合成化学における 1-Acylimidazole の新しい利用

太 田 俊 作*・岡 本 正 夫*

New Applications of 1-Acylimidazoles in Organic Synthesis

Shunsaku OHTA* and Masao OKAMOTO*

Many useful acylation reactions including carbonylation have been improved in yield, reaction condition and manipulation by using 1-acylimidazole. In this review important synthetic applications of 1-acylimidazole after Staab's review in 1962 are described.

1. はじめに

N-acylazole 類 (1~4 など) のアシル基が極めて反応性に富むことが Staab らにより報告され¹⁾, このうち, 1-acylimidazole (2) の合成的利用についてはそれ以来特に知られるようになった²⁾. 近年になって, カルボン酸から 2 の生成が容易な試薬である *N,N'*-carbonyldiimidazole (5)^{2,3)} が市販されるようになり 2 および carbonylation 試薬あるいは温和な脱水剤としての 5 の新しい利用が一般化されてきた。

1-acylazole 類の acyl 基の求核試薬に対する反応性が高いのは電気陰性度が炭素 (2.5) に比べて大きい窒素原子 (3.0) が集積するうえに *N*-acyl 基の存在によりazole 環の芳香性が著しく損なわれる結果, もとの芳香環への還元力が反応活性の主因になるものと考えられる。1-acylimidazole (2) は *N*-acylazole 類の中で最も一般的に用いられており, 酸塩化物や酸無水物などの通常の

アシル化剤に比べてその反応性の特徴はつぎのような点に集約される,

(i) 副生物が弱塩基性のイミダゾールであるため, 反応系に acid scavenger を必要とせず, 酸や塩基を特別に加えない限り中性に近い medium で多くの場合室温において反応が進む。

(ii) 水酸基やカルボキシレート酸素上での反応性に乏しく, C と O に反応点をもつ ambident な基質では, C 上で反応が起こる (C-C bond の生成) など soft な acyl 基として挙動する傾向にある。

(iii) 5 を用いることによりカルボン酸を原料とする one-pot synthesis が可能であり, work-up も含めて反応操作が簡便化される。

1-acylimidazole 誘導体は生体内の transacylation においても重要な役割を演じているものと考えられ⁴⁾, biogenetic-type の反応の考察にとっても重要である。

N-acylazole 類の合成, 性質, 合成化学的利用に関して 1962 年と 1968 年にほぼ同じ内容の Staab の総説²⁾ があるが, それ以後の展開について総合的に取り扱った論文は見当たらない。近年, 種々のアシル基活性化法が開発され⁵⁾, それぞれに優れた特徴のある利用法が見出されている一方, 重なり合う部分も多いが, いずれも未だ 1-acylimidazole (2) ほど一般化されていないようである。本論文では, Staab の総説²⁾ 以後最近までの 2 の利用および carbonylation 試薬としての 5 の二, 三の重要な利用について著者らの成果も混えて紹介したいと思う。

2. 1-acylimidazole を用いる新しい合成反応

2.1. carboxylic ester の合成 1-acylimidazole

* 京都薬科大学薬学部薬品製造学教室 ()

* Department of Medicinal Chemistry, Kyoto College of Pharmacy ()

(2) とアルコールの反応は通常大変おそいが, $t\text{-BuONa}$, ImNa や NaNH_2 などの塩基を加えると極めて促進されることが知られている^{3,6)}。この方法により $t\text{-butyl ester}$ などの hindered アルコールのエステルの合成も可能であるが反応条件が elevate すると α 位に水素原子を有するカルボン酸では β -ketoester を副生する⁷⁾。Katsuki⁸⁾ は 2 とアルコールの反応が N -bromosuccinimide (N -

BS) の存在下に促進されることを報告しているが, この場合も α 位に水素原子を有するカルボン酸では副生物 (7, $R^2=\text{Et}$ の場合) が多いという。しかし, α 位に水素のないカルボン酸からの $t\text{-butyl ester}$ の合成も可能である。この場合, Br^+ が 2 の活性化に有効であることは 2 の soft 性を示す好例の一つであろう。

