⁰⁾が合成されている。この正多面体の回転軸のまわりに「ひねり」による非対称化を施すと T , O , I 点群に属するキラルな多面体ができあがる。正四面体の四つの頂点に同じキラリティの C_3 対称単位を配した 147 は正四面体の四本の C_3 軸のまわりに「ひねり」を加えたことと同じであり, これは T 対称 ($4C_3$, $3C_2$) である。われわれは (-)-

148 から出発して, これを [1.1.1] トリプラタンの合成法に準じて (-)-149 に導き, その絶対配置, 絶対旋光度をあきらかにした⁶¹⁾。この (-)-149 から作った C_3 対称の (+)-150 を 151⁶²⁾ から合成した T_d 対称の 152 とカップリングさせると 153 となる⁶³⁾。これは 147 と対称的に等価な光学活性な T 対称の炭化水素である。

Scheme 40 148 $\rightarrow$ 149: 1. H_2SO_4 HOAc 2. KOH
 3. CH_2N_2 4. CrO_3 5. Wolff-Kishner reduction ; 149 $\rightarrow$ 150: 1. SOCl_2 2. $\text{NH}(\text{CH}_3)_2/\text{benzene}$ 3. LiAlH_4 4. 30% $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MeOH}$ 5. pyrolysis 6. Br_2/CCl_4
 7. KOH/triethylene glycol.

Scheme 41

Scheme 42

3.6. ヘテロトリブラタン トリブラタン骨格の一部をヘテロ原子でおきかえたかご型化合物の光学活性体もいくつか報告されている。すでに述べた 121 の他に Ganter⁶⁴⁾がリンゴ酸に関係づけて絶対配置を決めた 154, 155 およびわれわれ⁶⁴⁾が (–)-67 から合成した (–)-156 などがある。

4. Chiroptical Properties

4.1. ケトンの円二色性 便宜上分子の対称性に従

Table 2 CD Spectra of triblattanes and related cage-shaped compounds (C_2 -Ketone) (in isoctane).

compounds	nm	$[\theta]^*$
(+)-9-[1] triblattanone (111)	285 nm	-3.24×10^3
(+)-2-[2] triblattanone (88)	291	$+3.48 \times 10^4$
(+) -4-[1.1.1] triblattanone (35)	289.3 sh	-5.71×10^3
	292.5	-5.96×10^3
	296.8 sh	-5.61×10^3
	303	-4.32×10^3
	307.5 sh	-3.03×10^3
(–)-4-[2.2.1] triblattanone (49)	291	$+9.27 \times 10^3$
(–)-2-bisnoradamantanone (132)	281.6 sh	-1.39×10^4
	286.3	-1.50×10^4
	290.4 sh	-1.42×10^4
	296.2 sh	-1.11×10^4
(–)-2-brexanone (138)	294	-1.03×10^4
	300	-1.04×10^4
	311.5 sh	-6.47×10^3

* Corrected to 100% optical purity.

ってトリブラタンのケトンを次の二つに分類する。1. C_2 点群に属しかつ分子の C_2 軸とカルボニル軸が一致するケトン, すなわち「 C_2 -ケトン」⁶⁵⁾(表 2 参照)。2. 対称要素がカルボニル軸を含まないケトン, すなわち「 C_1 -ケトン」⁶⁵⁾(表 3 参照)。 C_2 -ケトンはカルボニル軸のまわりの対称性が良いので曖昧さのないオクタント投影図が描ける。(+) -2-[2] トリブラタノン (88), (+) -4-[1.1.1] トリブラタノン (35) のオクタント投影図はそれぞれ 157, 158 となる。 C_1 -ケトンはやや対称性がわるくはなるが同じように描けるものもある。たとえば (–)-85 は 159, (–)-134 は 160 の鏡像体となる。

