環状過酸化物の合成における新展開

野 島 正 朋*・舩 林 成 和*

Recent Development in Synthesis of Cyclic Peroxides.

Masatomo NOJIMA* and Shigekazu KUSABAYASHI*

In this article are reviewed some special topics for the synthesis of cyclic peroxides; (a) a survey for the synthesis of 1,2-dioxolanes, a model of prostaglandine endoperoxide, (b) synthesis of cyclic peroxides by a process involving single electron transfer, (c) peroxyzwitter ions and diradicals as the key intermediates in the synthesis of cyclic peroxides, and (d) peroxy intermediates participating in ozonolysis and related reactions.

1. はじめに

有機過酸化物とくに環状過酸化物の化学の歴史を振り返ってみると、その進歩の過程には二つの潮流があるように思われる。一つは、その特徴的な弱さをもつ酸素-酸素結合に魅いられて、この結合様式をもつ化合物の合成が化学者の興味を引きつけてきた。身近な言い方をすれば、“おっかない”化合物だから、なにはともあれ作ってみたいという化学者の素朴な欲求が、環状過酸化物合成法の開発を促したのも事実であろう。このような試みの結果として、つい最近三員環状過酸化物 1,2-ジオキシラン 1 までもが、希釈溶液状態ではあるが合成され、強力な酸素移動試薬として利用出来ることが明らかにされつつある¹⁾。同様に、見るからに不安定な 1,2,3,4-テトロキサン 2²⁾やトリスジオキセタン 3³⁾も、その生成が分光学的に確認出来ると報告されている。

より大きな駆動力となったのは、このような“不安定な”環状過酸化物が、天然にも数多く見い出されること

である。その一つ一つの生体環状過酸化物の発見が、その骨格を有する環状過酸化物の合成法の開発を促したことは、目を見はらされる。最も古い例はアスカリドール 4 である⁴⁾。増感剤存在下での光酸化については、1930 年代より良く研究されてきたが、この条件下で α -テルピネンからアスカリドール 4 が高収率で合成されること⁵⁾、またこの反応で一重項酸素が確かに関与することが確かめられて以来、一重項酸素の化学が一挙に花ひらいたことは、周知の事実である⁶⁾。この反応では特殊な試薬をもちいないこと、また反応条件が緩やかで多くの基質に適用出来ることから、環状過酸化物の合成法として、一重項酸素のエンおよびジエンへの付加が現在でも最も多様性を示す合成法として君臨している。

第二の発展は、例えばホタルの生物発光における α -ペルオキシラクトン中間体 5 関与の仮説である⁷⁾。この仮説の提案が Kopecky による歴史的な 1,2-ジオキセタン (1969 年)⁸⁾、および Adam による α -ペルオキシラクトン (1972 年)⁹⁾の合成へと導びいた。その後の 1,2-ジオキセタンの化学の発展は驚くべきばかりで、このいかにも不安定かつエネルギーに富んだ 1,2-ジオキセタンが、今ではあたかも“並み”の有機化合物然として合成されている。

* 大阪大学工学部プロセス工学専攻 ()

* Course of Chemical Process Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University ()

第三の発展は、1973年のプロスタグランジンエンドペルオキシド6の発見である¹⁰⁾。骨格だけみれば一見単純な2,3-ジオキサ[2.2.1]シクロヘプタン誘導体の合成法が、その当時は確立されていなかったという事実は驚くべきことではあるが、1970年代半ばからのその合成を目指す試みが、新しい環状過酸化物の合成法の確立に大きな貢献をした¹¹⁾。この一連の研究は、また環状過酸化物の有為物質への変換法の確立に大きく寄与した。もう一つの興味は、生体系でのペルオキシド6の生成ルートとして、ペルオキシラジカルの関与が提案されているが、これは生体系でのフリーラジカルの重要性を強調する新しい研究分野の一つの核として、特に注目を集めている¹²⁾。

