シロキシフランおよびシロキシオキサゾール を用いる合成反応

浅 岡 守 夫*・武 井 尚*

Synthetic Reactions Utilizing Siloxyfurans and Siloxyoxazoles.

Morio ASAKA* and Hisashi TAKEI*

This article describes carbon-carbon bond forming reactions utilizing trialkylsiloxy substituted heterocyclic aromatic compounds and their synthetic applications. Siloxyfurans synthesized from buten-4-olides or succinic anhydrides reacted with dienophiles to give corresponding Diels-Alder adducts. In the presence of Lewis acids they also reacted with orthoesters, acetals, α, β -unsaturated ketones, aldehydes, and ketones to give corresponding buten-4-olide derivatives or bislactones.

Similar reactions of siloxyoxazoles synthesized from 2-oxazolin-5-ones are also described.

1. はじめに

カルボニル化合物を対応するシリルエノールエーテルに導くことによって、数多くの反応が開発されたことも明らかなように、有機合成化学にとって有機ケイ素化合物は極めて重要な地位を占めるようになってきた¹⁾。このことは脂肪族化合物の合成だけに限られたわけではなく、複素環化学の分野でも同じことがいえる。たとえば環内にカルボニル基をもつ複素環化合物もそのシリルエノールエーテルに導けば、今まで困難であった反応が容易に起こるようになったり、あるいは新しい反応も期待することができるはずである。事実、芳香族複素環化合物の酸素あるいは窒素トリメチルシリル体を用いた炭素-窒素結合生成反応はスクレオシド合成の分野においてHilbert-Johnson法の拡張法として成功をおさめている。すなわち、核酸塩基のトリメチルシリル誘導体と糖誘導体との反応により、従来法では得ることができなかったスクレオシド類が合成できるようになったり、あるいは収率の著しい向上がみられるなど現在では広く用いられる方法となっているが、これらについては成書、総説等を参照していただきたい²⁻⁴⁾。

ここではフランおよびオキサゾールなどの芳香族複素

環化合物のシロキシ誘導体の合成とそれらを用いた炭素-炭素結合生成反応とその天然物合成への応用例を著者の研究を中心に概説してみたい。

2. シロキシフラン

2.1. シロキシフラン類の合成 不飽和 α -ラクトンあるいは無水コハク酸誘導体などをシリル化すると対応するシロキシフランが得られる。それらを置換基により大別すると次の1~5の5種となる。一般に原料のラクトンなどから発生させたアニオンは不安定なことが多く、親電子試薬との反応に用いるには適用範囲が限られるので、その拡張を目的としてこれらのフラン類が合成されたものである。たとえば、6に由来するアニオンのうち R^2 の置換基がイソプロピル基のようなかさ高い誘導体では、親電子試薬との反応も好結果を与えるが、 $R^2=H$ のときにはアニオンは不安定で二量化などの副反応が進行し、親電子試薬との反応は困難である⁵⁾。しかし、ここで R_3SiCl の共存下にアニオンを発生させれば、選択的にO-シリル化が進行し、副反応をほとんど伴うことなくシロキシフランが合成できる。すなわち、1の合成ではブテノリド6aまたは6bに R_3SiCl 、 Et_3N を作用させればよい⁶⁾。この場合置換置によりシリル化の速度はかなり異なり、室温で発熱的に反応するものから触媒として $ZnCl_2$ を加えなければならないものもある。2の合成は対応する置換無水コハク酸(7)のシリル化により達成できるが溶媒としてアセトニトリルが用いられてい

* 東京工業大学大学院総合理工学研究科生命化学専攻 ()

**Department of Life Chemistry, Tokyo Institute of Technology ()

る⁷⁾。3や5は Me_3SiCl (以後 TMSCl と略す), Et_3N , ZnCl_2 を用いる 8 および 10 のシリル化により合成された^{8,9)}。なお, 5 はハロゲン-メタル交換を行う際のブテノリド環の保護を目的として合成されたものである⁹⁾。4 の合成には塩基としてブチルリチウムが用いられている¹⁰⁾。

