総 合 論 文

1,2 転位反応を基盤とする高選択的鎖状立体制御

鈴 木 啓 介*

Highly Selective Acyclic Stereocontrol Based on 1,2-Rearrangement.

Keisuke SUZUKI*

Contrary to the firm and long-standing credence on the involvement of racemization, the “cationic” 1,2-rearrangement reactions may proceed stereospecifically under suitable reaction conditions to allow the complete 1,2-chirality transfer. This fact provides a solid basis for the development of a novel and useful synthetic reactions to achieve the highly selective acyclic stereocontrol. This paper deals with a survey of the new synthetic methodology based on the novel 1,2-rearrangements under Lewis acidic conditions as well as the newly exploited silicon-directed relative stereocontrol, which would find a broad applicability in the highly stereoselective synthesis of a wide variety of useful compounds including chiral pheromones, macrolides, and so on.

1. はじめに

鎖状立体制御の重要性が唱えられ、約 10 年が経過した¹⁾。この間、膨大な数の立体制御反応の報告が行われ、なおその進展は続いている。当初の問題は、エリスロマイシンのようなマクロリド抗生物質を目標とする天然物合成から派生し、上記化合物の脂肪鎖上の連続不斉点の制御に主眼が置かれた。一方、時を同じく、不斉合成も素晴らしい進歩を遂げ、キラル化合物合成法としての実用性が著しく高まった²⁾。これらは、大まかには分子の相対的、絶対的立体化学を制御する手法と位置づけられるが、無論分けて論じられるはずもなく、両者一体の急速な進歩こそが近年の有機合成化学を特徴的に表わしていると言えよう。

さて、この立体制御の問題に関連し、当研究室では立体特異的 1,2 転位反応の研究を行い、これが有用な新合成手法を提供することを明らかにした³⁾。一般に、隣接位の陽イオン中心へアニオノイドが分子内移動する反応を求核 1,2 転位と呼ぶ。Wagner-Meerwein 転位やビナコール転位などがその代表的な例である。従来、この種の反応は遊離のカチオンを経由したラセミ化を伴うと信じられてきた。しかし、我々はその反応条件さえ適切で

あれば、全くラセミ化なく(立体特異的に)転位生成物を与えるという新知見を得、これを種々の光学活性化合物の合成に利用してきた。さらに、この方法はキラル化合物の合成のみならず、鎖状立体制御を通じてマクロリド等の有用化合物の合成に広く利用できる。本稿では、二、三の天然物合成の例を交え、この立体制御法の全体を概観したい。

2. 不斉ビナコール型転位

ビナコール転位反応は、従来多環性化合物の合成に利用されたほか、様々の機構的研究の対象ともなってきた⁴⁾。しかし、反応条件の厳しさやラセミ化の問題^{4a)}等から、現在の精密合成の見地では、必ずしもその利用価値は高くないと見られていた。

しかし、(式 1)で示される反応について検討した結果、

全くラセミ化を併発しない条件を見いだした。ポイントは、有機アルミニウム反応剤の利用であり、試みた全ての反応例についてラセミ化は見られない。その理由として、1) ハードなルイス酸である有機アルミニウムにより

* 慶應義塾大学理工学部化学科 ()

* Department of Chemistry, Keio University ()

Fig. 1

メシラートの脱離が強く促進され⁵⁾, 低温での反応が可能になったこと, 2) 低極性の非プロトン性溶媒中での反応のため, 遊離のカチオンではなく, 有効に隣接基関与を経た反応が起こること, 3) 反応で副成する酸をアルミニウム反応剤が捕捉する中和条件での反応であるため2の生成後のラセミ化がないこと, 等が挙げられる。図1のような中間体を経る協奏的な反応であると考えている。

さて, (式1)が合成的に有用であるためには, さらに「転位基の選択性」, 即ち $R \neq R'$ の場合にどちらが転位するかの問題がある。一連の検討によって, これには二つの要素, 即ち, 1) R, R' の相対的転位能, 2) R, R' の置換した三級アルコールの立体化学, の影響があり, 中でも前者の影響が支配的であることが判った。