最近関心を集めているのは、マラリヤの漢方薬であるキングハオス(Qinghaosu 7)である¹³⁾。1,2,4-トリオキサン誘導体は、それまでもその合成法が見い出されてはいたが、Qinghaosu 7の発見に誘発された形で、新しい合成法が続々と開発されている¹⁴⁾。

このように、有機環状過酸化物の新規合成法の開発と、その挙動の解明に関しては、進歩が著しい。有機過酸化物の解説書としては、小方(コウ)の名著“有機過酸化物の化学”⁴⁾があげられるが、それとともに斉藤(サイ)の優れた総説¹¹⁾も1980年初期までのこの分野の状況を理解するうえで好適である。従って本総説では、有機環状過酸化物の合成法に的をしぼり、特に最近の進歩に重点をおいて解説する。

2. 環状過酸化物の合成法—1,2-ジオキソランを標的分子として

これまでにどのような合成法が開発されたのであろうか——ここでは、その合成例が最も多い1,2-ジオキソランを標的分子として、網羅的な集約を試みる。図1に、この分子を合成するうえでの基本的戦略、いかえるとどのようなユニットの組み合わせで合成出来るかを模式的にまとめてある(但しここで記す中間体はあくまで仮想的なものである)。こうしてみると、この簡単な分子でさえ数多くの合成戦略が可能なのが判っていただ

Fig. 1

るであろう。

2.1. 1,3-ビラジカルと酸素分子の反応(過程a) 最も直接的な1,2-ジオキソランの合成法は、1,3-ビラジカルと三重項酸素との反応であろう。最近レーザー光によるアゾアルカンからの1,3-ビラジカルの発生と、その三重項酸素による捕獲が、特に反応機構の面から注目を集めている(図2)¹⁵⁾。

Fig. 2

この分類に入れるのが妥当かどうか問題であるが、1,3-シクロペンタジエンと一重項酸素との反応では、2,3-ジオキサビシクロ[2.2.1]ヘプテンが生成する(図3)¹⁶⁾。これは勿論[4+2]付加反応であるが、脂環式ジエンの妙でこの化合物は確かに1,2-ジオキソラン骨格を有している。文献を調査すると、一見数多くの骨格をもつ環状過酸化物が合成されているように見えるが、内実は一重項酸素と環式ジエンの反応生成物のこのようならくりのせいである。

アルキリデンシクロプロパン8と一重項酸素との反応

Fig. 3

Fig. 4

では、シクロプロパン環の開裂が容易に起こり、1,5-ペルオキシ双性イオン(3.2. 参照)を経由して、1,2-ジオキソラン9が選択的に得られる(図4)¹⁷⁾。

2.2. 1,3-カチオンラジカルと超過酸化イオンとの反応(過程b) 最近特に関心を集めているのは、一電子移動により生成する1,3-カチオンラジカルと超過酸化イオン(superoxide ion)との間の環形成反応である。ビニリデンシクロプロパン8のジシアノアントラセン(DCA)およびトランス-スチルベン(TS)共存下での光酸化でも、やはり一電子移動を経由して反応が進行すると考えられるが、ここで得られる1,2-ジオキソラン11の立体化学は、一重項酸素の反応で得られた9のそれと異なっている(図4)。安藤らの見出したこの興味ある知見は、反応中間体の挙動の違いを考えるうえで非常に重要である¹⁷⁾。

水野らもシクロプロパンの光酸化で対応する1,2-ジオキソランが得られること、またこの反応において過塩素酸マグネシウムのような無機塩が反応を顕著に促進させるという興味ある結果を得ている(図5)¹⁸⁾。妥当な解釈

Fig. 5

として、塩を添加することによりラジカルイオン対の解離が促進され、結果として三重項酸素によるシクロプロパンカチオンラジカル捕獲が効果的に起こるためと考えられる。ビニルシクロプロパンも同様に1,2-ジオキソラン誘導体を与える¹⁹⁾。