これらのシロキシフラン類はいずれも湿気により容易に加水分解される。また, 2 は空気中の酸素により酸化され開環しマレイン酸誘導体を与えると報告されているので⁷⁾, シロキシフラン類の取り扱いには乾燥窒素またはアルゴン気流中で行うことが必要である。

(TMS=trimethylsilyl)

2.2. Diels-Alder 反応 シロキシフラン類は Diels-Alder 反応のジエン成分となり得る。シロキシフラン 1 と無水マレイン酸との反応は, 置換基 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ がかさ高くなるにつれて反応は遅くなる⁹⁾。表 1 に示したように, 無溶媒室温では 1c は無水マレイン酸と発熱的に反応するので, 冷却下反応を行ったほうがよく, さらに反応性の高い 1a を用いると冷却下で反応を行っても副反応を伴うので, この場合には 1b を 1a のかわりに用いた方が良い結果が得られた^{9a)}。なお, 生成物の付加体

Table 1 Synthesis of 3-hydroxyphthalic anhydrides.

	R^1	R^2	R^3	R^4	Temp (°C)	Time (h)	Yield 11 (%)
1 a	H	H	H	Me	-20~0	0.5	5
1 b	H	H	H	Et	-20~0	2.0	65
1 c	H	H	Me	Me	r. t.	0.25	53
1 c	H	H	Me	Me	-20~0	0.5	67
1 d	Me	H	Me	Me	0~r. t.	2.0	95
1 e	H	H	Et	Me	0~40	5.0	90

は一般には不安定であったので, これを単離することなく酸処理を行い, ヒドロキシ無水フタル酸 11 として単離した。1 の前駆体となる 6 の合成法は種々報告されているので⁵⁾, この方法は特定の位置に種々の置換基をもつベンゼン誘導体の選択的合成法としても有用と思われる。また, 11 を 0 °C 以下で NaBH_4 を用い還元するとその還元は位置特異的に進行し, 7-ヒドロキシフタリドを高収率で与える^{6a)}。

シロキシ基を 2 つもつ 2 の場合にはジエンとしての反応性はさらに高く, アクリル酸エステルとの反応も容易に進行することが報告されている⁷⁾。4 も反応性は高く無水マレイン酸とは発熱的に反応し, 不安定な付加体 17 を経由して 18 を与える¹⁰⁾。

2.3. 臭素, 四酢酸鉛による酸化 2-トリメチルシロキシフラン類を臭素と反応させるといずれもフランの 5 位で反応し, 4-ブロモブテノリド類を与える^{6b, 10)}。ブロモブテノリド 21 はさらに 3-ホルミルセファロスリン 22 に誘導されている¹¹⁾。また, シロキシフラン類は四酢酸鉛とも容易に反応し, 4-アセトキシブテノリドを与える^{10, 12)}。

2.4. 親電子試薬とのルイス酸触媒存在下の反応

シロキシフラン類はシロキシ基の影響によりフラン環の電子密度が増大しており, 種々の親電子試薬と容易に

反応する。1 a は SnCl_4 あるいは TiCl_4 などのルイス触媒の存在下、低温でアルデヒド、ケトン、アセタール、オルトエステル、 α 、 β -不飽和ケトンなどすみやかに反応し、対応する置換基が選択的にブテノリドの4位に導入された化合物を与える^{6b, 13-15}。親電子試薬がかさ高くなるにつれて収率は低下する。5位に置換基のあるシロキシフラン 1 c の反応ではその立体障害のためフランの3位での反応が優先し、2位に置換したブテノリド類を

与えるがフランの5位で反応した生成物も副生し、さらに反応も極めて遅い¹⁴⁾。1cと塩化ベンジルとの反応では32を与える^{15b)}。

Table 2 Reaction of 2-(trimethylsiloxy)furan with enones.

R ¹	R ²	R ³	Yield (%)	
			27	28
H	Me	H	62	8
H	Ph	H	—	66*
Me	H	H	—	52*
Me	H	Me	55	12
-(CH ₂) ₃ -	H	H	72	—
Ph	Ph	H	63	21

※After treatment with Al₂O₃.