Snatzke⁶⁶⁾によると, 2-[2] トリブラタノンの投影図について, コットン効果の符号を決めるのに主として寄与するのは二つの“outer” ring である。そして正のコットン効果を示す鏡像体は二つの outer ring の大部分が後方オクタントの正の領域に入っている 157 型の配置を持つと説明している。この解釈は全ての C_2 -ケトンやここにあげたような C_1 -ケトンにも当てはまることがわれわれの実験結果から確められた。これは C_2 -ケトンや類似のケトンに関しては, オクタント投影図で斜線を施した中央の環の「ねじれ」が *M* ヘリシティのもの (157, 159) は正のコットン効果を, *P* ヘリシティのもの (158, 160) は負のコットン効果を示すと言いかえてもよい。この結論に沿って直接に化学相関で決められなかった 49 と 132 を考えると, 正のコットン効果を示す (–)-49 は中央の環が *M* ヘリシティの 161, 負のコットン効果を示す (–)-132 はこれが *P* ヘリシティの 162 の絶対配置をもつはずであって, これらは別のことから確められている。

Table 3 CD spectra of triblattanes and related cage-shaped compounds (C_1 -Ketone) (in isoctane).

compounds	nm	$[\theta]$
(-)-2-[1] triblattanone (107)	289 nm ^{a)}	-1.50×10^3 b)
(-)-3-[1.1] triblattanone (84)	286.5 sh	-9.42×10^3 b)
	290 sh	-1.06×10^4
	295.5	-1.18×10^4
	298.5	-1.16×10^4
	305.5 sh	-9.18×10^3
	310 sh	-7.31×10^3
(-)-5-[1.1] triblattanone (85)	289 sh	$+8.68 \times 10^3$ b)
	293	$+9.17 \times 10^3$
	296.5 sh	$+8.88 \times 10^3$
	302.5 sh	$+7.37 \times 10^3$
	307.5 sh	$+5.48 \times 10^3$
(-)-11-[2.1] triblattanone (86)	286 sh	$+1.10 \times 10^4$ b)
	290.5	$+1.19 \times 10^4$
	293.5 sh	$+1.16 \times 10^4$
	300 sh	$+9.57 \times 10^3$
(+) -6-[1.1.0] triblattanone (69)	298 sh	$+1.59 \times 10^3$ b)
	301.5	$+1.68 \times 10^3$
	304 sh	$+1.60 \times 10^3$
	312 sh	$+1.23 \times 10^3$
(-)-4-[2.1.0] triblattanone (70)	297 sh	$+4.84 \times 10^3$ b)
	301.5	$+5.30 \times 10^3$
	304.5	$+5.21 \times 10^3$
	311 sh	$+4.28 \times 10^3$
(-)-4-[2.1.1] triblattanone (46)	280	-1.05×10^3 b)
	286	-1.05×10^3
	298 sh	-4.57×10^2
(-)-4-[2.2.2] triblattanone (55)	284 sh	$+5.78 \times 10^2$ b)
	294	$+1.28 \times 10^3$
	303.5	$+1.85 \times 10^3$
	315	$+1.42 \times 10^3$
(+) -4-isopropylbisnoradamantan-2-one (134)	299.5	-2.48×10^3 c)
	304 sh	-2.43×10^3
(+) -2-homoadamantanone (145)	275 sh	$+1.05 \times 10^2$ b)
	282.5	$+1.36 \times 10^2$
	291.3	$+1.68 \times 10^2$
	301.2	$+2.23 \times 10^2$
	312.2	$+2.90 \times 10^2$
	324.5	$+1.76 \times 10^2$

a) in methanol; b) corrected to 100% optical purity
c) observed value.

4.2. 旋光性と構造の関連性 トリブラタンの炭化水素の旋光性と構造との間に二つの規則性が見られる。

1. ビシクロ [2.2.2] オクタン骨格が *M*-ヘリシティのものは全て左旋性、*p*-ヘリシティのものは右旋性である。これまでにわれわれのところで合成された置換基を持たない炭化水素では例外は見当らない。Paquette⁴⁸⁾は[0]トリブラタンの絶対配置をこの規則性にもとづいて推定している。2. 立体配座が固定された炭化水素(架橋部のメチレン数が2以下)では架橋鎖の長さ(図1の *n*)

Fig. 1 Correlation of bridge span with absolute molecular rotation in four homologous series of triblattanes.