2.3. 1,3-ジカチオンと酸素ジアニオンの反応(過程c) 1,3-ジトリフルオロスルホン酸エステルとスズペルオシドとの間の求核置換反応では1,2-ジオキソランが高い収率で得られるが(図6)、この方法は5員環のみならず

Fig. 6

6-8員環状過酸化物を合成するうえで、もっとも良い方法の一つとなっている²⁰⁾。ここではこれ以上言及しないが、中員環および大員環状過酸化物の一般的合成法は皆無と言っても過言ではなく、今後の過酸化物合成法の開発における一つの大きな課題である。超過酸化物イオンもまた1,3-ジスルホン酸エステルに求核置換し、対応する1,2-ジオキソランを与える(図7)²¹⁾。

Fig. 7

この分類の範ちゅうに入るものとして、酸触媒存在下での求核置換反応も挙げられる。その例を図8²²⁾および図9²³⁾に示しておいた。この手法は従来から多用されているが、これは環状過酸化物が酸に対して比較的安定であることに由来する。

Fig. 8

Fig. 9

2.4. カルボニルオキシドのオレフィンへの付加 (過程 d)

カルボニルオキシドのオレフィンへの付加は、1,2-ジオキソランの合成における一つの魅力的な別法であるが、現在のところホルムアルデヒド O-オキシドの無置換ビニルエーテルへの付加しか観測されていない (図 10)²⁴⁾。

Fig. 10

これに替わるものとして、三フッ化ホウ素存在下での 1,2,4-トリオキソラン (あるいはジヒドロジアルキル過酸化物 $RCH(OH)OOCH(OH)R$) とアルケンとの反応でも 1,2-ジオキソランが生成するが (図 11), この反応も 1,1-二置換アルケンにしか適用出来ないという欠点をもつ²⁵⁾。

Fig. 11

2.5. 1,5-ペルオキシ双性イオンの環化 (過程 e) これは 2.3, で述べた 1,3-ジカチオンと酸素ジアニオンの

反応 (過程 c) と基本的に同じ戦略に属する。この分類に入るものとして三つの例が挙げられるが (図 12 ~ 14)²⁶⁻²⁸⁾, 全ての反応がカルボニウムイオンに対するヒドロペルオキシ基の分子内求核攻撃を含んでいる。これらのうちでは、トリフルオロアセトキシ水銀あるいはハロゲンを反応開始剤とするビニルヒドロペルオキシドの環化 (図 12) が最も一般性が高く、従ってその応用例も数多く見られる²⁶⁾。

Fig. 12

Fig. 13

Fig. 14

2.6. ペルオキシラジカルの炭素-炭素二重結合への環化付加 (過程 f) ラジカルを利用した有機合成は今や花ざかりであるが²⁹⁾, 環状過酸化物の合成の分野でも一つの有力な手法になろうとしている。図 15 に示す例では、ビニルシクロプロパンへのチールラジカルの付加を

Fig. 15

含む機構で反応が進行するが、この反応の最終段階でチルラジカルが脱離し、目的とする1,2-ジオキソランが高い収率で得られる³⁰⁾。これは結果的にシクロプロパン環へ酸素分子のそう入が起こることを意味する。

第二の例は、過シュウ酸ジ-*t*-ブチル(DBPO)を反応の開始剤とする環化反応である(図16)³¹⁾。この例からも判るように、ラジカルの環化では六員環より五員環の形成が優先する。

Fig. 16

2.7. ペルオキシアニオンの炭素-ヘテロ原子二重結合への環化付加(過程g) ヒドロペルオキシ基の一つの特徴は、炭素-ヘテロ原子二重結合に対する高い付加能力である。このことを利用して、 α,β -不飽和カルボニル³²⁾および α,β -不飽和イミン(図17)³³⁾と三重項酸素との反応では、3-位にヘテロ置換基を有する1,2-ジオキソランが得られる。奥らの開発した反応も同様の過程で進行するが、この反応ではニトリル基が良い脱離基として働き、結果としてペルオキシラクトンの興味ある合成法となっている(図18)³⁴⁾。