シロキシフラン 2a は 2 当量の芳香族アルデヒドと TiCl₄ の存在下反応し、ビスラクトン 33, 34 を与える¹⁶⁾。この反応ではフランの 3 位と 4 位とが共に反応点となっているが、3 位と 4 位とに共に置換基のあるフラン 2b では対応するビスラクトンは全く得られず、フランの 5 位で反応した生成物 35 が得られる。なお、このビスラクトン生成反応では使用する TiCl₄ の量により、反応の立体選択性が変化することが見だされている。また、2c とメチルビニルケトンとの反応ではフランの 5 位で反応した生成物が得られる¹⁶⁾。

3 は 3-フェニルプロピオニルクロリドと反応し、piperolide 38 の合成中間体であるアシル化生成物 37 を収率よく与える⁸⁾。4 は ZnBr₂ あるいは TiCl₄ の存在下低温 (−100 ~ −78 °C) で反応を行うとオルトエステル、アセタール、ケトンと収率よく反応し、いずれもブテノリドの 4 位に選択的に置換基が導入された化合物が得られる。なお、この反応でルイス酸のかわりに *n*-Bu₄NF³⁴⁾ を用いると反応系は複雑となる。この反応はテトロノ酸誘導体 fadenolide 40 の合成に応用されている¹⁰⁾。

51 (17% from 49) (±)-pyrenophorin

ジカルボン酸ジエチルを用いる光延法²¹⁾によりラクトン化し、さらに脱保護して 52 を合成した。

2.5.2 (±)-A 26771 B の合成¹⁷⁾ 著者らはアルデヒドとシロキシフランとの反応生成物 25 を脱水し、4-イリデンブテノリド 53 に導き、これを塩基性条件下で加水分解することによってもヒドロキシブテノリド 54 を經由して β-アシルアクリル酸 55 に収率よく導けることを見いだしたので、この反応を用いて 16 員環ラクトン(±)-A 26771 B の合成を行った。10-ウンデセナールから 4 段階の反応で容易に得られるアルデヒド 56 とシロキシフラン 1 a とを反応させると 94% の収率で 57 が得られる。57 に Ac_2O , Et_3N および触媒量の 4-ピロリジノピリジン (PPY) を作用させるとイリデンブテノリド 58 に高収率で導くことができた。水酸化ナトリウムで加水分解し、Py·SH 触媒を用いて異性化すると 59 が得られる。59 のラクトン化はアルコール部分を活性化する光延法およびジメチルホルムアミドジネオペンチルアセタールを用いる

2.5. 天然物合成への応用 前述した反応で収率よく得られたブテノリド類の官能基変換について検討したところ、種々の化合物に導けることが明らかになったので、これらの反応をいくつかの天然物の全合成に応用した。

2.5.1 (±)-Pyrenophorin (52) の合成¹²⁾ シロキシフランの四酢酸鉛酸化により得られた 23 を酸性条件下で加水分解すると 4-ヒドロキシブテノリド (44) になる。44 は触媒量の 2-メルカプトピリジン (PySH) の存在で容易に異性化し β-アシルアクリル酸 (45) に変換できることがわかったので、この官能基変換法を利用し β-アシルアクリル酸の 16 員環ジラクトンである 52 の全合成を行った。すなわち、メチルビニルケトンとブテノリドの付加体 46 をシリル化した後四酢酸鉛で酸化したアセトキシ体 48 とし、上述した官能基変換によりカルボン酸 49 を得た。49 から 51 に導いた後にトリフェニルホスフィン、アゾ

Vorbrüggen 法²²⁾を用いた。最後に酸化的に側鎖を導入して **61** の合成が達成された。

しかし、シロキシフランを経由する β -アシルアクリル酸の合成法は有用であったが、マクロリド環形成の際のラクトン化の収率は必ずしも満足できるものではなかった。そこで、著者らは環化反応に 1,3-双極性付加反応を利用し、炭素-炭素結合を形成させながら閉環させる方法を開発した。この方法の反応生成物も簡単な官能基変換により β -アシルアクリル酸誘導体に導くことができたので、この方法を用いて別途に (±)-pyrenophorin, および (±)-A 26771 B を合成した^{23,24)}。