著者ら⁹⁾ は合成的利用価値の高い $t\text{-butyl ester}$ の合成に目的を限定して, 2 と $t\text{-BuOH}$ の反応について検討したところ, 1, 8-diazabicyclo [5, 4, 0] undec-7-ene (DBU) の存在下に反応が促進されることを見出し, しかも α 位に水素原子を有するカルボン酸や不飽和カルボン酸への応用も可能である。ちなみに, 最近著者らは butylene を *in situ* で発生させる簡便な $t\text{-butyl ester}$ の合成

R^1	yield % (hr)
C_6H_5	91 (5)
2-Cl- C_6H_4 -	85 (24)
3-pyridyl	84 (6)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5$ -	76 (5)
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2$ -	75 (10)

法をも開発した¹⁰⁾。

2 と peroxide との反応は容易であり²⁾, Hecht ら¹¹⁾ は $t\text{-butyl peroxide}$ と 2 の反応により好収率で相当する $t\text{-butyl percarboxylate}$ (9) を得ている。

Law¹²⁾ はアミノ酸の p -nitrophenyl ester の合成に trifluoroacetylimidazole がよい縮合剤となることを見出した。

macrolide 合成への応用としては, (±)-pyrenophorin (10)¹³⁾, 5-acetoxy-9-oxotridecanolactone (11)¹⁴⁾ などが知られ, 好結果を与えている。

このほか, 2.9. においても別種のエステル化法を述べる。

2.2 thiol ester, selenol ester の合成

thiol ester (12) は生合成における acyl S -coenzyme A に対比され, 合成化学的にも macrolide の合成¹⁵⁾ やラセミ化の少ないペプチド合成¹⁶⁾ のためのカルボキシル基の活性種として近年注目されており, 新しい合成法が最近多数開発され身近なものとなってきた。Elser¹⁷⁾, Gais¹⁸⁾ は, 2 と thiol の反応により収率よく 12 が得られることを報告したが, 著者ら¹⁹⁾ は, この反応が Mg

R^1	yield % (hr)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_3$	85 (24)
$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$ -	74 (15)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$ -	64 (24)
2-furyl-1-vinyl	54 (24)
trans-2-(3,4-methylenedioxyphe-nyl)-cyclohex-3-en-1-yl	68 (5/80°)

(OEt)₂ の存在下にさらに促進されることを見出した。すなわち、1-(2-chlorobenzoyl)imidazole と ^tBuSH と

12	yield of 12 (%)
C ₆ H ₅ COS- ^t Bu	87.1
o-OH-C ₆ H ₄ COS-Et	87.0
o-Cl-C ₆ H ₄ COS- ^t Bu	quant.
3-pyridyl-COS- ^t Bu	quant.
^t Bu-COS- ^t Bu	87.2
c-C ₆ H ₁₁ -COS- ^t Bu	90.0
c-C ₆ H ₁₁ COS-2-pyridyl	83.0
CbzNHCH ₂ CH(OH)CH ₂ COS-Et	85.4

の反応は室温で15時間攪拌しても10%以下の収率であるのに対し、0.03モル当量のMg(OEt)₂の存在下では7時間後にほぼ定量的に12を与えた。

malonyl half-thiol ester (15) は合成的にも有用であることを後述する(2.3.)が、本物質はつぎに示す反応により容易に得られることが分った¹⁹⁾。

R ¹	R ²	R ³	yield of 14 (%)
H	CH ₃	C ₆ H ₅	quant.
H	^t Bu	C ₆ H ₅	85.5
Bz1	C ₂ H ₅	^t Bu	quant.
allyl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	76.2

一方、Gais¹⁸⁾は、2とselenophenolの反応によりselenol ester (16)を高収率で得ている。本節における反応例も2のsoft性を示す好例である。

R ¹ =C ₆ H ₅	(92 %)
R ¹ = ^t Bu	(90 %)
R ¹ =c-C ₆ H ₁₁	(94 %)
R ¹ =CH ₃ (CH ₂) ₁₆	(94 %)

2.3. β-ketoester, β-diketone の合成

Rathke ら²⁰⁾は lithio ^tbutyl trimethylsilylacetate (17) と 2 の反応により好収率で ^tbutyl acylacetate (18) が得られることを見出した。R¹=Br(CH₂)₃- の場合は furan 誘導体 (19) を与え、また、2 は他のアシル化剤よりも優れていることが示された。

一方、Ireland ら²¹⁾は malonic half-ester acid (20)

の magnesium 塩 (21) に酸クロリドを作用させて β -ketoester (22) を得る方法を開発したが、その後、Braun²²⁾ や Banerji²³⁾ により 2 を用いる方法に改良された。