Fig. 17

Fig. 18

3. 環状過酸化物の合成におけるトピックス

2. 章で明らかにしたように、環状過酸化物合成法の進歩は著しいが、その方法論のうち、これまで成書、総説等であまり取り上げられてこなかった手法について、ここでまとめて取り上げる。その第一は、一電子移動を伴う酸化反応であるが、この分野での我国の研究者の寄与は特筆に値する。第二にペルオキシ双性イオンあるいはピラジカルが関与する環状過酸化物の合成である。その概念自身は新しいものではないが、その巧みな応用が、興味ある骨格を有する環状過酸化物合成法の確立へと発展した。最後に、これまで種々議論のあったオゾン分解に関与する過酸化物中間体について、最近その存在の確証が一気に得られつつある。これは、いわゆる合成とは言い難いが、その発展の状況を明らかにすることも、読者の興味を引くものと考えた。

3.1. 一電子移動を経由する環状過酸化物の合成 電子移動を経由する環状過酸化物の合成は、現在もっとも精力的に研究されている分野であるが、その端緒はBartonらのエルゴステロール誘導体のルイス酸あるいはアミンカチオンラジカル存在下での三重項酸素の付加に由来する³⁵⁾。第二のエポックは、SchaapらによるアダマンチリデンアダマンタンのDCA存在下での光酸化、あるいはアミンカチオンラジカルによる暗所酸化であろう。この反応では、対応する1,2-ジオキセタンが

生成する³⁶⁾。この研究は, Nelsen, Clennan, Curci, 徳丸あるいは安藤らの一連の研究へと継続され, その機構の詳細も明らかになりつつある(図 19)³⁷⁾。

Fig. 19

環状過酸化物の合成という観点からすると, 二村および Schaap らのエポキシドからの 1,2,4-トリオキサランの合成は興味深い(図 20)³⁸⁾。同様な条件で, シクロブテンからは対応するエポキシドを経由して双環オゾニドが生成する³⁹⁾。

Fig. 20

この反応の延長として, 二村らは α, β -不飽和エポキシドから 1,2,4-トリオキセピン誘導体が得られることも見い出している(図 21)⁴⁰⁾。この事実は, ビニルシクロプロパンの同様な条件下の反応では, 1,2-ジオキソランしか得られないという事実¹⁹⁾と対照的である。またトリオキセピン骨格をもつ環状過酸化物は, その合成例が少ないことから⁴¹⁾, この反応の適用範囲を明らかにすることは興味深い。

アジリジンの反応も, 1,2,4-ジオキサゾリジンの新し

Fig. 21

い合成法としてきわめて有用である(図 22)⁴²⁾。またすでに述べたようにシクロプロパンからは 1,2-ジオキソランが生成するが¹⁸⁾, 電子に富んだ 1,2-ジアリールシクロブタンでも同様な反応が起こり, 対応する 1,2-ジオキソランが得られる⁴³⁾。1,1-ジアリールエチレンの DCA 存在下での光酸化反応でも, 炭素-炭素結合の生成を経由して, 3,3,6,6-テトラアリール-1,2-ジオキソランが生成する⁴⁴⁾。

Fig. 22

宮仕らも類似の系での酸化反応について精力的に研究している。即ちメチレンシクロプロパンおよびメチレンシクロブタンから, それぞれ対応する 4-メチレン-1,2-ジオキソラン(図 23)⁴⁵⁾および 4-メチレン-1,2-ジオキサン(図 23)⁴⁶⁾が生成することを見い出した。一方 3,6-ジアリール-2,5-オクタジエンの反応では, 双環過酸化物が得られるが, この反応は立体特異的に進行する⁴⁷⁾。

