固体に吸着した試剤を用いる合成

北 條 卓*

Organic Synthetic Reactions with the Use of Reagents on Inorganic Supports.

Masaru Hojo*

During these ten years, reactions which are carried out with the use of reagents adsorbed on alumina or silica gel have increasingly appeared and many compounds have become accessible in much simpler synthetic procedures. This new method for organic synthesis is based on the reasoning that high reactivity of reagents are reduced or adjusted by adsorption to produce high selectivity of the reagents toward substrates. In some cases nature of the reagents is completely changed by adsorption to result in appearance of new reactions. Use of silica gel as a mild and therefore selective acid catalyst for some condensation reactions is also important. Usually these reactions proceed selectively, cleanly, and give products in high yields. These newly developed reactions are reviewed, mainly from the standpoint of organic synthesis.

1. はじめに

シリカゲルやアルミナなどの各種無機固体を担体として用いる不均一触媒反応,あるいはこれら自身が触媒として働く有機合成反応,などについては古くから数多くの研究が行われており,これらの中には工業的に重要なものも多い。しかしこれらはいずれも高温,気相での反応である。一方,実験室で行われる種々の有機反応はなるべく液相,温和な条件下に,しかも均一系で反応が行われるようにと工夫して行われるのが常である。ところが最近になって,シリカゲルやアルミナが液相,温和な条件下で各種有機反応を行う際に有効な触媒となりうることが見出され,現在までにこの領域での報告例はかなりの数に上る。今から丁度5年前,われわれはその当時までの研究例をまとめて本誌に総説を記した¹⁾。本稿ではその後の研究例を含め,前回とは若干異なった視点から再びこの問題をまとめてみたいと思う。

1. 無機固体の存在でおこる有機反応

アルミナやシリカゲルはカラムまたは,薄層クロマトグラフィー用の吸着剤として日常広く使用されている。このことからわかるように,少なくとも室温付近では各種の有機化合物に対して極めて不活性である。しかし一方では,カラムクロマトグラフィーによる反応粗生成物の分離や精製中に,たまたまその一部が脱離反応,閉環反応,転位反応,時には脱水縮合反応をおこした生成物が得られることもよく知られている。シリカゲルやアルミナは弱い固体酸,固体塩基であり,従って,もともと不安定な化合物,特に酸や塩基に対して敏感な化合物の場合には,このような反応がおこりがちなのである。

アルミナやシリカゲル表面には通常若干の吸着水が存在する。この水がアルミナやシリカゲルの触媒作用の下に基質に対して付加をおこしたり,開環し易い化合物に開環を引きおこしたり,また時にはエステルの加水分解をおこしたりする場合がある。クロマト管中でおこる反応として時に経験することである。反応の粗生成物中に,あるいは展開溶媒中にメタノールなどが含まれていたりすると,このメタノールが付加,開環,エステル化などをおこすこともある。当然,その結果は相当する均一系での反応の場合とその様相を異にする。これらを積極的に利用するとすれば,少量の水,アルコール,その他の試剤類を加えることにより,試剤をこれら無機固体に吸着させた状態で反応を行うことになる。

* 神戸大学工学部工業化学教室 ()

* Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kobe University ()

2. 試剤を無機固体に吸着させて行う諸反応

試剤をアルミナやシリカゲル表面上に吸着させて行う諸反応には、均一系の場合に比べて次のような特徴、利点がある。(1) 例えばシリカゲルは弱い固体酸である。従って強酸(鉍酸、塩化アルミニウムなど)を用いると反応系中の試剤、反応物、生成物が分解をおこすような場合に、温和で、かつ選択的な酸触媒としての効果がある。(2) もともと活性の強い試剤、例えば過マンガン酸カリウムやリチウムアルミニウム水素化物などをシリカゲルなどに吸着させるその活性が弱まり(負の触媒)、アルコール類の酸化をアルデヒドで止めるとか、ケトエステルのケトン基のみの還元が行えるなど、官能基に対する選択性(chemoselectivity)を出現させることができる。(3) 例えば塩化スルフリルのように試剤が S-Cl 結合を含む場合には、その結合の開裂方向(-S⁺+Cl⁻; -S⁺+Cl⁻; -S⁺+Cl⁺)が変わり、従ってその試剤の性質が全く変わり、別の目的の試剤として使える場合がある。過酸化水素存在下での塩化スルフリルはラジカルの塩素化剤であるが、ここへシリカゲルを添加すると、親電子的塩素化剤となるなどである。また、硫化ナトリウムは芳香族ニトロ基の選択還元剤として知られているが、アルミナに吸着された状態で用いると、ニトロ基の還元は全くおこらず、アルデヒドのアルコールへの選択還元剤となる。(4) 樹脂状物やタール状物質の生成がなく、クリーンに反応が行える。反応後の後処理もシリカゲルを分別するだけで済むなど、均一系反応の場合に比べて操作が非常に簡便である。以下、これらの反応を反応別に分類して記すことにする。