と絶対分子旋光度とが比例している。しかしメチレン鎖が3個以上になり立体配座の可動性が増してトリブラタン特有の炭素骨格のらせん構造の一部が崩れると旋光度は急激に小さくなる傾向が見られる(図1)。

トリブラタンの旋光度を理論的に計算した例として Brewster⁶⁷⁾は helical conductor model⁶⁸⁾を使ってツイスタンは $[M]_D + 484^\circ$ としているが、これは実測値 $[M]_{D_{abs}} + 598^\circ$ とかなりよい一致をしている。

5. 生物学的立体区別反応

われわれはトリブラタンのケトンを微生物(*Curvularia lunata*, *Rhodotorula rubra*)や酵素(ウマ肝臓アルコール脱水素酵素(HLADH))を使って立体区別還元反応をおこなった結果、その反応の立体化学が「 C_2 -ケトン則」^{69,70)}、「クアドラント則」^{65,71)}として定式化されるこ

Table 4 Absolute rotations ($[\alpha]_{\text{Dabs}}$) and absolute molecular rotations ($[M]_{\text{Dabs}}$) in triblattanes.

	$[\alpha]_{\text{Dabs}}$	$[M]_{\text{Dabs}}$
(-)-[0] triblattane (121)	- 99°	- 107°
(-)-[1] triblattane (5)	-284°	- 346°
(-)-[2] triblattane (2)	-440°	- 598°
(-)-[1.1] triblattane (3)	-304°	- 407°
(-)-[2.1] triblattane (6)	-468°	- 692°
(-)-[2.2] triblattane (7)	-695°	-1126°
(-)-[1.1.0] triblattane (12)	- 44°	- 58°
(-)-[1.1.1] triblattane (8)	-165°	- 241°
(-)-[2.1.0] triblattane (13)	-120°	- 175°
(-)-[2.1.1] triblattane (7)	-293°	- 469°
(-)-[3.1.1] triblattane (57)	-154°	- 268°
(-)-[4.1.1] triblattane (58)	-171°	- 321°
(-)-[5.1.1] triblattane (59)	-126°	- 255°
(-)-[6.1.1] triblattane (60)	-133°	- 287°
(-)-[2.2.0] triblattane (14)	-225°	- 360°
(-)-[2.2.1] triblattane (10)	-404°	- 703°
(-)-[2.2.2] triblattane (11)	-567°	-1067°

Fig. 2 Quadrant orientation. Substrate ketone molecules are orientated in a three-dimensional system with the carbonyl plane on the xy plane and the carbonyl oxygen pointing in the +X direction.

とを発見した。

5.1. 「C₂-ケトン則」 9-[1] トリブラタノン (111)

をクアドラント座標 (図2) にのせてクアドラント投影すると (-)-体は 163, (+)-体は 164 となる。(±)-111 を *C. lunata*, *R. rubra* のそれぞれの培養したものに加え

て還元率 50% で止める。生成物の分析結果は表5に示すとおりで、いずれの場合も基質鏡像体のうち右ねじに關係づけられる *P*-C₂-ケトン 164 すなわち (+)-ケトンが優先的に還元を受けている。他のトリブラタン C₂-ケトンについても同じ傾向が見られる。この規則性をわれわれは微生物における「*P*-C₂-ケトン則」⁶⁹⁾と呼んでいる。表5で示すとおり HLADH 酵素で還元した場合は逆に *M*-C₂-ケトンが優先的に還元を受け、これも一般的傾向である。この規則性を HLADH 酵素の「*M*-C₂-ケトン則」⁷⁰⁾と称している。

5.2. 「クアドラント則」 C₁-ケトンはカルボニル基をはさむ両側の基に大小関係がある。4-[2] トリブラタノン (92) をクアドラント座標にのせて投影すると C₁-1, C₁-2, C₁-3, C₁-4 の4つの配置が可能である。この中で分子の残りの部分になるべく下のクアドラントにはいらず、両側の基は右に大きな基、左に小さな基がくる配置、すなわち C₁-1 配置をとり得る鏡像体が最も還元を受けやすく、このとき水素原子が下からはいり、相

Table 5 Stereodifferentiating reduction of (±)-9-[1] triblattanonone (110) with *C. lunata*, *R. rubra* and HLADH.