Fig. 23

結論として, この反応様式の魅力の一つは, 炭素-炭素結合の選択的開裂あるいは炭素-炭素結合の生成を伴う酸化が可能なことである。また生成環状過酸化物の立

体化学が、一重項酸素との反応で得られるものとは顕著に異なる例も見い出されており、従ってこの反応の適用範囲およびより詳細な機構の解明が待たれる。

3.2. ペルオキシ双性イオンおよびピラジカルの関与する環状過酸化物の合成 電子に富んだアルケンと一重項酸素との反応には、1,4-ペルオキシ双性イオンあるいは関連中間体が関与すると考えられてきた(図24)⁴⁸⁾。このことを利用して、種々の興味ある中員環過酸化物が合成されている⁴⁹⁾。

Fig. 24

この反応の巧みな拡張がJeffordらによって図られ、キングハオス7の基本骨格である1,2,4-トリオキサン誘導体が多数合成されている(図25)⁵⁰⁾。1,2,4-トリオキサンはまたカルボニル化合物存在下エンドペルオキシドの酸触媒開裂反応でも合成出来る(図25)⁵¹⁾。このこ

Fig. 25

とに関連して、Bartlettらも1,2-ジオキセタンの酸分解で1,2,4,5-テトロキサンが生成することを見い出した(図26)⁵²⁾。これらの例でも判るように、比較的手容

Fig. 26

易な有機過酸化物の、他の興味ある骨格を有する環状過酸化物への変換は、環状過酸化物合成の魅力ある手法として、今後より一層の注目を集めても良いであろう。

ペルオキシ双性イオンに対比するのがペルオキシピラジカルである。アゾアルカンの酸素存在下での反応でこの中間体が関与することは、すでに述べた(2.1.)。ここでは、他の手法で発生させたこの中間体を、環状過酸化物の合成に応用した例について述べる。まず第一に、Wilson および丸山らによって開発された方法、即ち酸素存在下でのキノンとアルケンの混合物への照射が挙げられる。この反応では、励起したキノンがアルケンと反応してピラジカルをまず生成し、この中間体への三重項酸素の環化付加により、目的とする1,2,4-トリオキサンが得られる(図27)⁵³⁾。この反応はAdamらにより巧みに応用され、生理活性をもつ1,2,4-トリオキサンへの合成へと発展した¹⁴⁾。

もう一つの方法は、酸素存在下での1,3-ジケトンの照射である。この系では、分子内水素引きにより1,4-ピラジカルが生成するが、この中間体もまた酸素と反応して、対応する1,2-ジオキサンを与える(図28)⁵⁴⁾。

Fig. 27

Fig. 28

Fig. 29

3.3. オゾン分解に関与する過酸化物中間体 図29にオゾン分解に関与すると考えられる中間体が記してある。中間体19~21については、NMR, IRを含む物理的また化学的根拠から、その存在がある程度確かめられてはいたが⁵⁵⁾、ここ10年マイクロ波分光法、レーザーせん光分解法および低温マトリックスの手法の発達で、一挙にこれら中間体の構造が確かめられ、オゾン分解におけるCriegee機構がますます確かなものとなった。

1,2,3-トリオキシラン19がエチレンのガス相でのオゾン化で確かに生成することが、マイクロ波分光法により確認された⁵⁶⁾。この化合物は、中央の酸素が平面からずれた封筒型コンホメーションをとっている。この発見に関連して、伊藤らは9-*t*-ブチル-10-メチルアントラセンとオゾンとの1:1付加物を単離し、その構造のX-線解析に成功している⁵⁷⁾。またGilliesらは、エチレンとオゾンとのファンデルワールス錯体すら、マイクロ波分光法で確認出来たと報告している⁵⁸⁾。