これらの反応は生体内の malonyl *S*-coenzyme A によるアシル化反応、すなわち、polyacetate route²⁴⁾ をシミュレートしたものとして興味深い。しかし、これらの方法は medium が basic であり、21 を同時調製せねばならないなどの難点がある。正宗ら²⁵⁾ は安定 (保存可

R ¹	R ²	R ³	X	yield (%)
H	Et	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂	S	100
H	Et	c-C ₆ H ₁₁	S	100
H	Et	Me ₃ C	S	100
Me	Et	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂	S	100
Me	Me ₃ C	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂	S	100
Me	Et	MeCO(CH ₂) ₂	S	85
H	Et	(26)	S	88
Me	Me ₃ C	(26)	S	75
Me	Me	c-C ₆ H ₁₁	O	85
Me	Me	Me(CH ₂) ₅ CH(OH)(CH ₂) ₁₀	O	95

能) かつ中性の magnesium 塩 (13, 23) と 2 の組合せで十分反応が進むことを見出し好結果を得た。この場合、当然反応はほぼ中性条件下に進行するため種々のタイプの化合物への応用が可能と考えられ、また、既知の方法より、biogenetic な反応として注目される。本法は正宗自身により、Prelog-Djerrasi lactonic acid (26) を経由する pikronolide (27) の全合成への approach の中で中間体の合成に用いられている²⁶⁾ ほか、Merck のグループによる thienamycin 全合成中間体の合成²⁷⁾ に利用されるなど今後広く一般に利用される可能性のある便利な反応であり、著者らも mitomycin 類縁体 (28) の short step 合成に応用した^{28,30)}。また、本 β -ketoester の合成法を利用して γ -aminobutyric acid から得た化合物 (29) を酸処理することにより容易に pyrrolidinylidene 誘導体 (30) を経て、従来やや合成が面倒であった²⁹⁾ pyrroleacetic ester (31) に変換できることが

(Y: H, OTHP or OAc)

分った³⁰⁾。さらに、 β -ケト酸のマグネシウム塩に应用することにより β -diketone(32)を好収率で与えることが確認され³¹⁾、この方法は 2.4. で述べるようにアルカロイド anibin (33) の合成に用いられた。

2.4. 6位置換4-hydroxy-2-pyrone誘導体の合成

2.2. において、マグネシウム塩(13)に Im₂CO を作用させる反応について述べたが、malonic half-ester acid (34) に THF 中 Im₂CO を作用させると室温において容易に二量化して dimethyl acetonedicarboxylate (35) を定量的に与えた。しかし、活性メチレン位に置換基のあるものはほとんど反応しない³¹⁾。

一方、 β -ketocarboxylic acid (36) は THF 中 Im₂CO によりやはり容易に二量化してこの場合は dehydroacetic acid 誘導体 (37) を好収率で与えた。先と同様、活性メチレンに置換基を有するものは反応しない。37 (R¹=Me および R¹=C₆H₅) は、それぞれ, acetoacetic ester や benzoylacetic ester の pyrolysis により得られてきた³²⁾が、Im₂CO 法は反応条件が温和であるため広い応用性が期待できる。37 は β -polyketone の masked

form と考えられ, polyacetate route²⁴⁾ を経て合成される phenol 類などのいわゆる polyketide 類の合成中間体として重要であり³³⁾、上記の反応は 35 の half-ester に対しても好結果を与えて β -pentapolyketide の保護体と考えられる 37 (R¹=MeOCOCH₂ および R¹=^tBuOCOCH₂) も得られ、目下この化合物の利用を検討している。

3,5-dioxopentanoic acid の場合は、Im₂CO との反応で二量化は起らず、分子内閉環により 2-pyrone 誘導体

(39) を与える³¹⁾。この反応は従来、無水酢酸中加熱環流³⁴⁾、ポリリン酸中での加熱³⁵⁾または取り扱いがやっかいな液体 HF での処理³⁶⁾により行われていたものであり、Im₂CO の使用で中性条件下の穏やかな反応に改良され、その応用として *Aniba* 属アルカロイド anibin (33)³⁷⁾ の biogenetic-type 合成に用いられた。

2.5. α, β -不飽和カルボニル化合物の合成 (Witting 反応への応用)