2.5.3. (±)-Eremolactone の合成^{18c)} 前項でも述べたようにシロキシフランとアルデヒドとの反応生成物 **26** ($R^2=H$) は脱水により対応する 4-イリデンブテノリド **53** 高収率を与えるが、アセタールの縮合体 **26** ($R^2=K^H$) も DBU を用いて脱アルコールすることにより収率よく **53** に導くことができる。4-イリデンブテノリド構造をもつ化合物は植物などから単離され、興味ある生理活性を示すものも数多く知られている^{19,20)}。上述した 4-イリデンブテノリドの合成法は収率の点でも反応条件の穏やかな点でも従来法に勝るものと思われたので、菊科の植物より単離された比較的簡単な構造をもつ **64**, **67** の全合成を試みたところ、容易に収率よく目的を達することができた¹³⁾。そこで次に特異な骨格をもつジテルペン, eremolactone^{18a, b)} の全合成について検討することにした。この合成ではイリデンブテノリド構造の構築よりも特異なトリシクロ環をもつアルデヒドの合成が問題であった。種々検討を行った結果、アルデヒド **71** と **72** は以下の経路により合成することができた。すなわち、ビシクロエノン **68** のシリル化により得られるシロキシジエン **69** とメシチルオキシドとを $TiCl_4$ 存在下反応させ

ることによりトリシクロ誘導体の二種の異性体混合物 **70** を得た。**70** の官能基変換と異性体の分離を行い、C-4位のメチル基の立体配座の異なる二種のアルデヒド **71** と **72** を得た。**71** や **72** の環内の二重結合は酸性あるいは単なる加熱条件でも異性化しやすく, isoeremolactone 型の化合物になり易いものではあったが、シロキシフランとの反応を $SnCl_4$ の存在下、 $-78^\circ C$ で行うことにより付加物を得、これを脱水することによってそれぞれ対応する 4-イリデンブテノリド **73**, **74** を合成することができた。

2.5.4. Cardenolide の合成 Wiesner らは 3-および 4-ブロモシロキシフラン **5 a**, **5 b** を $-78^\circ C$ でブチルリチウムと反応させ、対応するリチオフランに導き、ケトン **78**

との反応により cardenolide, iso-cardenolide を収率よく合成している⁹⁾。

3. シロキシオキサゾール

著者らはシロキシフランの反応を他の芳香族複素環化合物のシロキシ誘導体へも拡張する目的で、次にシロキシオキサゾールの合成とその Diels-Alder 反応および親電子試薬との反応について検討することにした。1976 年 Hoppe は 79 のシリル化を行い、シロキシオキサゾール 80 の合成を行っている。80 はさらに *t*-BuOK を用いて 79 のアニオン 81 を発生させるのに利用されている²⁶⁾。著者らは、種々の置換基をもつシロキシオキサゾール類の合成法について検討を加えた。

3.1. シロキシオキサゾールの合成 シロキシオキサゾールの合成は 2-オキサゾリン-5-オン^{25a)} 83 を TMSCl, Et₃N でシリル化する方法によった。一般に 83 は置換基によってその安定性が異なり、*N*-アシルアミノ酸 82 の脱水により安定に単離できるものと、不安定で単離が困難なものがある。前者の場合は単離した 83 をシリル化すればよいわけであり、容易に収率よく 84 を得ることができた。しかし、後者の場合についても種々検討した結果 82 に Et₃N, ClCOOEt を用いて 0°C~室温で生成させた 83 を単離することなく、TMSCl でシリル化すればよいことがわかった。この方法で表 3 に示す 84 d~84 g を合成した^{27,33)}。シロキシオキサゾールもシロキシフランと同様に湿気に対して極めて不安定であり、容易に加水分解されるので、その取り扱いには乾燥不活性ガス中

行った方がよい。

Table 3 Synthesis of 5-siloxyoxazoles.