まず, 1)について述べる。1,2転位反応における転位能は, ピナコール転位や Baeyer-Villiger 反応を例として大体明らかにされているが, 細部では個々の反応により, また同じ反応でも反応条件により, 異なることが知られている⁴⁾。(式1)の反応では, 以下のような傾向が見られる。

Fig. 2

アリール基は, アルキル基と比べ格段に転位し易く, 3は選択的に α -アリールケトン4に変換される。もちろん, 芳香環上の電子密度が高い方が転位能が高く, フェニル基への p -メトキシ基の導入は著しい加速をもたらす^{6a)}。

また, 1-アルケニル基も転位し易い部類に属し, 常法では得難い α -アルケニルケトン6を光学的に純粋に与える。幾何配置 (E/Z) を保った1,2移動が起こる。ここで, アルケニル基の1位へのTMS基の導入による転位の促進効果の特記したい。これは, 後述のシリル基の

(2)

(3)

(4)

効果を利用した連続不斉中心の制御と併せ, 本合成法の有用性を高めるものである^{6b)}。

一方, 転位能の低い方では, アルキル基のほか, 1-アルケニル基が挙げられる⁷⁾。この性質を利用し, 8のように合成上有用な光学活性アセチレンケトンの合成が行える^{6c)}。

また, ヒドリド基も転位能が低い。9を水素化ジイソブチルアルミニウム (DIBAL) で還元して行った中間体10からは, 導入されたヒドリドではなく, 専らアリール基やアルケニル基が1,2移動した¹¹⁾。この反応を我々

(5)

は還元的ピナコール転位と呼んでいる^{6d)}。なお, 生成物は過剰のDIBALを共存させ, アルコール12として単離した。

転位能の低いアルキル基の転位も行える。この場合,

注1) 転位を完結させるには, DIBAL還元後, 引き続き Et_3Al を作用させるのがよい。キレート形成とルイス酸としての機能を別の有機アルミニウムが受け持った二分子の活性化の可能性を示唆している。

ルイス酸性のより強い塩化ジエチルアルミニウム (DEAC) を用いるのが良く、しかもラセミ化は起こらない。アリの警報フェロモン 14 の両鏡像体の合成に利用した^{8a)}。

以上、個々の基の転位傾向について述べた^{注2)}。要は、転位能に関し $R \gg R'$ であれば、三級アルコールの立体配置にかかわらず R が転位するということである。比較的自由度の大きい 7 員環キレートを経る反応であるため、速い転位基 (R) が脱離基とアンチペリプラナーとなる配座をどちらのジアステレオマーも取れるためと理解できる^{注3)}。

一方、転位能が $R \approx R'$ の時には 2) の三級アルコールの立体化学が効いてくる^{8b)}。互いにジアステレオマーである 15, 16 の転位では、各々エチル基、オクチル基の転位が優先する。但し、この場合 DEAC のみでは十分な選択性が得られない。DIBAL を用いてまずアルコラ

注 2) アリル基の転位能も低い(図 7 参照)。

注 3) この傾向は、基底状態の配座効果が転位能の差を越える脱アミノ型ピナコール転位での観察と対照的である^{4a, 9)}。

注 4) この選択性はアルコラートの形成程度と密接な関連がある。DIBAL の代わりに Et_2AlI や $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ などアルコラートの形成が遅いアルミニウム反応剤を用いると選択性が低下する。化合物 16 と各種アルミニウム反応剤が -78°C , 1 時間でアルコラートを形成する程度は次の通り: DIBAL ($\sim 100\%$), Et_2AlI (84%), Et_2AlCl (45%), ($i\text{-Bu}$) $_3\text{Al}$ (17%)。

Fig. 3

トを形成させ、次いで DEAC を用いて転位を行うという条件が良い^{注4)}。図 3 のようなアルコラートの有利・不利に基づく転位基の選択が起きていることを示唆している。