Staab ら³⁸⁾は alkylidenetriphenylphosphorane と 2 から C-acylalkylidenetriphenylphosphorane (40) が生成することを述べている。正宗ら³⁹⁾は 12 員環 lactone である methymycin (41) を macrolide 系抗生物質として

2.6. tetronic acid および pulvinone の合成 tetronic acid (47) の合成については多くの報告があるが

はじめて全合成したが、この行程中、Prelog-Djerrasi lactonic acid (26) 側 segment (42) と C₆-aldehyde 側 segment (44) の Witting 反応による結合にこの方法を用いて作った 43 を Witting 試薬として利用し、 α, β -不飽和ケトンの合成を行っている。なお、正宗らは, ylide (43) の生成において、当初 Staab らが述べていた 2 当量の alkylidenetriphenylphosphorane は必要でなく、1 当量で十分反応が進行することを述べている。

40), いずれも多段階を要し、収率的にも際立ったものはない。Jerris ら⁴¹⁾は、 α -hydroxy ketone 類 (45) を 2 当

量の LDA で処理して得た dianion (46) に Im_2CO を作用させることにより種々の tetronic acid (47) が容易に得られることを報告している。

α -diketone (48) に対し同様の反応を行うと one-step で pulvinone (49) を与えた。49 ($\text{R}^1 = \text{OMe}$) はジメチル硫酸—KOH で O-メチル化すると *Aspergillus terreus* の代謝産物 (50)⁽⁴²⁾ を与えた。

2.7. α -nitroketone の合成 塩基性条件下での nitroalkane の aldol-type の縮合により C-C bond が生成するのに対し、アルキル化やアシル化の場合は通常酸素原子上で起こることが知られている⁽⁴³⁾。Seebachら⁽⁴⁴⁾は nitroalkane の dianion (51) と electrophile ($\text{E}^+ = \text{ester, alkylhalide, aldehyde, ketone}$)との反応により C-C bond の生成のみが起こることを報告している。

$>\text{CH}-\text{NO}_2$ 基は carbonyl 基に変換可能であるから⁽⁴⁵⁾, この dianion (51) は acylanion 等価体とみなされ, Umpolung の立場から興味深い。

Baker ら⁽⁴⁶⁾は NaH または $t\text{BuOK}$ の存在下, nitromethane に 1-acylimidazole (2) を作用させることにより, monoanion からでも容易に nitroketone (52) が得られることを見出した。ambident な基質における carbanion 炭素と oxide-anion 酸素への求電子反応の選択性は試薬の hard-soft 性による所が大きいが, 本反応の場合, C-acyl 化が優先するのはとりもなおさず 2 の soft 性を支持するものであろう。

R^1	base	yield of 52 (%)
C_6H_5	NaH	32
2-Cl- C_6H_4	$t\text{BuOK}$	52
3-Cl- C_6H_4	$t\text{BuOK}$	72
4-Cl- C_6H_4	$t\text{BuOK}$	55
3- NO_2 - C_6H_4	NaH	77
3,5-(MeO) $_2$ - C_6H_3	NaH	88
3,4-Me $_2$ - C_6H_3	NaH	83
3,4-Me $_2$ - C_6H_3	$t\text{BuOK}$	85
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2-$	NaH	50
Me	$t\text{BuOK}$	56

2.8. cyclic carbonate の合成 cyclic carbonate は dioxolane 型の保護基とともに vicinal diol のための便利な保護基であり⁽⁴⁷⁾, 通常, mild な basic medium 中で加水分解的に除去しうる。Hartman ら⁽⁴⁹⁾ および

Kutney ら⁴⁹⁾は methyl ethyl ketone (MEK), benzene, toluene または CHCl_3 中, *cis*-および *trans*-vicinal diol と Im_2CO とを 1~12 時間加熱還流して高収率で cyclic carbonate が得られることを報告している。従来法で用いるホスゲンやクロル炭酸エステルでは全く cyclic carbonate を与えない系, たとえば desacetylvinoline (53) でも Im_2CO を用いると中性条件下に首尾よく閉環体が得られるほか, 大石らによる warburganal の全合成中にもこの方法が応用されている⁵⁰⁾。

2.9. *N*-acylimidazolium 塩の反応

Ander ら⁵¹⁾は *N*-benzoylimidazole に等モル量の $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ を加えると結晶性の imidazolium 塩を与え, これを methanolysis すると速かに methyl benzoate を与えることを報告している。