1,2-ジオキシラン21もまた、ガス相でのエチレンのオゾン化の中間体として、マイクロ波分光法により、その構造が確かめられた⁵⁹⁾。この三員環状過酸化物は、別

の方法即ちケトンとカラー酸(商品名 oxone; $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$; DuPont Co)との反応で容易に合成出来る(図30)⁶⁰⁾。驚くべきことに、3,3-ジメチル-1,2-ジオキシランは、アセトン溶液として反応系中より蒸溜出来、 -20°C で数日間安定である。またアルケン、スルフィドのみならず飽和炭化水素も容易に酸化する。

Fig. 30

カルボニルオキシド20の挙動も、特にアルゴンマトリックス中でのカルベンと三重項酸素との反応の解明により明らかになりつつある⁶¹⁾。もう一つのカルボニルオキシドの発生法は、ジアゾアルカンと一重項酸素との反応であるが、この詳細については沢木らの優れた論文を参照されたい⁶²⁾。

次にカルボニルオキシドを、1,2,4-トリオキサラン以外の環状過酸化物の合成に利用しようとする試みについて述べる。ビニルエーテルのオゾン化で生成するホルムアルデヒド *O*-オキシドが、過剰に存在するビニルエーテルと反応して1,2-ジオキサランを与えることは、すでに述べた(2.4.)。これは、副生するギ酸アルキルのカルボニルオキシドに対する反応性が低いことに由来する。このことを利用して、ビニルエーテルのオゾン化をイミンおよびニトロンの存在下で行うと、それぞれ[3+2]付加による1,2,4-ジオキサゾリジン⁶³⁾および[3+3]付加による1,2,4,5-トリオキサジナン⁶⁴⁾が好収率で得られる(図31)。

Fig. 31

最後に1,2,4-トリオキサラン(オゾニド)の新しい合成法について触れる。この環状過酸化物は、もっとも良く知られているものの一つであり、これまでも数百種類にのぼる誘導体が合成されてきた⁶⁵⁾。しかしながら、四置換オゾニド、 α -位にヘテロ置換基を有するオゾニド等は、従来の方法ではその合成が困難であった。この欠点を克服するため Griesbaum らはポリエチレン上でのアルケンのオゾン化を行い、例えば2,3,4,5-テトラメチル-2,4-ヘキサジエンのオゾン化で、対応するジオゾニド22が高収率で得られることを見出した⁶⁶⁾。また種々の α -ヘテロ置換オゾニド23も、対応するアルケンから合成されている^{65,67)}。オゾニドの他の環状過酸化物への変換は容易であることから⁶⁸⁾、Griesbaum による

22

X = Cl, OR, OCOR

23

この新手法の開発は、他の骨格をもつ環状過酸化物の合成という観点からみても興味深い。

4. おわりに

本総説では、有機環状過酸化物の合成について、その発展の様子の概説を試みた。筆者らの少ない経験でも、環状過酸化物の合成は、確かにある種のスリルがあってもおもしろい。また、ここではまったくふれなかったが、その興味ある生理活性、化学反応性¹¹⁾は、この化合物の合成が挑戦に値することを示している。問題は、一重に環状過酸化物が安全かつ有為な量で合成出来るかにかかっている。この観点からすると、例えば高濃度過酸化水素の代わりに、より安全なビス(トリメチルシリル)ペルオキシドを用いる試みは注目に値する⁶⁹⁾。

立体特異的な環状過酸化物合成法の確立もまた、当然ながら、今後の大きな目標となろう。プロスタグランジンエンドペルオキシド⁶⁷⁾やキングハオス⁷³⁾の全合成は、既に成し遂げられている。しかし、他にもおもしろい骨格をもつ環状過酸化物が天然に数多く見い出されており—例えば環状過酸化物24⁷¹⁾、25⁷²⁾、26⁷³⁾—その合成へむけての今後の挑戦が期待される。

24

25

26

(平成元年7月21日受理)

文 献

- 1) W. Adam, R. Curci, J.O. Edwards, *Acc. Chem. Res.*, **22**, 205 (1989)
- 2) S. Hashimoto, H. Akimoto, *J. Phys. Chem.*, **90**, 529 (1986)
- 3) W. Sander, A. Patyk, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26**, 475 (1987)
- 4) 小方芳郎, “有機過酸化物の化学” 南江堂 (1971)
- 5) G.O. Schenck, K.G. Kinkel, H.-J. Mertens,