	R ¹	R ²	Yield 84 (%)
84 a	Me	CH ₂ Ph	94 ^{a)}
84 b	Me	Me	90 ^{a)}
84 c	Me	CHMe ₂	92 ^{a)}
84 d	Ph	H	67 ^{b)}
84 e	H	Me	73 ^{b)}
84 f	H	Ph	56 ^{b)}
84 g	H	CHMe ₂	60 ^{b)}
84 h	CHMe ₂	H	60 ^{b)}

a) Yield is based on 83

b) Yield is based on 82

3.2. Diels-Alder 反応 オキサゾール類もフランと同様に Diels-Alder 反応のジエン成分となりうる。そこでビタミン B₆ 関連化合物の合成を目的として親ジエン化合物との反応を試みた。84 と *N*-フェニルマレイミドとの反応は 0°C~室温で反応するがマレイン酸ジメチルとの反応は加熱 (140°C, 4 h) する必要がある。付加体 85 をシリカゲルで処理すると容易に対応するビリジン誘導体 86 になるが、表 4 に示したようにいずれの場合も収率よく 86 を単離することができた²⁷⁾。ところでオキサゾロン 83 はオレフィン誘導体に対しオキ

Table 4 Synthesis of 5-hydroxy-3,4-pyridinedicarboxylic acid derivatives.

R ¹	R ²	X	X	Solvent	Temp (°C)	Time (h)	Yield 86 (%)
Me	CH ₂ Ph	>NPh		Benzene	0~r. t.	15	87
Me	Me	>NPh		Benzene	0~r. t.	15	90
Me	CHMe ₂	>NPh		None	0~r. t.	1	92
H	Me	>NPh		None	0~r. t.	1	89
H	Me	OMe	OMe	None	140	4	83

サゾール型互変異性体 **88** を経由するジエンとしての反応性は全く示さず, **87** を経由する 1,3-双極性化合物としての挙動を示し, 1-ピロリン誘導体 **89** を与える^{25b)}。

3.3. 親電子試薬との反応 次に α, β -不飽和アミノ酸²⁶⁾ の合成を目的としてルイス酸触媒存在下における **84 d** の種々のアルデヒド, アセタールとの反応を試みた。反応は容易に進行し, 4-イリデンオキサゾロン **91** を経由して目的とする不飽和アミノ酸誘導体 **92** を収率よく得ることができた。ケトンとの反応では良い結果が得られなかったが, 対応するアセタールを用いることにより, 目的物を収率よく得ることができた²⁹⁾。N-アシルグリシンまたはオキサゾロンとアルデヒドやケトンとを直接縮合させ不飽和アミノ酸を合成する方法は古くから知られているが²⁸⁾, 芳香族アルデヒドの場合以外は収率が低いことが多く, シロキシオキサゾールを経由する方法により, 広範囲のアルデヒド, ケトンと収率よく縮合反応を行うことが可能となった。

Table 5 Synthesis of N-benzoyl- α, β -dehydro-amino acids.

R ¹	R ²	X	Yield 92 (%)
Ph	H	O	93
PhCH ₂ CH ₂	H	O	89
C ₄ H ₉	H	O	86
Me ₂ CH	H	O	87
-(CH ₂) ₅ -		O	23
Me	Me	O	37
Ph	H	(OEt) ₃	95
-(CH ₂) ₅ -		(OEt) ₃	89
Me	Me	(OEt) ₃	84

次にオキサゾールの 2 位の置換基をフェニル基からイソプロピル基にかえた **84 h** を用い, 同様の反応を試みたが, その反応性は低く, 目的物は全く得られないことがわかった³³⁾。

84 d と α, β -不飽和ケトンとの反応は 1,4-付加体 **93** が生成し, これを開環することによりアミノ酸誘導体 **94** が表 6 に示すように 20~64% の収率で得られた³³⁾。

一方, 4 位にのみ置換基をもつシロキシオキサゾールと親電子試薬とを反応させれば, その立体障害により, 2 位でのみ反応が進行するものと考えた。そこでシロキシオキサゾール **84 g** および **84 f** と種々のアセタールお

Table 6 Reaction of 2-phenyl-5-(trimethylsiloxy)-oxazole with enones.