2.1. 酸化反応 チオール類をジスルフィドへ簡便に空気酸化する方法として、チオール類のベンゼン溶液中にアルミナを加え、空気を吹き込むという方法がある²⁾。

塩化メチレン中チオアニソールに塩化スルフリルを加えると、室温で直ちに反応し、定量的にクロロメチルスルフィド ArSCH₂Cl が生成することはよく知られている。この反応系にシリカゲルを加えても結果は同じである。ところが含水シリカゲルを加えると反応のコースは全く変わり、定量的にフェニルメチルスルホキシドが生成する³⁾。なお、このフェニルメチルスルホキシドは氷

冷下でも塩化スルフリルと激しくガスを発生して反応す

ることが知られているが、この含水シリカゲル存在下では、室温でも全く安定である。これもまた非常に興味あることと思われる。この酸化は各種スルホキシド類の合成に便利に利用できる。通常この酸化には過酸化水素、過酸化窒素、メタ過ヨウ素酸ナトリウム、*m*-クロロ過安息香酸、*N*-ブロモコハク酸イミドと水、臭素と含水メタノールなどの各種の試剤が用いられるが、これらに比べて、反応操作、反応後の後処理が極めて簡単であり、試薬を少々過剰に加えてもスルホンを副生しないなどの利点もあり、特に水溶性の強いスルホキシド類の合成に用いて便利である。選択性も高く、-CH₂CH=CH₂、-OH、-NH₂、-COCH₃ などの官能基があってもこれらの基は全くおかされることなく、安全かつ収率よく酸化が行える。他法では C-S 結合の開裂を伴うクロロメチルスル

ホキシド類の合成にも簡単に収率よく適用できる。

この反応において H₂¹⁸O を含浸させたシリカゲルを用いると、効率よく、至極簡便に標識スルホキシドを合成できる⁴⁾。高価な H₂¹⁸O の使用量が他法に比べて僅かで済むのも本法の特徴で、2重標識化合物の合成などに用いてよい方法となるであろう。メタ過ヨウ素酸ナト

リウムの水溶液をアルミナに含浸させ、乾燥させたものもスルフィドからスルホキシドへの酸化に用いられている(95%エタノール・水中、室温、2~3時間)⁵⁾。

各種酸化剤を各種無機固体に含浸させ、乾燥させたものをアルコール類のベンゼンや *n*-ヘキサン溶液中で加熱すると、相当するカルボニル化合物へ酸化されるという例がいくつか報告されている。すなわち2級アルコールからはケトンが得られ、特に興味あるのは1級アルコールの酸化がアルデヒドで止まるという選択酸化が行えることである。例えば過マンガン酸カリウムの水溶液をシリカゲル、アルミナ、モレキュラーシーブなどに含浸させ、減圧下に乾燥させる。これを例えばベンジルアルコールやケイ皮アルコールのベンゼン溶液中に懸濁させ、70℃で1~3時間加熱すると、ベンズアルデヒドやケイ皮アルデヒドがそれぞれ80%、93%の高収率で得られる⁶⁾ というものである。

このほか、(シリカゲルまたはアルミナと CrO_2Cl_2 , CH_2Cl_2 中, 室温, 数時間)⁷⁾, (シリカゲルと H_2CrO_4 , Et_2O 中, 室温, 数分)⁸⁾ も同じ目的に使用され, 2級アルコールからケトンへの酸化には(ベンナイト K_{10} と $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, n -ヘキサン中, 還流, 4時間)⁹⁾, (アルミナとピリジン・ $\text{CrO}_3 \cdot \text{HCl}$, n -ヘキサンまたはベンゼン中, 室温, 2時間)¹⁰⁾, (アルミナと CCl_3CHO , CCl_4 中, 室温, 24時間)^{11, 12)} などの組み合わせも報告されている。いずれも試剤の本来の強い活性を無機担体へ吸着させることによって弱め, これによりその試剤に選択性を出現させようとしたものである。