	$[\alpha]_{\text{D}}$ (optical purity %)	
	9-[1] triblattanol	9-[1] triblattanonone
<i>C. lunata</i>	+222° (85 %)	-179° (64 %)
<i>R. rubra</i>	+138° (53 %)	- 29° (10 %)
HLADH-NAD ⁺ +Na ₂ S ₂ O ₄	-166° (63 %)	+280° (99 %)

当するアルコールを与える。これが「クアドラント則」である。一例をあげると(±)-92を *R. rubra* で還元すると C₁-1 配置にあたる(-)-ケトンが優先的に還元を受け、生成するアルコールの立体配置は(-)-*exo*-(4*S*)-アルコール 165, $[\alpha]_D -293.9^\circ$ (e.e. 81%) が最も多く生成した^{65,71)}。

5.3. 「C₂-ケトン則」の応用 ラセミ体かご型ケトンをこのような生物学的立体区別還元にかけると光学分割ができると同時にその結果に C₂-ケトン則あるいはクアドラント則を適用することでその絶対配置も知ることができる。つぎにわれわれ^{19,70)}が[2.2.2]トリブラタンの光学活性体の合成と、その絶対配置の決定にこの方法を応用した結果を紹介しよう。(±)-C₂-ケトン 49 を *R. rubra* で還元して (+)-48 $[\alpha]_D +126^\circ$ (e.e. 33.4%) と (-)-49 $[\alpha]_D +37.0^\circ$ (e.e. 14.5%) とを得た。また HLADH 酵素-NADH 系で還元して (-)-48 (e.e. 96%) と (+)-49 (e.e. 81%) とを得た。*R. rubra* 還元には微生物 *P*-C₂-ケトン則をあてはめると、優先的に還元されるのは *P*-C₂-ケトンであるから生成した(+)-アル

コールは(+)-48の絶対配置のはずである。もちろん HLADH 酵素還元の結果には HLADH-*M*-C₂-ケトン則があてはまる。こうして決められた絶対配置はさきに述べたケトン 49 の円二色性からの結論と一致している。

(昭和57年6月30日受理)

文 献

- 1) M. Nakazaki, *Topics in Stereochemistry*, **15**, in press
- 2) P. E. Eaton, T. W. Cole, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3157 (1964)
- 3) S. Masamune, H. W. Cuts, M. G. Hogben, *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 1017
- 4) W. G. Dauben, D. L. Whalen, *ibid.*, **1966**, 3743
- 5) L. A. Paquette, J. C. Stowell, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2584 (1970)
- 6) G. R. Underwood, B. Ramamoorthy, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 4125
- 7) J. Blum, C. Zlotogorski, A. Zoran, *ibid.*, **1975**, 1117
- 8) S. A. Godleski, P. von R. Schleyer, E. Ōsawa, G. J. Kent, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 976
- 9) P. E. Eaton, R. A. Hudson, C. Giordano, *ibid.*, **1974**, 978
- 10) E. C. Smith, J. C. Barborak, *J. Org. Chem.*, **41**, 1433 (1976)
- 11) A. P. Marchand, T. C. Chou, M. Barfield, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 3359; A. P. Marchand,