R ¹	R ²	Yield 94 (%)
-(CH ₂) ₃ -		64
Me	H	20
Me	Ph	53
Ph	Ph	45

よび α, β -不飽和カルボニル化合物との反応を検討した。4位の置換基がイソプロピル基の **84 g** は **84 h** と同様に反応性に乏しく、反応は全く進行しなかった。4位の置換基がフェニル基の **84 f** も 2-フェニル-5-シロキシオキサゾール **84 d** と比較すると明らかにその反応性は低下していたが等量の TiCl_4 を用い、長時間反応を行うことにより芳香族アルデヒドのアセタールからは目的とする化合物の **96** が表7に示したように比較的よい収率で得られた。しかし、ケトンのアセタール、あるいは不飽和ケトンとの反応ではその反応性が乏しいため低収率でしか、目的物は得られない。生成物 **96** や **97** は加水分解すればアルデヒドになるものと考えられるので³⁵⁾, **84 f**

Table 7 Reaction of 4-phenyl-5-(trimethylsiloxy) oxazole with acetals.

R ¹	R ²	Time (h)	Yield 96 (%)
Ph	H	65	78
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ -	H	60	91
<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ -	H	60	70
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ -	H	60	58
1-Naphthyl	H	12	76
2-Thienyl	H	23	80
-(CH ₂) ₅ -		42	11
Me	Me	32	0

は酸性条件下で用いることのできるホルミルアニオン等価体ということもできよう³⁸⁾。

Lott はシロキシオキサゾール **99** を合成し、DDQ により酸化を行っているが、**98** を直接酸化するよりも **99** を経由する方が良い結果を与えると報告している³⁰⁾。

シロキシオキサゾール **84 d** はまた ZnBr_2 の存在で臭化アダマンチルと反応し、アルキル化生成物 **101** を与えると報告されているが³¹⁾, この反応も塩基性条件下では行うことが不可能と思われ、シロキシオキサゾールを経由してはじめて可能となったものであり、その特徴を示す一例といえる。

Ad = 1-Adamantyl

4. N-トリメチルシリルイミダゾール

Sasaki らは **103** が AlCl_3 の存在下塩化アダマンチルと反応し、C-アルキル化生成物 **104** のみが得られることを報告している³²⁾。

5. おわりに

以上シロキシフラン、シロキシオキサゾールの Diels-Alder 反応、ルイス酸触媒存在下の種々の親電子試薬との反応による炭素-炭素結合生成反応を中心に芳香族複

素環化合物のシロキシ置換体の反応について概説した。これらシロキシ化合物の原料として用いたブテノリド、オキサゾロン等からプロトン引き抜きにより直接発生させることのできるアニオンは不安定であったり、あるいは反応性が低い場合などもあって適用できる反応は限られている。しかし、シリル体を経由して反応を行うことにより、合成反応への応用がより広い範囲で行えることを示してきたつもりである。今後、さらに種々の芳香族シロキシ誘導体の反応についても検討が行われ、それらが複素環化学の分野のみならず、種々の官能基変換反応を駆使することによって、もっとも広い合成反応として展開することを期待したい。最後に、本研究に協力された方々に謝意を表します。

(昭和58年4月19日受理)