以上、ピナコール型転位の転位基の選択性について述べた。これら二つの効果をうまく利用すれば、(式 1) の反応だけで実に様々な光学活性カルボニル化合物を得ることができる。

3. エポキシアルコール=アルドール転位

前節の転位は、メシルオキシ基をルイス酸(有機アルミニウム)で活性化して行う 1,2 転位であった。ここで脱離基をエポキシドの開環に求め、これが 1,2 転位に結

Fig. 4

びつけば、 β -ヒドロキシケトン、即ちアルドールの新合成法となると期待した。実際、大変スムーズに進行する反応であることが判った^{10a)}。用いるルイス酸としては、三フッ化ホウ素エーテル錯体、四塩化スズ等が適当である。四塩化チタンでは反応系がやや複雑になる傾向がある。この場合、先の反応で用いた有機アルミニウムでは反応が進行しない。

幸いに、この反応も立体特異的である。(式 9, 10) の

ようにエポキシドの *cis/trans* がアルドール生成物の *syn/anti* にきれいに移しかえられる。しかも出発物質のエポキシアルコールは、糖等からの誘導や Katsuki-Sharpless 反応¹¹⁾により高い e.e. で得られるので、この反応は、光学活性で、しかも *syn/anti* の定まったアルドールの合成法として有用である。

この反応での転位基選択性については、前節での議論がそのまま通用する。従って、アリール基やアルケニル基の転位がアルキル基に優先し、各々を α 置換基とするアルドールが好収率で得られる。特に、 α 位にビニル基を持つアルドールは、マクロリドや β -ラクタムの有用な合成中間体であるが¹²⁾、本法ではその任意の立体異性体を作り出せる。ここでも、 α -シリル置換のアルケニル基の転位能は極めて高く、対応する生成物を高収率で与える。

また、この反応でも三級アルコールの異性体と反応性の関係を二、三の例について調べたが、さほどの影響は見られなかった。なお、一般的に *cis* の出発物質の転位収率は *trans* 体に比べ劣る傾向にある。

さらに、本反応では出発物質のエポキシアルコールに対応する TMS エーテルに変換しておくと、その反応性が向上し、多くの場合にエポキシアルコールの転位よりも収率が良くなる。また、副反応も少なく、特に *cis* 体のエポキシドの反応性の改善が見られ、収率が向上する。このシリルエーテルの転位ではルイス酸として強い四塩化チタンを用いても副反応が少ないので、アルキル基の転位やスピロ化合物の選択的合成にも利用できる^{10a)}。

さらに、このシリルエーテルを用いる方法の最大の利点は、触媒量のルイス酸で反応が行える点にある^{10b)}。図5のように、仮に Me_3SiX が転位の促進に必要なルイス酸性を持つならば、反応後の再生によって触媒的に反応が進み得る。検討の結果、トリメチルシリルトリフラート (TMSOTf) もしくはヨウ化トリメチルシラン (TMSI) を用いると、2 モル % で十分反応が進行することが判った(表1)。量論的な反応例を比較のために示したが、総じて触媒条件の収率の方が秀れている。末端エポキシド 25 の場合、TMSI では初期段階で反応が停止したが、これは求核性の高いヨウ化物イオンによるエポキシドの開

Table 1

Starting material	Product	Catalyst ^{a)}		TiCl_4 ^{b)}
		Me_3SiOTf	Me_3SiI
19	20	99%	91%	79%
21	22	92%	100%	90%
23	24	82%	98%	91%
25	26	72%	12%	44%
27	28	76%	62%	100%
29	30	65%	—	46%

a) 2 mole % / CH_2Cl_2 ; b) 3 equiv. / CH_2Cl_2 , -78°C

環が起き、触媒が失活したためと判った。この場合には、対イオンの求核性が低い TMSOTf が好結果を与えるが、それ以外の場合の反応性は TMSI の方が高いようである。このほか触媒として、TMSBr は有効であるが、