- T. C. Chou, J. D. Ekstrand, D. van der Helm, *J. Org. Chem.*, **41**, 1438 (1976)
- 12) G. J. Kent, S. A. Godleski, E. Osawa, P. von R. Schleyer, *ibid.*, **42**, 3852 (1977)
- 13) G. Helmchen, G. Staiger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 117 (1977)
- 14) M. Nakazaki, K. Naemura, N. Arashiba, *J. Org. Chem.*, **43**, 689 (1978)
- 15) P. E. Eaton, B. Leipzig, *ibid.*, **43**, 2483 (1978)
- 16) R. C. Cookson, E. Crundwell, R. R. Hill, J. Hudec, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3062
- 17) M. Nakazaki, K. Naemura, N. Arashiba, M. Iwasaki, *J. Org. Chem.*, **44**, 2433 (1979)
- 18) M. Nakazaki, K. Naemura, H. Chikamatsu, M. Iwasaki, M. Hashimoto, *ibid.*, **46**, 2300 (1981)
- 19) K. Hirao, O. Yonemitsu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 423
- 20) E. M. Engler, M. Farcasiu, A. Sevin, J. M. Cense, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5769 (1973)
- 21) M. Nakazaki, K. Naemura, M. Hashimoto, 投稿中
- 22) P. Yates, P. E. Eaton, *Tetrahedron Lett.*, **1960**, 5
- 23) R. C. Cookson, J. Hudec, R. O. Williams, *ibid.*, **1960**, 29
- 24) G. O. Schenck, R. Steinmetz, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **71**, 781 (1962)
- 25) K. Hirao, E. Abe, O. Yonemitsu, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 4131
- 26) W. Mauer, W. Grimme, *ibid.*, **1976**, 1835
- 27) M. Nakazaki, K. Naemura, *J. Org. Chem.*, **42**, 2985 (1977)
- 28) J. A. Berson, D. A. Ben-Efraim, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4083, (1959) ; J. A. Berson, J. S. Walia, A. Remanick, S. Suzuki, P. R. Warnhoff, D. Willner, *ibid.*, **83**, 3986 (1961)
- 29) M. Nakazaki, K. Naemura, S. Nakahara, *J. Org. Chem.*, **43**, 4745 (1978)
- 30) M. Nakazaki, K. Naemura, Y. Kondo, S. Nakahara, M. Hashimoto, *ibid.*, **45**, 4440 (1980)
- 31) C. G. Chin, H. W. Cuts, S. Masamune, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1966**, 880
- 32) E. Osawa, P. von R. Schleyer, L. W. K. Chang, V. V. Kane, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 4189
- 33) K. J. Toyne, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1976**, 1346
- 34) N. A. Sasaki, P. Zunker, H. Musso, *Chem. Ber.*, **106**, 2992 (1973)
- 35) K. Hirao, T. Iwakuma, M. Taniguchi, O. Yonemitsu, T. Date, K. Kotera, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 691 ; K. Hirao, T. Iwakuma, M. Taniguchi, O. Yonemitsu, T. Date, K. Kotera, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1980**, 163
- 36) I. Rothberg, J. Fraser, R. Garnick, J. C. King, S. Kirsch, H. Skidanow, *J. Org. Chem.*, **39**, 870 (1974)
- 37) H. W. Whitlock, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3412 (1962)
- 38) A. Belanger, J. Poupart, P. Deslongchamps, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 2127 ; A. Belanger, Y. Lambert, P. Deslongchamps, *Can. J. Chem.*, **47**, 795 (1965)
- 39) K. Adachi, K. Naemura, M. Nakazaki, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 5467
- 40) M. Tichý, J. Sicher, *ibid.*, **1969**, 4609
- 41) M. Tichý, J. Sicher, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **37**, 3106 (1972) ; M. Tichý, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 2001
- 42) H. G. Capraro, C. Ganter, *Helv. Chim. Acta*, **63**, 1347 (1980)
- 43) B. R. Vogt, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 1579
- 44) K. Naemura, M. Nakazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 888 (1973)
- 45) R. R. Sauers, J. A. Whittle, *J. Org. Chem.*, **34**, 3579 (1969)
- 46) M. Nakazaki, K. Naemura, S. Harita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 1907 (1975)
- 47) M. Nakazaki, K. Naemura, *J. Org. Chem.*, **42**, 4108 (1977)
- 48) J. A. Jenkins, R. E. Doehner, Jr., L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2131 (1980)
- 49) R. Askani, W. Schwertfeger, *Chem. Ber.*, **110**, 3046 (1977)
- 50) M. Nakazaki, K. Naemura, Y. Sugano, Y. Kataoka, *J. Org. Chem.*, **45**, 3232 (1980)
- 51) P. K. Freeman, V. N. M. Rao, G. E. Bigam, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1965**, 511
- 52) R. R. Sauers, W. Schinski, M. M. Mason, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 79 ; R. R. Sauers, K. W. Kelly, B. R. Sickles, *J. Org. Chem.*, **37**, 537 (1972) ; R. R. Sauers, K. W. Kelly, *ibid.*, **35**, 3286 (1970)
- 53) M. Nakazaki, K. Naemura, N. Arashiba, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 678 ; M. Nakazaki, K. Naemura, N. Arashiba, *J. Org. Chem.*, **43**, 888 (1978)
- 54) M. Nakazaki, K. Naemura, Y. Kondo, *J. Org. Chem.*, **41**, 1229 (1976)
- 55) A. Nickon, H. R. Kwasnik, T. W. Swartz, R. O. Williams, J. B. DiGiorgio, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1613 (1965) ; A. Nickon, H. R. Kwasnik, C. T. Mathew, T. D. Swartz, R. O. Williams, J. B. DiGiorgio, *J. Org. Chem.*, **43**, 3904 (1978)
- 56) M. Nakazaki, K. Naemura, H. Kadowaki, *J. Org. Chem.*, **41**, 3725 (1976) ; M. Nakazaki,