文 献

- 1a) E. W. Colvin, "Silicon in Organic Synthesis", Butterwerth and Co. Ltd. 1981
- 1b) W. P. Weber, "Silicon Reagents for Organic Synthesis", Springer-Verlag 1983
- 2) H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H. H. Hergott, K. Hofmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West, G. Simchen, *Synthesis*, **1982**, 1
- 3) 池原森男, "核酸", 朝倉書店 (1979)
- 4) F. J. Dinan, J. Chodkowski, J. P. Barren, D. M. Robinson, D. V. Reinhardt, *J. Org. Chem.*, **47**, 1769 (1982), and references therein
- 5) Y. S. Rao, *Chem. Rev.*, **76**, 625 (1976)
- 6a) M. Asaoka, K. Miyake, H. Takei, *Chem. Lett.*, **1977**, 167
- b) E. Yoshi, T. Koizumi, E. Kitatsuji, T. Kawazoe, T. Kaneko, *Heterocycles*, **4**, 1663 (1976)
- 7) P. Brownbridge, T. -H. Chan, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 3423 (1980)
- 8) H. -D. Stachel, K. Dandl, *ibid.*, **21**, 2891 (1980)
- 9) R. Marini-Bettoli, C. S. J. Tsai, K. Wiesner, *Heterocycles*, **15**, 305 (1981)
- 10) A. Pelter, R. Al-Bayati, W. Lewis, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 353 (1982)
- 11) T. Sugawara, H. Masuya, Y. Kawano, T. Matsuo, Y. Kumada, *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 1339 (1980)
- 12) M. Asaoka, N. Yanagida, N. Sugimura, H. Takei, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1061 (1980)
- 13) M. Asaoka, N. Yanagida, K. Ishibashi, H. Takei, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 4269 (1981)
- 14) M. Asaoka, N. Sugimura, H. Takei, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 1953 (1979)
- 15a) 浅岡守夫, 杉村直幸, 武井 尚, 日化第 37 春季年会, 予稿集, p.847 (1978) および未発表データ
- b) 浅岡守夫, 杉村直幸, 武井 尚, 日化第 36 春季年会, 予稿集, p.1037 (1977)
- 16) P. Brownbridge, T. -H. Chan, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 3427, 3431 (1980)
- 17) M. Asaoka, N. Yanagida, H. Takei, *ibid.*, **21**, 4611 (1980)
- 18a) A. J. Birch, J. Grimshaw, T. P. Turnbull, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2412
- b) Y. -L. Oh, E. N. Maslen, *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 3291
- c) M. Asaoka, K. Ishibashi, N. Yanagida, H. Takei, Abstract of the 4th International Conference on Organic Synthesis, B-I-7106 (1982) Tokyo, および投稿準備中
- 19) G. Pattenden, *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*, p.133, Springer-Verlage, Wien (1978)
- 20) 山本 忠, 有合化, **39**, 25 (1981)
- 21) T. Kurihara, Y. Nakajima, O. Mitsunobu, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 2455
- 22) Vorbrüggen, K. Krolkiewicz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 876 (1977)
- 23) M. Asaoka, T. Mukuta, H. Takei, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 735 (1981)
- 24) M. Asaoka, M. Abe, T. Mukuta, H. Takei, *Chem. Lett.*, **1982**, 215
- 25a) H. E. Carter, *Org. React.*, **3**, 198 (1946)
- b) H. C. Van der Plas, "Ring Transformation of Heterocycles", Academic Press, Vol. 1, London (1973), pp.286-290
- 26) D. Hoppe, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1976**, 2185
- 27) H. Takagaki, N. Yasuda, M. Asaoka, H. Takei, *Chem. Lett.*, **1979**, 183
- 28a) 下東康幸, 泉屋信夫, 有合化, **36**, 1023 (1978)
- b) 辛重 基, *ibid.*, **37**, 830 (1979)
- 29) H. Takagaki, S. Tanabe, M. Asaoka, H. Takei, *Chem. Lett.*, **1979**, 347
- 30) R. S. Lott, E. G. Breitholle, C. H. Stammer, *J. Org. Chem.*, **45**, 1151 (1980)
- 31) M. T. Reetz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, 96 (1982); and references cited therein
- 32) T. Sasaki, A. Usuki, M. Ohno, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 4925
- 33) 田辺信吾, 東京工業大学修士論文 (1981)
- 34) 桑嶋 功, 有合化, **34**, 964 (1976)
- 35) W. Steglich, P. Gruber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **10**, 655 (1971)