Fig. 5

TMSCl では不十分であることが判った。この触媒条件での転位は、その温和さや大量合成への適用を考慮した場合、極めて有利である。なお、表にはアルドール生成物を示したが、必要に応じ無水条件での処理により、シリルエーテルとしての単離も可能である。

この転位反応は、四級炭素の立体選択的構築¹³⁾にも応用可能である(表 2)^{10c)}。即ち、 β 位に置換基を持つエポキシアルコールからは、通常得にくい α, α 二置換アルドールが得られる。この場合、 β 位の置換によってカチオンの生成が極めて容易であるため、立体特異性の消失が懸念されたが、一般に問題なく反応することが判った。ここでも、*cis* 体エポキシドの転位にやや難があり、特に 41 の転位では生成物中に異性体 38 の混入が若干見られた。また、末端エポキシド 31, 33, 43 については、転位の前後で e. e. の変化がないことから立体特異的であ

Table 2

Epoxyalcohol	Product	Yield (%)	Isomeric purity (%)
 31	 32	86	— ^{a)}
 33	 34	100	— ^{a)}
 35	 36	88	>99
 37	 38	85	>99
 39 X=H X=SiMe ₃	 40	89 ^{b)}	>99
 41	 42	87 ^{c)}	95
 43	 44	97	— ^{a)}

a) Chiral starting material (87% ee) was converted to chiral product (87% ee); b) epoxy silyl ether was used; c) accompanied by 38 (5%).

ることを確認した。また、この反応でもアルキニル基の転位能が低いことを利用して、44のような化合物の合成を行える。

以上述べたエポキシアルコールの転位反応は、広い応用可能性を秘めており、今後、新しい合成手段としての利用が期待される。

4. α 置換- β, γ 不飽和カルボニル化合物を利用した鎖状立体制御

Cram 則に代表される α -不斉のカルボニル化合物に対する 1,2 不斉誘起反応は、鎖状化合物の合成戦略の根幹を成すものである。これについては、近年夥しいデータの蓄積があり¹⁾、いくつかの新しい遷移状態モデルも提案されている。中でも、 α -アルコキシ基を利用するキレーション制御の手法は、かつて Cram 自身によって提出され^{16a)}、近年再び Still によって合成的にクローズアップされたもので、非常に高選択的な例も多い^{1e, 16b)}。一方、このような α -ヘテロ原子のないカルボニル化合物では、一般に高い選択性は望めないため、求核剤の不斉要素を利用した reagent control^{1d)} 等の考え方が導入されるに至っている。

ところで、前二節の反応では α -不斉の β, γ 不飽和カルボニル化合物が得られるが、従来この種の化合物は入手が容易でなかったため、それらに固有の Cram 選択性については殆んど報告がなかった。そこで、まずそれらの還元反応について調べたところ、総じて高い選択性を示すことが判った(表 3)^{18a)}。この表からは、以下の三つの傾向が読みとれる:1) 還元剤としてはアート型反応

Run	R ¹	R ²	R ³	anti/syn	
				DIBAL	L-Selectride
1	H	H	H	47/53	96/4
2	H	Bu	H	52/48	93/7
3	H	H	Bu	60/40	>99/<1
4	H	Me	Me	55/45	>99/<1
5	Me	Me	H	88/12	>99/<1
6	Me ₃ Si	H	H	89/11	>99/<1
7	Me ₃ Si	Bu	H	94/6	>99/<1
8	Me ₃ Si	H	Bu	>99/<1	>99/<1

a) Performed in THF at -78°C.