これによく似た考えのものとしてシリカゲルにオゾン吸収させたものを用い, 無溶媒, -78°C という低温で選択酸化を行うという一連の報告がある。オゾンは飽和炭化水素と徐々に反応し, 炭素-水素結合に酸素が挿入され, アルコールやケトンを生ずることは知られている。またこの挿入反応が立体保持で3級炭素に選択的に起こることも知られている。ところがこの反応はオゾンが有機溶媒に溶け難いため, 一般には利用されていなかったものである。これを一般有機合成にも利用できるようにしたのがこの一連の研究である。シリカゲルは低温でオゾンをよく吸収する(-78°C で約4.5重量%のオゾンを吸収)。そこでまず反応物をシリカゲルに吸着させ, これを -78°C に冷却してオゾンを飽和させる。つぎにこれを室温にまで徐々に昇温させる。必要なときはこの操作を数回繰り返す。この方法では, 低温かつ吸着状態で反応が行われるため, 反応の選択性は増し, また, 無溶媒で行うために溶媒のオゾン酸化による副生物をなくすことができ, それだけ目的物の単離が簡単になるという利点も生まれる。

この方法をシス-およびトランス-1,4-ジメチルシクロヘキサンに適用すると, いずれの場合にも3級炭素の C-H 結合に立体保持で酸素が挿入されたアルコールが76~79%の好収率で得られる¹⁴⁾。またアセトキシシクロドデカンの酸化では, 11個の CH_2 基の中で, 5, 6, 7位の CH_2 基のみが酸化されたアセトキシシクロドデカノンを生成し, 2, 3, 4位の CH_2 基は全く酸化されないという位置選択性も現われる^{14, 15)}。さらに次のような酸化反応への利用も報告されている。

ただし, このアミンからニトロ化合物への酸化は, 芳香族アミンの場合には低収率(3~20%)となる。

このほかヒドロキノン類のキノン類への酸化にメタ過ヨウ素酸ナトリウムを含浸させたシリカゲルが用いられ¹⁹⁾, フェノールやフェノールエーテル類に対する電子移動剤として塩化鉄(III)を含浸させたシリカゲルが報告されている。例えば3,4-ジメトキシトルエンは3,4,3',4'-тетраметоксиг-6,6'-ジметилбифенилに変換される(シリカゲル- FeCl_3 , CH_2Cl_2 中, 室温, 1時間)²⁰⁾。また改良型 Fenton 試剤として次のような例も報告されている²¹⁾。

またオレフィンのエポキシ化もできる²²⁾。

2.2 還元反応 アルミナに*i*-プロピルアルコールを吸着させたものはアルデヒドをアルコールへ還元するのに利用できる²³⁾。

本法は Meerwein-Ponndorf 還元の改良型ともいえる。操作は簡便で, かつ, 還元力は抑えられ, 本試剤ではケトンは還元されない。熔融状態の金属カリウムとアルミナを 150°C で強く攪拌して作られるアルミナ・カリウム試剤はニトリルの還元などに利用できる。例えば,

また次のような還元反応も報告されている。

アミン類の *N*-オキシド、アゾキシベンゼンをそれぞれアミン、アゾベンゼンへ還元するのにアルミナ-Mo(CO)₆ やアルミナ-Fe₃(CO)₁₂ が用いられている²⁸⁾。

リチウムアルミニウム水素化物はアルデヒド、ケトン、カルボン酸エステルを相当するアルコールへ還元する選択還元剤として知られ、よく利用されている。しかし反応条件下で共存する-NO₂、-CN、-SO-基も同時にそれぞれ-NH₂、-CH₂NH₂、-S-へ還元されるし、またケトンやアルデヒドとエステルを区別できぬなど、その選択性は未だ不十分である。ところがこれをシリカゲルに吸着させると、その選択性は著しく増大する。例えばエーテル中に乾燥シリカゲルを加え、ついでリチウムアルミニウム水素化物を加えて室温で充分攪拌し(エーテル中サスペンション、LAH-SiO₂ 試剤)、最後にこの中へ基質を加える。この方法によってケトエステル類は収率よく相当するヒドロキシエステル類へ選択的に還元される²⁹⁾。同様にシアノケトン、ニトロケトンは相当するシ