Keumi ら⁵²⁾は *N*-acylimidazole (2) がトリフルオロ酢酸中種々の芳香族化合物と Friedel-Crafts 型の反応により高収率で ketone 類を与えることを見出した。ま

た, カルボン酸—trifluoroacetylimidazole—芳香族化合物の組み合わせでもほぼ同じ結果を与えたが, いずれの場合も中間に *N*-acylimidazolium 塩が生成するものと考えられる。

Bergman ら⁵³⁾は, imidazole—無水酢酸, または, imidazole—無水トリフルオロ酢酸の系に芳香族炭化水素や indole, thiophene, furan, pyrrole などのヘテロ芳香環化合物を反応させると *N, N'*-diacetyl-2-aryl-4-imidazoline が得られ, これを加水分解するとアルデヒドが得られることを見出した。これは Vilsmeier-Haack 反応⁵⁴⁾と同様, 中間に diheteroatom-substituted carbonium ion が生じたものと解される。

上条ら⁵⁵⁾は, 2 と benzyl halide を反応させて四級塩化することにより acyl 基を活性化させ, 中性条件下のアルコール類のエステル化を試みている。すなわち, 2 そのものはアルコールと反応し難く, たとえば, 1-acetylimidazole と 4-methyl-2-pentanol との反応では <5 % でエステルを与えるのみであるが, imidazolium 塩 (54) を経由すると速かにアルコール, アミン, チオフェノールと反応する (0.3~3 h, r. t.)。

上条らはさらに *N*-alkylimidazolium 塩を加水分解す

ることにより種々の *N*-alkylimidazole (55) が効率よく得られることを報告している⁵⁵⁾。

2

R ¹	R ² X	yield of 55
Me	Bzl-Br	98% (r.t., 15h)
Me	allyl-Cl	92% (60°, 4h)
Me	n-hexyl-Br	80% (80°, 5h)
Me	phenacyl-Br	91% (r.t., 16h)
C ₆ H ₅	Bzl-Br	97% (r.t., 16h)
EtO	Bzl-Br	72% (r.t., 16h)

R ¹	Solv.	56	57
Me	THF	26 %	30 %
ⁿ C ₇ H ₁₅	MeCN	37 %	16 %
<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	THF	39 %	29 %
<i>t</i> Bu	MeCN	28 %	30 %
C ₆ H ₅	THF	13 %	23 %
Me-CH=CH-Me	THF	16 %	31 %
MeO	MeOH	16 %	10 %
Et ₂ N-	MeOH	8 %	10 %
Bzl	THF	45 %	35 %

2. 10. 1-acylimidazole の光化学反応 Iwasaki⁵⁶⁾
 は 2 の光反応について詳細な研究を行っている。すなわち、2 を低圧ないし中圧水銀灯で照射すると photo-Fries 転位が起こり、2 種の生成物 (56, 57) を与えた。この結果は、*N*-acylimidazole⁵⁷⁾ や *N*-acetylpyrrole⁵⁸⁾ の光反応と一致する。反応機構については、D 化された *N*-acetylpyrrole (58, 59) の混合物を光照射した場合の生成物の D 化率を検討して dissociative path と non-dissociative path が混在することが明らかにされた。

1-stearoylimidazole や 1-valerylimidazole (60) の光

照射 (254 nm) では Norrish type-II 型の photofragmentation 生成物 (63) が少量の飽和炭化水素を伴って副生することがわかり, 63 は光照射時間の延長と共に増加することから, 光 Fries 転位生成物 (61, 62) がさらに変化して生成したものと考えられ, steroid 側鎖のオレフィン形成に有効に用いられうることを示された。

一方, 中野ら⁶⁰⁾は, 1-acylimidazole (2) を benzophenone の存在下に光照射すると oxetane (64) を与えることを報告している。

2.11. 中性条件下における nitrile の合成 従来, aldoxime (65) の nitrile への脱水反応は酸や塩基存在

下の drastic な条件下での加熱などにより行われていたために複雑な分子への適用は困難とされていたが, Dalton ら⁶⁰⁾は Im₂CO を用いることにより E-および Z-aldoxime が温和な条件下に高収率で nitrile に変換されることを報告している。その 4 例は R¹ が aryl か α 位炭素が四級のものであり, それ以外の適用について触れられていない。