- Liebigs Ann. Chem.*, **584**, 125 (1953)
- 6) H.H. Wasserman, R.W. Murray; Ed., "Singlet Oxygen", Academic Press, New York (1979); A. Frimer; Ed., "Singlet Oxygen", CRC, Boca Raton, FL, (1985)
- 7) T.A. Hopkins, H.H. Seliger, E.H. White, M.W. Cass, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7148 (1967); F. McCapra, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1968**, 155
- 8) K.R. Kopecky, C. Mumford, *Can. J. Chem.*, **47**, 709 (1969)
- 9) W. Adam, J.-C. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2894 (1972); W. Adam, "The Chemistry of Functional Group, Peroxides", S. Patai, Ed; Wiley, New York (1983); W. Adam, "Small Ring Heterocycles", A. Hassner, Ed; Wiley, New York (1985)
- 10) K.C. Nicolaou, G.P. Gacic, W.E. Barnette, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 293 (1978)
- 11) I. Saito, S.S. Nittla, "The Chemistry of Functional Groups, Peroxides", S. Patai, Ed; Wiley, New York (1983)
- 12) W.A. Pryor; Ed., "Free Radicals in Biology", Academic Press, New York, Vol. I-VI (1976-1984)
- 13) W.-S. Zhou, *Pure and Appl. Chem.* **58**, 817 (1986); -X. Xu, J. Zhu, D.-Z. Huang, W.-S. Zhou, *Tetrahedron*, **42**, 819 (1986); G. Schmid, W. Hofheinz, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 624 (1983); M.A. Avery, C. Jennings-White, W.K.M. Chong., *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4629 (1987)
- 14) W. Adam, U. Kliem, T. Mosandl, K. Peters, H.G. von Schnering, *J. Org. Chem.*, **53**, 4986 (1988); T. Fujisaka, M. Miura, M. Nojima, S. Kusabayashi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1989**, 1031
- 15) W. Adam, S. Grabowski, H. Platsch, K. Hanne-mann, J. Wirz, R.M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 751 (1989); M.S. Herman, J.L. Goodman, *ibid.*, **110**, 2681 (1988); M.N. Burnett, R. Boothe, E. Clark, M. Gisin, H.M. Hassaneen, R.M. Pagni, G. Persy, R.J. Smith, J. Wirz, *ibid.*, **110**, 2527 (1988)
- 自動酸化による 1,2-ジオキソランの合成については
R. Askani, M. Wieduwilt, *Chem. Ber.*, **109**, 1887 (1976); H. Becker, T. Elebring, *J. Org. Chem.*, **50**, 1319 (1985); W.R. Dolbier, Jr., C.R. Burkholder, *Tetrahedron*, **41**, 297 (1985); R. Iyengar, R. Pina, K. Grohmann, L. Todaro, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2643 (1988)
- 16) D.J. Coughlin, R.G. Salomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 655 (1977); W. Adam, H.J. Eggelte, *J. Org. Chem.*, **42**, 3987 (1977)
- 17) T. Akasaka, W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1260 (1987)
- 18) K. Mizuno, N. Kamiya, N. Ichinose, Y. Otsuji, *Tetrahedron*, **41**, 2207 (1985)
- 19) S.C. Shim, J.S. Song, *J. Org. Chem.*, **51**, 2817 (1986)
- 20) M.F. Salomon, R.G. Salomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4290 (1979)
- 21) E.J. Corey, K.C. Nicolaou, M. Shibasaki, Y. Machida, C.S. Shiner, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 3183
- 22) K. Takeuchi, M. Shiro, M. Kishi, *J. Org. Chem.*, **53**, 3098 (1988); N.A. Porter, J.D. Byers, A.E. Ali, T.E. Eling, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1183 (1980)
- 23) W. Adam, A. Griesbeck, D. Kappes, *J. Org. Chem.*, **51**, 4479 (1986)
- 24) H. Keul, H. Choi, R.L. Kuczkowski, *J. Org. Chem.*, **50**, 3365 (1985); B.J. Wojciechowski, W.H. Pearson, R.L. Kuczkowski, *ibid.*, **54**, 115 (1989)
- 25) M. Yoshida, M. Miura, M. Nojima, S. Kusabayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6279 (1983)
- 26) A.J. Bloodworth, J.A. Khan, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1*, **1980**, 2450; E.J. Corey, K. Shimoji, C. Shih, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6425 (1984); A.J. Bloodworth, R.J. Curtis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989** 173
- 27) N.A. Porter, M.O. Funk, D. Gilmore, R. Isaac, J. Nixon, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6000 (1976)
- 28) A.J. Bloodworth, K.H. Chan, C.J. Cooksey, *J. Org. Chem.*, **51**, 2110 (1986); A.J. Bloodworth, G.M. Lampman, *ibid.*, **53**, 2668 (1988)
- 29) B. Giese, "Radicals in Organic Synthesis; Formation of Carbon-Carbon Bonds", Pergamon Press, Oxford (1986)
- 30) K.S. Feldman, R.E. Simpson, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1328 (1986); K.S. Feldman, R.E. Simpson, *ibid.*, **111**, 4878 (1989)
- 31) N.A. Porter, P. Zuraw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1985**, 1472; H.A.J. Carless, R.J. Batten, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1987**, 1999; N.A. Porter, *Acc. Chem. Res.*, **19**, 262 (1986); A.J. Bloodworth, R.J. Curtis, N. Mistry, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989**, 954
- 32) H.E. Ensley, R.V.C. Carr, R.S. Martin, T.E. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2836 (1980); M. Pierrot, M. El Idrissi, M. Santelli, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 461 (1989); J. Yoshida, S. Nakatani, K. Sakaguchi, S. Isoe, *J. Org. Chem.*, **54**, 3383 (1989)
- 33) T. Akasaka, K. Takeuchi, W. Ando, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 6633 (1987)
- 34) A. Oku, T. Yokoyama, T. Harada, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 4699 (1983); R. Hernández, J.J. Marrer-