- K. Naemura, H. Kadowaki, *ibid.*, **43**, 4947 (1978)
- 57) B.R. Vogt, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 1575
- 58) S.H. Liggero, P. von R. Schleyer, K. C. Ramey, *Spectroscopy Lett.*, **2**, 197 (1969)
- 59) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 520 (1978)
- 60) R. J. Ternansky, D. W. Balogh, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4503 (1982)
- 61) M. Nakazaki, K. Naemura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 911; M. Nakazaki, K. Naemura, *J. Org. Chem.*, **46**, 106 (1981)
- 62) S. Landa, Z. Kamycek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **24**, 4004 (1959)
- 63) M. Nakazaki, K. Naemura, Y. Hokura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, in press.
この部分群 $(C_1)^4\wedge T$ に属する化合物の合成については次の報告を見よ; L. D. Iroff, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2121 (1978); 中崎昌雄, 現代化学, **1980**, No. 115, 44; K. Mislow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 234
- 64) P. Ackermann, H. Tobler, C. Ganter, *Helv. Chim. Acta*, **55**, 2731 (1972); P. Ackermann, C. Ganter, *ibid.*, **59**, 2531 (1976)
- 65) M. Nakazaki, H. Chikamatsu, K. Naemura, M. Asao, *J. Org. Chem.*, **45**, 4432 (1980)
- 66) G. Snatzke, F. Werner-Zamojska, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 4275
- 67) J. H. Brewster, *ibid.*, **1972**, 4355
- 68) J. H. Brewster, *Topics in Stereochemistry*, **2**, 1 (1967)
- 69) M. Nakazaki, H. Chikamatsu, K. Naemura, M. Nishino, H. Murakami, M. Asao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 667; M. Nakazaki, H. Chikamatsu, K. Naemura, M. Nishino, H. Murakami, M. Asao, *J. Org. Chem.*, **44**, 4588 (1979)
- 70) M. Nakazaki, H. Chikamatsu, K. Naemura, Y. Sasaki, T. Fujii, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 626; M. Nakazaki, H. Chikamatsu, K. Naemura, T. Suzuki, M. Iwasaki, Y. Sasaki, T. Fujii, *J. Org. Chem.*, **46**, 2726 (1981)
- 71) M. Nakazaki, H. Chikamatsu, K. Naemura, Y. Hirose, T. Shimizu, M. Asao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 668

次 号 予 定

巻 頭 言

偶 感.....大 田 正 樹

座 談 会

"ICOS を終わって" 有機合成の将来を考える

総説および総合論文

高分子担持試薬ならびに触媒を用いる反応.....堀 木 樟 夫

シクロプロパン誘導体の特性を利用した有機合成.....村 上 正 志 也

合成化学における 1-Acylimidazole の新しい利用.....西 田 進 也

合成化学における 1-Acylimidazole の新しい利用.....太 田 俊 作 夫

メイトンシノイドの全合成.....磯 部 稔

1-カルバペネムおよび 1-カルバペナム類の合成.....澁 谷 雅 之

新しい試薬

2-オキサゾロン骨格の脱離能を利用した試薬類.....国 枝 武 久 昭

報 文

コポリ (キシリデン-4, 4'-メチレンジアニリン) の合成と高温フィルム材料物性.....末 松 和 実 之 一

ケミカルス覚え書き

汙 紙.....田 中 辰 雄

過酸化水素.....吉 井 忠

REVINDEX, 新しい合成, ほか