2.12. その他 紙数に限りがあるため, これまで述べてきたもの以外に詳述し得ないが興味ある反応例を以下に図示する。

3. む す び

以上述べた如く 1-acylimidazole (2) の利用により従来難点のあった種々の反応が収率, 反応条件, 操作の面で改善され, また, 新しい反応が開発されてきた。2 の合成については, つぎに示す方法³⁾が一般的であるが,

Masamune ら⁶²⁾は, カルボン酸フェニルまたは 2,2,2-トリフルオロエチル ester からつぎに示す方法で容易に 2 が得られることを見出しており, しかもこの場合, チオールエステルは反応しないという。

N, N'-carbonyldiimidazole (5) は便利な試薬であるが, やや高価 (たとえば, 25 g 8700 円, 東京化成) であるため, 現段階では大量スケールに手軽に用いることはできないが, 2 や 5 の特性を十分認識して利用するなら

ば大変有効であろう。今後, 2 や 5 の利用はファインケミカルの合成にますます応用されるであろうし, 同時に新しい利用法がさらに開発されることが期待される。

(昭和 57 年 8 月 30 日受理)

文 献

- 1) H. A. Staab, *Chem. Ber.*, **89**, 1927 (1956)
- 2) H. A. Staab, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **74**, 351 (1962); H. A. Staab and W. Rohr, "Newer Methods of Preparative Organic Chemistry" (edited by Foerst), vol. V, p.61 (1968, Academic Press, New York)
- 3) L. Birkofer, P. Richter, A. Ritter, *Chem. Ber.*, **93**, 2804 (1960); H. A. Staab, K. Wendel, *ibid.*, **93**, 2910 (1960); *idem*, *Organic Synthesis*, **48**, 44 (1968); H. A. Staab, *Liebigs Ann. Chem.*, **609**, 75 (1957)
- 4) E. A. Barnard, W. D. Stein, *Adv. Enzymology*, **20**, 51 (1958)
- 5) for example; N-acylthiazolidine-2-one [藤田栄一, 長尾善光, 有合成, **38**, 1176 (1980); Y. Nagao, T. Miyasaka, K. Seno, M. Yagi, E. Fujita, *Chem. Lett.*, **1981**, 463; Y. Nagao, T. Miyasaka, K. Seno, E. Fujita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 286]; N-acyl oxazolidine-2-one derivatives [T. Kunieda, Y. Abe, T. Higuchi, M. Hirobe, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 3065 (1980); *idem*, *ibid.*, **22**, 1275 (1981); J. Diago-Meseguer, A. L. Palomo-Coll, *Synthe-*