アノアルコール、ニトロアルコールへ選択還元できる³⁰⁾。なお本法では反応条件を上げる(エーテル中還流, 3時間)ことにより、エステル基の還元も可能である。これにより、ニトロエステル、シアノエステル類もニトロアルコール、シアノアルコール類へ収率よく変換しうる。またこの LAH-SiO₂ 試剤を汙別してエーテルを除き、代りに *n*-ヘキサンやベンゼン、トルエン中に加えることにより、これら非極性溶媒中でも収率よく上記の選択還元が行える³¹⁾。

硫化ナトリウムは古くからポリニトロベンゼン類をニトロアニリン類へ選択還元する試薬として知られており、この際、共存するカルボニル基は全くおかされない。ところがこの硫化ナトリウム水溶液をアルミナに含浸させ、乾燥させたものは、*n*-ヘプタン溶媒中、アルデヒドのアルコールへの選択還元試剤として用いられることがわかった³²⁾。興味あることにこの場合、ニトロ基は全く還元されない。またケトンもこの試薬に対して不活性である。

従って例えば *m*-ニトロベンズアルデヒドはこの試剤に

よってきれいに *m*-ニトロベンジルアルコールに還元できるし、またケトアルデヒドはケトアルコールに還元しうる。

2.3. 置換反応 過酸化ベンゾイル存在下での塩化スルフルルはラジカルの塩素化剤として用いられ、アルキルベンゼン類に対しては側鎖に塩素化をおこす。ところがこの反応系にシリカゲルを加えると試薬の性質は全く変わり、例えば過酸化存在下でも親電子的塩素化剤として核塩素化のみをおこすようになる³³⁾。

シリカゲル存在下での置換反応の中で最も重要なのは Friedel-Crafts 型反応である。鉍酸や塩化アルミニウムなどを用いては試剤や反応物、さらには反応生成物の分解をおこし、樹脂状物、タール状物質のみを生成するような場合に、シリカゲルは温和な酸触媒として非常に有効に働く。例えば、

これらは他法では合成し難い非対称ジアルキルスルフィドの合成に、また還元して ArSH の合成に便利に利用できる。強酸に対しては弱いフラン、チオフェン、ピロール、インドール核への直接アルキル化にも合成できる³⁵⁾。特殊なニトロ化法として次のような例も報告されている。

酸素、窒素、炭素へのアルキル化が、シリカゲルやアルミナを触媒として用いることにより、非プロトン性溶媒中、温和な条件下で行えるという報告がかなりある。例えば、

シリカゲルやアルミナの存在下では、次のような H-D 交換反応やエーテル交換反応も容易におこる。

プロント性溶媒中では溶け難い長鎖ハロゲン化アルキルの親核的置換反応が、ベンゼンやトルエン中、アルミナの存在で行われている⁴⁵⁻⁴⁸⁾。ヨウ化カリウムやシアン化カリウム水溶液を含浸させたアルミナを乾燥させ、添加し、長時間還流して行われる。例えば⁴⁶⁾,

無溶媒 (85°C, 5時間) でも行われている⁴⁹⁾。特別な例としてパラジウム錯体を用いる芳香族親核置換の例もある。

エスエル化にもアルミナが利用されている。例えば,

この方法は 1 級アルコールの選択的アセチル化、特に糖類の 1 級 OH のアセチル化に利用できるといわれる。ステロイド類のような多官能性の大きな分子の場合には、

クロマト管中、吸湿したアルミナによって、位置選択的な加水分解や、1 級、2 級アルコールのアセテートの共存下で 1 級のものだけが一部加水分解されたという報告が散見される⁵³⁾。このような分子では固体表面上への吸着が強く、さらに特定位置、特定方向への吸着が加わるため、選択性が特に強く現われるようである。