Fig. 6

剤である L-セレクトリド[®] が高い選択性を示し、ルイス酸性のある DIBAL では選択性が劣る。2) オレフィンの α 置換基 (R¹) が存在する場合に選択性が高い。特に TMS 基の導入はほぼ完璧な Cram 選択性の獲得をもたらす。3) *cis* の置換基 (R³) も選択性向上に寄与する。

以上を総合すると図 6 のような遷移状態モデルに到達する。即ち、Felkin-Anh モデル^{15b, c)}において、アルケニル基が嵩高い基として求核剤に対しアンチペリプラナーな位置を取るとすると現象を理解できる。但し、この遷移状態を有利にする真の理由は、既に Anh がフェニル基を有する化合物について示唆しているように^{15c)}、アルケニル基とカルボニル基の二次軌道相互作用を考慮した方がよいかもしれない¹⁸⁾。

いずれにしても、この α シリル基は、1,2 転位反応での加速効果、上述の不斉誘導効果、と二重の利点をもたらす。図 7 には、これを利用した光学活性フェロモンの合成例を示す。乳酸エステルの両鏡像体を利用して、上述の転位、還元により、このフェロモンの両鏡像体を各々高選択的に合成することができた¹⁹⁾。

さらに、後述するマクロリド合成を考慮し、図 8 のよ

Fig. 7

Fig. 8

Fig. 9

うな三連続不斉中心の制御について検討した。このような構造単位は、ポリプロピオン酸由来の化合物中にくり返されるもので、その立体異性体の作り分けに関して様々な報告がされている²⁰⁾。我々は図9のような方針を採用した。アルデヒドのクロチル化反応は、アルドール反応の等価変換として詳しく検討され、高度な立体規制が可能になっている²¹⁾。先の還元的ピナコール転位で得られるアルデヒド49は、図6と同じ原理で *syn* 選択的

1) 1,2-Selectivity

2) 1,3-Chelation

Fig. 10

*Reactions were carried in THF at -78°C .

Fig. 11

であるから、クロチル化剤を選べば、一挙に三連続不斉中心を確定できる。実際、檜山法^{21b)}、山本法^{21c)}によるクロチル化は好結果を与え、各々予期した生成物 50, 51 を高選択的に得た。さらに、50, 51 を一旦ケトンに酸化後、再度還元すると、各々立体特異的に 52, 53 へ変換されることが判った。このみかけ上の水酸基の反転は、表 3 の傾向からも判るようにシリル基側の不斉誘導効果が極めて大きく、逆則の不斉中心にかかわらず還元立体経路が決定されていることを意味する。こうして、シリルアルケニル基の立体制御効果を利用し、四種の異性体 50~53 を全て高選択的に合成できた²²⁾。

この効果は、アルドール関連化合物にも強く発揮される。既に α 位が無置換のアルドールの還元では、キレートを利用して高選択性が得られている²³⁾。しかし、 α 置換の化合物では、図 10 のように α 置換基の 1,2 不斉誘

導とキレートを介した 1,3 不斉誘導が競合し、選択性は化合物によって大きく異なる。図 11 にはエポキシアルコールの転位で得た TMS ビニル基を持つアルドールの

Fig. 12

Fig. 13

Fig. 14

還元を示した。還元剤としてスーパーヒドリド[®]を用いると、全ての場合に 1,2 *syn* 体のみを与えた。一方、DIBAL を用いると 3 位の水酸基の影響が強く見られる。これは以下のように理解できる。最も重要なのは、TMS ビニル基の強力な立体制御効果である。特に、キレート能が低く求核的な還元剤では、図 12A* のような Felkin-Anh 型の非環状遷移状態から反応が進むため、3 位の水酸基にかかわらず、一義的に 1,2 *syn* 体を与える。一方、キレート能が高く求電子的な還元剤では、B*, C* のように 3 位の立体化学により二つの効果が相乗・相反的に働き、選択性に大きな差異が出る。このように大きな立体効果がキレート効果を上回ることを利用して、60~62 のように少なくとも一つ *syn* の立体化学を

持つ 2-ビニル-1,3-ジオールの合成を高選択的に行えるようになった^{24a)}。

アンチ-アンチ体の合成についても検討した結果、驚くべきことに、通常のビニル基を持つ 68 の還元では選択律が完全に逆転し、しかも 98/2 という高い選択性が得られた。図 14 は、これを利用した、抗菌性化合物アベナシオリド、イソアベナシオリドの合成を示している。共通の出発物質 64 は Katsuki-Sharpless 反応¹¹⁾によって得、ケトン 65 の段階でビニル基か、あるいは TMS ビニル基を導入するかが両化合物への分岐となる^{24b)}。なお、ビニル基の転位は、エポキシアルコールのままでは収率が低いので、TMS エーテルに変換後、(*i*PrO)₂TiCl₂ を用いて行った。