- sis, **1980**, 485]; 2-mercaptobenzimidazole [T. Mukaiyama, M. Murakami, M. Yamaguchi, *Chem. Lett.*, **1980**, 529]; 4-benzylpyridine [E. Anders, *Synthesis*, **1980**, 485]; diethyl phosphorocyanidate, diphenyl phosphoroazidate [塩入孝之, 有合化, **37**, 856 (1979)]; pyrazine 誘導体 [A. Ohta 他, *Chem. Pharm. Bull.*, **27**, 2027 (1979), **12**, 125 (1964), *J. Heterocyclic Chem.*, **18**, 555 (1981)]; etc.; for review: 国枝武久, *ファルマシア*, **18**, 705 (1982)
- 6) H. A. Staab, *Angew. Chem.*, **71**, 194 (1959), H. A. Staab, H. Merdes, *Chem. Ber.*, **95**, 1248 (1965)
- 7) H. A. Staab, A. Mannschreck, *ibid.*, **95**, 1248 (1962)
- 8) T. Katsuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2019 (1976)
- 9) S. Ohta, A. Shimabayashi, M. Aono, M. Okamoto, *Synthesis*, **1982**, 833
- 10) S. Ohta, A. Shimabayashi, N. Makino, M. Okamoto, *Synthesis*, *accepted*; *idem.*, 第 32 回日本薬学会近畿支部大会要旨集, p. 38 (1982 年 11 月大阪)
- 11) R. Hecht, C. Rüchardt, *Chem. Ber.*, **96**, 1281 (1963); cf. ref. 65
- 12) H. D. Low, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3897
- 13) E. W. Colvin, T. A. Purcell, R. A. Raphael, *Chem. Commun.*, **1972**, 1031
- 14) J. D. White, N. N. Lodwig, G. L. Trammell, M. P. Fleming, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 3263
- 15) S. Masamune, G. S. Bates, J. W. Corcoran, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 585 (1977)
- 16) Th. Wieland, W. Schefer, E. Bokelmann, *Liebigs Ann. Chem.*, **573**, 99 (1951)
- 17) W. Elser, J. L. W. Pohlmann, P. R. Boyd, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **11**, 279 (1970)
- 18) H. J. Gais, *Angew. Chem.*, **89**, 251 (1977)
- 19) S. Ohta, M. Okamoto, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 3245 (1981)
- 20) S. L. Hartzell, M. L. Rathke, *ibid.*, **1976**, 2757
- 21) R. E. Ireland, J. A. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2907 (1959)
- 22) G. Braum, M. Vilkas, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1964**, 945
- 23) A. Banerji, R. B. Jones, G. Mellow, L. Phillips, K. Y. Sim, *J. Chem. Soc. Perkin-I*, **1976**, 2221
- 24) A. J. Birch, F. W. Donovan, *Aust. J. Chem.*, **36**, 360 (1953); R. Robinson, "Structural Relations of Natural Products", Clarendon, Oxford, 1955
- 25) D. W. Brooks, L.-D. Lu, S. Masamune, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 72 (1979)
- 26) S. Masamune, *Aldrichimica Acta*, **11**, 23 (1978)
- 27) T. N. Salzmänn, R. W. Ratcliffe, B. G. Christensen, F. A. Bouffard, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6161 (1980)
- 28) M. Okamoto, S. Ohta, *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 1071 (1980)
- 29) W. Harz, J. L. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4921 (1951); C. D. Nenitzescu, E. Solomonica, *Chem. Ber.*, **64**, 1924 (1931); K. Ogura, Y. Itoh, G. Tsuchihashi, *Synthesis*, **1980**, 736
- 30) 岡本正夫, 太田俊作, 辻村篤彦, 田中英一, 三谷千晶, 獅々見雅子, 西野武志, 尾花芳樹, *薬誌*, **102**, 748 (1982)
- 31) S. Ohta, A. Tsujimura, M. Okamoto, *Chem. Pharm. Bull.*, **29**, 2762 (1981)
- 32) F. Arndt, *Organic Synthesis*, Coll. Vol. III, 231 (1955); A. Baeyer, W. H. Perkin, *Chem. Ber.*, **17**, 64 (1884)
- 33) T. Money, *Chem. Review*, **70**, 553 (1970); T. M. Harris, A. D. Webb, C. M. Harris, P. J. Witteck, T. P. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6065 (1976); and literatures therein
- 34) W. Borsche, C. K. Bodenstein, *Chem. Ber.*, **62**, 2521 (1929)
- 35) C. R. Hauser, T. M. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6360 (1958); W. I. O'Sullivan, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, **25**, 1110 (1960)
- 36) T. M. Harris, C. M. Harris, *ibid.*, **31**, 1032 (1966)
- 37) W. B. Mors, O. G. Gottlieb, C. Djerrasi, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4507 (1957); E. Ziegler, E. Nölken, *Monatsch.*, **89**, 391, 716 (1958)
- 38) H. J. Bestmann, N. Sommer, H. A. Staab, *Angew. Chem.*, **74**, 293 (1962)
- 39) S. Masamune, H. Yamamoto, S. Kamata, A. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3513 (1975)
- 40) G. Pattenden, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.*, **1977**, 133
- 41) P. J. Jerris, P. M. Wovkulich, A. S. Smith, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 4517
- 42) B. T. Golding, R. W. Richards, *J. Chem. Soc. Perkin-I*, **1975**, 1961
- 43) H. Feuer (edited by Patai), "The Chemistry of the Nitro- and Nitroso Group", part 1 and part 2 (1969/1970, Wiley-Interscience, New York)
- 44) D. Seebach, F. Lehr, *Angew. Chem.*, **88**, 540 (1976)
- 45) G. A. Olah, M. Arvanaghi, Y. D. Vankar, G. K. S. Prakash, *Synthesis*, **1980**, 662
- 46) D. C. Baker, S. R. Putt, *ibid.*, **1978**, 478
- 47) T. W. Greene, "Protective Groups in Organic Synthesis", p. 85 (1981, John-Wiley & Sons, New York)
- 48) W. Hartmann, II.-G. Heine, II.-M. Fischler,