カルボニル保護のためのジチオアセタール基をはずしてカルボニル基へ戻すのは普通の酸触媒加水分解によってでは行えず、まずその硫黄原子を 2 価から 3 価の硫黄へ酸化する必要がある。この目的には従来酸化水銀をはじめとしてハロゲン化剤、アルキル化剤、アミノ化剤など各種の試剤が提案され用いられている。当然これらの試剤は他の官能基の存在でその使用が制限される。ところが塩化メチレン溶液中、含水シリカゲルの存在で塩化スルフルルで処理すると、室温、10~20 分の攪拌だけで非常に収率よく、かつ極めて簡便に脱チオアセタール化の行えることが見出された^{54, 55)}。恐らく途中にモノスルホキシドを経由して進むものと思われる。この反応は他

法に比べて分子内に $-\text{COCH}_3$, $\text{C}=\text{C}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{S}-\text{CH}_3$ などの官能基が存在しても、これらの基が全くおかされることなく、高選択的に進行する。保護の目的にはジメチルジオアセタールの形で保護するのがよい。反応後溶媒を留去するときに、ジメチルジスルフィドとして容易に除かれ、残渣はほぼ純粋なカルボニル化合物となるからである。この脱チオアセタール化の応用として、 H_2O の代りに H_2^{18}O を吸着させたシリカゲルを用いると、標識カルボニル化合物が簡単に得られる⁴⁾。この方

法は他方に比べて高価な H_2^{18}O の使用量が極めて少なく、かつ操作が非常に簡便なのが特徴で、カルボニル酸素を容易に重酸素と取り替えることができる。各種アルコール類へも容易に変換できるので、この方法は標識酸素を導入する一般法として広く用いられよう。本法はまた、次式のように、ハロゲン化アリアルを芳香族アルデヒドへ変換する方法としても利用されている⁵⁵⁾。

脱アセタール化は脱チオアセタール化のように酸化を必

要とせず、従って含水シリカゲルと振り混ぜるだけで、収率よく進行する⁶⁶⁾。飽和ケトン類の場合のように進行

し難い場合には、10%シュウ酸水溶液を含浸させると容易に反応が進行する。

含水シリカゲルはまたケトイミンをケトンへ変換するのにも用い⁵⁷⁾。またニトロシクロヘキサンをシクロヘキサノンに変えるのにナトリウムメトキシドを含浸させたシリカゲルが用いられている⁶⁸⁾。これは一般に1級ニトロアルカン RCH_2NO_2 をアルデヒド RCHO に変えるのに利用できる。

2.4. 付加反応 あまり一般的な反応はないが、 α 、 β -不飽和カルボニル化合物へのアミン類⁵⁹⁾、スルホン酸アミド類⁶⁰⁾のMichael型付加反応にアルミナが用いられている。またDiels-Alder反応にも用いられ^{61, 62)}、例えばシクロペンタジエンへのアクロレイン、アクリル酸メチル、アクリロニトリルの付加では、アルミナまたはシリカゲルを用いることにより、*exo/endo*比が若干変わる⁶²⁾という報告もある。特別な例としてシクロヘキセンとクロロホルムの3:1混合物をアルミナをつめたクロマト管中に吸着させ放置(室温, 4日)することにより、ジクロロノルカン(ジクロロカルベンの付加)が得られるという報告⁶³⁾もある。

2.5. 開環反応 鎖状⁶⁴⁾ならびに環状⁶⁵⁾オレフィン(シクロペンタジエン, 1,3-シクロヘキサジエン, インデンなど)のエポキシドのエポキシ開環反応がアルコール類, アミン類を含浸させたアルミナの存在でかなり詳しく調べられている(四塩化炭素またはエーテル中)。普通の均一系で行った場合と比較されており、生成物の生成比は若干変わるけれども特に選択的というほどではなく、一般的な合成反応としては使い難いように思われる。

2.6. 脱離反応, 開環反応, 縮合反応 これらの反応例はかなりの数に上る。しかし特に試剤を吸着させて行われるものではなく、単に基質をシリカゲルやアルミナと共に加熱しておこったというのが殆んどで、特殊な例が多く、有機合成に直ちに利用できるかどうか現段階では不明である。そこで本稿ではこれらの中でめばしいものだけを記すことにする。例えば、