Fig. 15

Fig. 16

シリル基の有無による選択律の逆転は立体化学的に興味深く、また、2-ビニル-1,3-ジオールの異性体の自由な作り分けを可能にした点で合成的にも意義深い。

5. マイシナミシン系マクロリドの全合成

最後に、以上の方法を利用したマクロリドの全合成について述べる。プロトマイシノリドⅣ(71)、マイシノリドⅣ(72)は、林らにより単離されたマイシナミシン系抗生物質のアグリコンである²⁵⁾。これらの全合成では図15のような逆合成経路を考慮すると転位反応を有効に生かせる。即ち、各々をA, B二つのセグメントに分け、

それぞれを先の反応を用いて組み立てる方針である。

まず、両マクロリドに共通なセグメントAの合成は、図16のように(S)-乳酸アミド76を出発物質とし、還元的転位、三連続不斉中心の制御により行った。なお、C(8)位の立体制御については、ケテンジチオアセタールの閉環を利用する新しい方法を開発した²⁶⁾。73は、マクロリド合成の鍵化合物である Prelog-Djerassi ラクトンの2炭素ホモログである。

プロトマイシノリドⅣ(71)のセグメントB(74)は、A部との構造上の共通性により、同じ出発物質76、同じ転位ユニットを用いることができる(図17)。ここでも、

Fig. 17

Fig. 18

転位, 還元により 85 を単一生成物として得た。こうして, 71 の合成に必要な 73, 74 を高立体選択的に, しかも光学的に純粋に得た。さらに, 図 18 に示す経路でその全合成を完了した²⁷⁾。

次にマイシノリド IV (72) の合成について述べる。この場合のセグメント B (75) の合成では, 先述の二種の転位反応のいずれを用いても目的を達成できる。

図 19 は, ピナコール型転位による合成例である^{28a)}。出発物質は, グリセロール誘導体 (91) である。93 の転位は, 分子内アルコキシ基の配位により進行しにくい, 検討の結果, トリメチルアルミニウムを用い収率良く 94 を得た。さらに, アルコキシ基の配位による 94 の選

Fig. 19

Fig. 20

Fig. 21

元を選択性の低下もなく、単一生成物として 95 を得た。なお、95 についても Mosher 法¹⁴⁾により光学的に純粋であることを確認した。

一方、図 20 にはエポキシアルコールの転位による合成を示した。出発物質は、L-酒石酸より得られるビスエポキシド 96 である。この場合も、転位・還元ともにスムーズに進行し、高収率で 1,3 ジオール 100 のみを与えた。ここでもラセミ化は全く見られない^{28b)}。

こうして得たセグメントを用い、図 21 に示すようにマイシノリドⅣの初めての全合成を完成した。

6. おわりに

本研究は[※]土橋源一教授のご指導の下に遂行された。哀悼と感謝をこめ、本稿を亡き教授に捧げます。

また、共同研究をしていただいた名古屋大学山本尚教授、丸岡啓二博士、広島大学深沢義正助教授に深謝します。本研究は、文献中に記した学生諸氏の努力の成果であり、ここに記し謝意を表します。

(昭和 62 年 9 月 11 日受理)