- D. Wendisch, *Tetrahedron*, **29**, 2333 (1973)
- 49) J. P. Kutney, A. H. Ratcliffe, *Syn. Commun.*, **5**, 47 (1975)
- 50) T. Nakata, H. Akita, T. Naito, T. Oishi, *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 2172 (1980)
- 51) E. Anders, W. Will, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 3911
- 52) T. Keumi, H. Saga, H. Kitajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1638 (1980)
- 53) J. Bergman, L. Renström, B. Sjöberg, *Tetrahedron*, **36**, 2505 (1980)
- 54) A. Vilsmeier, A. Haack, *Chem. Ber.*, **60**, 119 (1927)
- 55) 上条哲聖, 山本亮治, 原田 弘, 飯塚欣二, 日本薬学会第102年会要旨集, p.471 (1982, 大阪)
- 56) S. Iwasaki, *Helv. Chim. Acta*, **59**, 2738, 2753 (1976); T. Yatsunami, S. Iwasaki, *ibid.*, **61**, 2823 (1978); S. Iwasaki, *ibid.*, **61**, 2831, 2843 (1978)
- 57) H. Shizuka, E. Okutsu, Y. Mori, I. Tanaka, *Mol. Photochemistry*, **1**, 135 (1969); H. Shizuka, S. Ono, T. Morita, I. Tanaka, *ibid.*, **3**, 203 (1971)
- 58) M. Somei, M. Natsume, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 2451
- 59) T. Nakano, W. Rodriguez, S. Z. de Roche, J. M. Larrauri, C. Rivas, C. Répez, *J. Heterocyclic Chem.*, **17**, 1777 (1980)
- 60) H. G. Foley, D. R. Dalton, *Chem. Commun.*, **1973**, 628
- 61) G. S. Reddy, *Chem. and Ind.*, **1965**, 1426
- 62) G. S. Bates, J. Diakur, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 4423
- 63) H. G. Krishnamurty, J. S. Prasad, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 3071
- 64) 尾形 秀, 松本 博, 木田志郎, 日本薬学会第99年会要旨集, p.308 (1979, 札幌); D. Geffken, *Liebigs Ann. Chem.*, **1981**, 1513
- 65) M. J. Bourgeois, C. Filliatre, R. Ralande, M. Maillard, J. J. Villenave, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 3355
- 66) H. A. Staab, K. Wendel, A. P. Datta, *Liebigs Ann. Chem.*, **1966**, 78
- 67) W. B. Wright, Jr., *J. Heterocyclic Chem.*, **2**, 41 (1965)
- 68) P. A. Kongshang, K. R. Haugen, R. G. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 627 (1982)
- 69) J. Rebek, R. McCready, *J. Org. Chem.*, **44**, 1485 (1979); c. f. Y. Tsunokawa, S. Iwasaki, S. Okuda, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 2113 (1982)
- 70) M. Ogata, H. Matsumoto, S. Kida, S. Shimidzu, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 5011
- 71) 太田俊作, 辻村篤彦, 岡本正夫, 第8回反応と合成の進歩シンポジウム要旨集, p.160 (1981, 富山)

『有機合成化学協会誌』合本用ファイル

「有機合成化学協会誌」合本ファイル1部に1カ年分(12冊)がとじられるようになっています。

合本ファイル 1部 600円 (送料実費下表参照)の上, 前金にてお申込み下さい。

小包料金表

地域別	地帯別都道府県名	1～3部 1 kg まで	4～8部 2 kg まで	9～13部 3 kg まで	14～18部 4 kg まで
第1地帯	東京都23区内	400円	460円	520円	580円
	東京都下, 山形, 宮城, 福島, 栃木, 茨城, 群馬, 埼玉, 千葉, 神奈川, 新潟, 長野, 山梨, 静岡, 富山, 石川, 岐阜, 愛知, 滋賀, 三重	500円	580円	660円	740円
第2地帯	青森, 岩手, 秋田, 福井, 京都, 奈良, 兵庫, 大阪, 和歌山, 鳥取, 島根, 岡山, 広島, 四国4県	650円	730円	810円	890円
第3地帯	北海道, 山口, 九州7県, 沖縄	800円	880円	960円	1,040円