この脱離反応は均一系でカセイカリ, 炭酸カリウム, トリエチルアミンなどを用いては行えないという。脱 $\text{HBr}^{67, 68)}$, 脱 $\text{HF}^{69)}$, 脱酢酸⁷⁰⁾にシリカゲルやアルミナ

を用い、ベンゼン中や無溶媒で行う方法が報告されている。トシレートからスルホン酸を脱離させる際の生成オレフィンの生成比が、アルミナを使った場合(四塩化炭素中, 室温, 1~2日)^{71, 72)}と加溶媒分解条件の場合とで比較されているが、一般的な傾向は見出し難いようである。スルホキシドからスルフェン酸の脱離でオレフィンを生ずる反応にもシリカゲルが用いられている(酢酸エチル中, 25℃, 9時間)⁷³⁾。

$\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($n=4, 5, 6$)から相当する環状エーテル(無溶媒, 220~250℃)⁷⁴⁾へ、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$ ($n=4, 5, 6$)からラクタム(トルエン中, 還流)⁷⁵⁾へ、また $\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ から 1,1-ビスカルボメトキシシクロヘキサン(無溶媒, 室温, 1日)⁴²⁾へ、いずれもアルミナを触媒とした閉環反応が試みられている。

メチルケトン類のアルドール縮合(塩基性アルミナ, 無溶媒, 25~80℃, 1~8日)⁷⁶⁾、ケトン類と活性メチル化合物の脱水縮合(アルミナ, 無溶媒, 室温, 2分~77時間)⁷⁷⁾、 γ -プロモ酪酸エチルから γ -ラクトンの生成(シリカゲル, キシレン中還流, 3~15時間)⁷⁸⁾なども報告されている。

2.6. 転位, 異性化反応 これらの反応も特定の試剤を吸着させて行われるわけではなく、固体触媒との加熱によるだけで行われる。報告例は特殊なものが多く、かつ断片的である。ただ、アレン類を共役ジエン類へ変換するにはアルミナやシリカゲルがよい触媒となるようである^{79, 80)}。

おわりに

本稿ではシリカゲル, アルミナを中心に記したが、何もこの2つに限ったことではなく、他のもの例えばグラファイト, モレキュラーシーブ, 粘土類, さらにガラス粉末なども充分利用できる場合がある。ただシリカゲルやアルミナに比べてこれらを用いたための特別な利点が見つかっていないだけで、また純度や化学組成など不明なものが多いので特に用いられず、また特に報文には現れないだけのことであろう。将来これらの中から何か特異的な働きを示すものが見つかるかも知れない。

新しい手法によるのであるから、これによって新しい反応が見つかったり、化合物の便利な合成法の道が開かれるというメリットがあるのは当然として、その高い選択性は注目に値するものであろう。また、反応の操作法、特に反応後の後処理の簡単なことも、シリカゲルやアルミナを触媒として用いる合成法の大きな利点である。これは、より簡便に、より選択的に、よりクリーンに行えるようにという有機合成の大きな目標に近づくための一

つの有効な試みと思われる。

(昭和59年3月14日受理)