文 献

- 1a) P.A. Bartlett, *Tetrahedron*, **36**, 2 (1980)
- b) D.A. Evans, J.V. Nelson, T.R. Taber, *Top. Stereochem.*, **13**, 1 (1982)
- c) T. Mukaiyama, *Org. React.*, **28**, 203 (1982)
- d) S. Masamune, W. Choy, J.S. Peterson, L.R. Sita, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24**, 1 (1985)
- e) M.T. Reetz, *ibid.*, **23**, 556 (1984)
- 2a) 大塚齊之助, 向山光昭編, “不斉合成と光学分割の進歩”, 化学増刊, 97, 化学同人, 1982
- b) “Asymmetric Synthesis”, Vol.1-5, J.D. Morrison Ed., Academic, N.Y. (1983-85)
- 3) 初期の研究については: 土橋源一, 釣木啓介, “有機合成の最前線”, 現代化学増刊 3, 向山光昭, 土橋源一編, pp.48-67 (1985); 土橋源一, 鈴木啓介, “精密合成化学”, 化学増刊 108, 野崎一, 大嶋幸一郎編, pp.119-126 (1986)
- 4a) B.M. Benjamin, H.J. Shaeffer, C.J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6160 (1957)
- b) C.J. Collins, P. Bauer, *ibid.*, **81**, 3614 (1959)
- c) M. Stiles, R.P. Mayer, *ibid.*, **81**, 1497 (1959)
- d) J.E. Dubois, P. Bauer, *ibid.*, **98**, 6993 (1976). Cf. Baeyer-Villiger 反応: P.A.S. Smith, “Molecular Rearrangements” Vol.I, P. de Mayo Ed., Interscience, New York, pp.577-591 (1963)
- 5) K. Maruoka, T. Miyazaki, M. Ando, Y. Matsumura, S. Sakane, K. Hattori, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2831 (1983)
- 6a) K. Suzuki, E. Katayama, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 4997 (1983)
- b) K. Suzuki, E. Katayama, G. Tsuchihashi, *ibid.*, **25**, 1817 (1984)
- c) K. Suzuki, T. Ohkuma, M. Miyazawa, G. Tsuchihashi, *ibid.*, **27**, 373 (1986)
- d) K. Suzuki, E. Katayama, T. Matsumoto, G. Tsuchihashi, *ibid.*, **25**, 3715 (1984)
- 7) 類似の観察が Wender らによって報告されている: P.A. Wender, D.A. Holt, S.M. Sieburth, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3348 (1983)
- 8a) G. Tsuchihashi, K. Tomooka, K. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 4253 (1984)
- b) K. Suzuki, K. Tomooka, M. Shimazaki, G. Tsuchihashi, *ibid.*, **26**, 4781 (1985)
- 9) D.Y. Curtin, M.C. Crew, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 354 (1955); R.T. Morrison, R.N. Boyd, “Organic Chemistry”, 3rd ed., pp.885-924, Allyn & Bacon, Boston (1973)
- 10a) K. Maruoka, M. Hasegawa, H. Yamamoto, K. Suzuki, M. Shimazaki, G. Tsuchihashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3827 (1986)
- b) K. Suzuki, M. Miyazawa, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 3515 (1987)
- c) M. Shimazaki, H. Hara, K. Suzuki, G. Tsuchihashi, *ibid.*, **28**, 5891 (1987)
- 11a) T. Katsuki, K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5924 (1980)
- b) R.M. Hanson, S.Y. Ko, Y. Gao, H. Masamune, J.M. Klunder, K.B. Sharpless, *ibid.*, **109**, 5765 (1987)
- 12a) D. Boschelli, J.W. Ellingboe, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3395 (1984)
- b) D.A. Evans, E.B. Sjogren, J. Bartroli, R.L. Dow, *ibid.*, **27**, 4957 (1985)
- 13) 総説: S.F. Martin, *Tetrahedron*, **36**, 419 (1980); 富岡清, 古賀憲司, 有合化, **44**, 545 (1986)
- 14) J.A. Dale, D.L. Dull, H.S. Mosher, *J. Org. Chem.*, **34**, 2543 (1969)
- 15a) D.J. Cram, F.A.A. Elfafez, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5828 (1952)
- b) M. Chérest, H. Felkin, N. Prudent, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 2199
- c) N.T. Anh, O. Eisenstein, *Nouv. J. Chim.*, **1**, 61 (1977)
- d) M.N. Paddon-Row, N.G. Rondan, K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 7162 (1982)
- 16a) D.J. Cram, K.R. Kopecky, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2748 (1959)
- b) W.C. Still, J.H. McDonald, III, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1031 (1980)
- 17) K. Suzuki, E. Katayama, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 2479 (1984)
- 18) 関連した研究が佐藤らによってまとめられている