文 献

- 1) 北條 卓, 増田良一, 有合化, **37**, 557, 689 (1979)
- 2) K. T. Liu, Y. C. Tong, *Synthesis*, **1978**, 669
- 3) M. Hojo, R. Masuda, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 613
- 4) M. Hojo, R. Masuda, K. Hakotani, *ibid.*, **1978**, 1121
- 5) K. T. Liu, Y. C. Tong, *J. Org. Chem.*, **43**, 2717 (1978)
- 6) S. L. Regen, C. Koteel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3837 (1977); A. A. Jazzaa, J. H. Clark, M. Robertson, *Chem. Lett.*, **1982**, 405
- 7) J. S. Filippo, Jr., C. I. Chern, *J. Org. Chem.*, **42**, 2182 (1977)
- 8) E. Santaniello, F. Ponti, A. Manzocchi, *Synthesis*, **1978**, 534
- 9) A. Cornelis, P. Laszlo, *ibid.*, **1980**, 849
- 10) Y. Chang, W. Liu, S. Chen, *ibid.*, **1980**, 223
- 11) G. H. Posner, R. B. Perfetti, A. W. Runquist, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 3499
- 12) G. H. Posner, M. J. Chapdelaine, *Synthesis*, **1977**, 555
- 13) Z. Cohen, E. Keinan, Y. Mazur, A. Ulman, *J. Org. Chem.*, **41**, 2651 (1976); Z. Cohen, Y. Mazur, *ibid.*, **44**, 2319 (1979)
- 14) Z. Cohen, E. Keinan, Y. Mazur, T. H. Varkony, *J. Org. Chem.*, **40**, 2141 (1975)
- 15) A. L. J. Beckwith, C. L. Bodkin, T. Duong, *Chem. Lett.*, **1977**, 425
- 16) C. Aronovitch, D. Tal, Y. Mazur, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3623 (1982)
- 17) I. E. DenBesten, T. H. Kinstle, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5968 (1980)
- 18) E. Keinan, Y. Mazur, *J. Org. Chem.*, **42**, 844 (1977)
- 19) D. N. Gupta, P. Hodgl, J. E. Davies, *J. Chem. Soc., Prekin I*, **1981**, 2970
- 20) T. C. Jemty, L. L. Miller, Y. Mazur, *J. Org. Chem.*, **45**, 749 (1980)
- 21) S. Tamagaki, K. Hotta, W. Tagaki, *Chem. Lett.*, **1982**, 651
- 22) J. Rebek, R. McGready, *Tetrahedron Lett.*, **20**, 4337 (1979)
- 23) G. H. Posner, A. W. Runquist, *ibid.*, **1975**, 3601; G. H. Posner, A. W. Runquist, M. J. Chapdelaine, *J. Org. Chem.*, **42**, 1202 (1977)
- 24) D. Savoia, E. Tagglierini, C. Trombini, A. U. Ronchi, *J. Org. Chem.*, **45**, 3227 (1980)
- 25) J. Shabtai, E. Ney-Igner, H. Pines, *ibid.*, **46**, 3795 (1981)
- 26) H. Alper, M. Gopal, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 821
- 27) E. Santaniello, C. Franchi, A. Manzocchi, *Synthesis*, **1979**, 912
- 28) H. Alper, M. Gopal, *J. Org. Chem.*, **46**, 2593 (1981)
- 29) Y. Kamitori, M. Hojo, R. Masuda, T. Inoue, T. Izumi, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4585 (1982)
- 30) Y. Kamitori, M. Hojo, R. Masuda, T. Inoue, T. Izumi, *ibid.*, **24**, 2575 (1983)
- 31) Y. Kamitori, M. Hojo, R. Masuda, T. Izumi, T. Inoue, *Synthesis*, **1983**, 387
- 32) 神島安啓, 北條 卓, 山本昌樹, 日化第49春季年会 (1984), 東京
- 33) M. Hojo, R. Masuda, *Synth. Commun.*, **5**, 164 (1975)
- 34) M. Hojo, R. Masuda, *ibid.*, **5**, 173 (1975)
- 35) 神島安啓, 北條 卓, 増田良一, 泉 達男, 塚本周一, 日化第45春季年会 (1982), 東京
- 36) J. E. Gordon, *J. Org. Chem.*, **35**, 2722 (1970)
- 37) J. Yamawaki, T. Ando, *Chem. Lett.*, **1979**, 755
- 38) K. Ohno, H. Nishiyama, H. Nagase, *Tetrahedron Lett.*, **20**, 4405 (1979)
- 39) H. Nishiyama, H. Nagase, K. Ohno, *ibid.*, **20**, 4671 (1979)
- 40) J. Yamawaki, T. Ando, T. Hanafusa, *Chem. Lett.*, **1981**, 1145
- 41) G. Bram, N. Geraghty, G. Nee, J. Seyden-Penne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 325
- 42) G. Bram, T. Fillerbeen-Khan, *ibid.*, **1979**, 522
- 43) G. W. Kabala, R. M. Pagni, P. Bridwell, E. Walsh, H. M. Hassaneen, *J. Org. Chem.*, **46**, 1513 (1981)
- 44) 神島安啓, 北條 卓, 増田良一, 藤谷敏彦, 日化第47春季年会 (1983), 京都
- 45) M. Hudlicky, *J. Org. Chem.*, **39**, 3460 (1974), S. L. Regen, S. Quici, S. Liaw, *ibid.*, **44**, 2029 (1979); S. L. Regen, S. Quici, M. D. Ryan, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7629 (1979)
- 46) S. Quici, S. L. Regen, *J. Org. Chem.*, **44**, 3436 (1979)
- 47) B. Czech, S. Quici, S. L. Regen, *Synthesis*, **1980**, 113
- 48) M. Hudlicky, *J. Org. Chem.*, **39**, 3460 (1974)
- 49) G. Bram, G. Decodts, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 5011 (1980)
- 50) J. R. Dalton, S. L. Regen, *J. Org. Chem.*, **44**, 4443 (1979)
- 51) G. H. Posner, M. Oda, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 5003 (1981)
- 52) S. S. Rana, J. J. Barlow, K. L. Matta, *ibid.*, **22**, 5007 (1981)

- 53) W. F. Johns, D. M. Jerina, *J. Org. Chem.*, **28**, 2922 (1963)
- 54) M. Hojo, R. Masuda, T. Saeki, S. Uyeda, *Synthesis*, **1976**, 678
- 55) M. Hojo, R. Masuda, T. Saeki, K. Fujimori, S. Tsutsumi, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 3883
- 56) F. Huet, A. Lechevallier, M. Pellet, J. M. Conia, *Synthesis*, **1978**, 63
- 57) R. Lidor, S. Shatzmillar, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5916 (1981)
- 58) E. Keinan, Y. Mazur, *ibid.*, **99**, 3861 (1977)
- 59) S. W. Pelletier, A. P. Venka, J. Finer-Moore, N. V. Mody, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 809 (1980)
- 60) A. Reitz, M. Verlander, M. Goodman, *ibid.*, **23**, 751 (1982)
- 61) M. Hudlicky, *J. Fluorine Chem.*, **2**, 1 (1972~3)
- 62) H. Parlar, R. Baumann, *Angew. Chem.*, **93**, 1114 (1981)
- 63) F. Serratosa, *J. Chem. Education*, **1964**, 564
- 64) G. H. Posner, D. Z. Rogers, C. M. Kinzig, G. M. Gurria, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 3597
- 65) G. H. Posner, D. Z. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8214 (1977)
- 66) E. R. H. Jones, H. H. Lee, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3483
- 67) I. Fleming, J. Goldhill, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1980**, 1493
- 68) J. M. Denis, R. Niyamayoua, M. Vata, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 515 (1980)
- 69) D. R. Strobach, G. A. Boswell, Jr., *J. Org. Chem.*, **36**, 818 (1971)
- 70) T. Hudlicky, T. Srnak, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 3351 (1981)
- 71) R. E. Gilman, M. J. Bogdanowicz, *Can. J. Chem.*, **49**, 3362 (1971)
- 72) G. H. Posner, D. Z. Rogers, C. M. Kinzig, G. M. Gurria, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 3597
- 73) A. Itoh, S. Ozawa, K. Oshima, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 274 (1981)
- 74) Y. Inoue, S. Deguchi, T. Hakusi, *ibid.*, **53**, 3031 (1980)
- 75) A. Blade-Front, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 2443 (1980)
- 76) J. Muzart, *Synthesis*, **1982**, 60
- 77) F. Texier-Boullet, A. Foucaud, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4927 (1982)
- 78) S. Tsuboi, H. Fujita, K. Muranaka, A. Takeda, *Chem. Lett.*, **1982**, 1909
- 79) J.-C. Clinet, S. Julia, *J. Chem. Research (S)*, **1978**, 125
- 80) S. Tsuboi, T. Masuda, H. Makino, A. Takeda, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 209 (1982)

勤務先・住所などの変更についてお願い

住所、勤務先などに移動のあった場合は下記ひな型に従い「はがき」でご連絡下さるようお願い致します。変更通知のない場合は当協会からの諸通知や、会誌などがとどきません。会員諸氏のご協力を願ひ上げます。

会 員 No.	氏 名	
勤務先(所在地) 新 " 電話番号ならびに郵便番号	旧	
住 所(自宅) 新 " 電話番号ならびに郵便番号	旧	
◎連絡先は○を付けご指定下さい。		

あて先 有機合成化学協会 会員係 106 東京都港区麻布台 2-2-12 三貴ビル
特にお願ひ!!

会社の寮、公営住宅等の入居者は名称、棟号、室番号まで所在を詳記して下さい。