- ：佐藤史衛，小林雄一，有合化，44，558 (1986)
- 19) K. Suzuki, T. Ohkuma, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.*, 26, 861 (1985)
- 20a) 総説：R.W. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26, 489 (1987)
- b) W.R. Roush, A.D. Palkowitz, M.A. Palmer, *J. Org. Chem.*, 52, 318 (1987) とその引用文献
- 21a) 総説：R.W. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21, 555 (1982)
- b) T. Hiyama, Y. Okude, K. Kimura, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, 561 (1982)
- c) Y. Yamamoto, H. Yatagai, Y. Naruta, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7107 (1982)
- 22) K. Suzuki, E. Katayama, K. Tomooka, T. Matsumoto, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.*, 26, 3707 (1985)
- 23) K. Narasaka, F.-C. Pai, *Tetrahedron*, 40, 2233 (1984); T. Oishi, T. Nakata, *Acc. Chem. Res.*, 17, 338 (1984); D.A. Evans, K.T. Chapman, *ibid.*, 5939 (1986)
- 24a) K. Suzuki, M. Shimazaki, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.*, 27, 6233 (1986)
- b) K. Suzuki, M. Miyazawa, M. Shimazaki, G. Tsuchihashi, *ibid.*, 27, 6237 (1986); idem, *Tetrahedron*, 印刷中
- 25) M. Hayashi, H. Ohara, M. Ohno, H. Sakakibara, S. Sato, K. Harada, M. Suzuki, *J. Antibiot.*, 34, 1075 (1981); M. Hayashi, K. Kinoshita, S. Sato, K. Nakatsu, *ibid.*, 35, 1243 (1982)
- 26) K. Suzuki, T. Masuda, Y. Fukazawa, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.*, 27, 3661 (1986)
- 27a) K. Suzuki, K. Tomooka, E. Katayama, T. Matsumoto, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.*, 26, 3711 (1985)
- b) K. Suzuki, K. Tomooka, E. Katayama, T. Matsumoto, G. Tsuchihashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 5221 (1986)
- 28a) 友岡克彦，松本一嗣，鈴木啓介，土橋源一，日本化学会第 52 春季年会予稿集，p.1525, 1986 (京都)
- b) K. Suzuki, T. Matsumoto, K. Tomooka, K. Matsumoto, G. Tsuchihashi, *Chem. Lett.*, 1987, 113

書 評

科学者のための英語教室

——いい英文の書き方——

F. Scott HOWELL, 野田春彦 著
東京化学同人 発行
200 ページ; 定価 2,400 円

初めて英文で手紙や論文を書く時は誰でも戸惑うものであるが，そうした初心者を対象に書かれたのが本書である。本書は，第Ⅰ部手紙の書き方，第Ⅱ部論文の書き方，第Ⅲ部上手な英文の書き方，第Ⅳ部日本人と英語，から構成されている。

第Ⅰ部では英文手紙の形式や書式等の説明に始まり，留学や求職の前に出す手紙や推薦状の書き方等が懇切丁寧に述べられている。例文は多くはないが，いずれも誠に当を得たものである。第Ⅱ部には，論文を投稿してから印刷されるまでの過程を示しながら，採択されるため

の原稿の作り方が具体的に書かれている。第Ⅲ部では，日本人の書いた英文の悪いところをずばり指摘し，どのように書けば上手な英文ができあがるかについて述べられている。最後の第Ⅳ部には両著者の随筆(「米国人科学者のみた日本人科学者と英語」(Howell 氏)，「英語と私」(野田氏))が載せられている。

本書はまさに題目通りの教科書であり，これから英文で手紙や論文を書こうとする人や大学院生に是非一読されるようにお勧めする。

(今本恒雄)