- o, E. Suárez, *ibid.*, 29, 5979 (1988)
- 35) D.H.R. Barton, P.K. Haynes, G. Leclerc, P.D. Magnus, I.D. Menzies, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1975, 2055
- 36) A.P. Schaap, K.A. Zaklika, B. Kaskar, L.W.-M. Fung, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 389 (1980)
- 37) S.F. Nelsen, R. Akaba, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 2096 (1981); E.L. Clennan, W. Simmons, C.W. Almgren, *ibid.*, 103, 2098 (1981); R. Akaba, S. Aihara, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1987, 1262; Y. Kabe, T. Takata, K. Ueno, W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 8174 (1984); S.F. Nelsen, D.L. Kapp, *ibid.*, 108, 1265 (1986); S.F. Nelsen, *Acc. Chem. Res.*, 20, 269 (1987)
- 38) S. Futamura, S. Kusunose, H. Ohta, Y. Kamiya, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1984, 15; A.P. Schaap, S. Siddiqui, G. Prasad, A.F.M. Maqsur Rahman, J.P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 6087 (1984); T. Miyashi, M. Kamata, T. Mukai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1986, 1577
- 39) G.W. Griffin, G.P. Kirschenheuter, C. Vaz, P.P. Umriger, D.C. Lankin, S. Christensen, *Tetrahedron*, 41, 2069 (1985)
- 40) S. Futamura, Y. Kamiya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1988, 1053
- 41) J.E. Baldwin, O.W. Lever, Jr., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1973, 344; M. Mori, M. Nojima, S. Kusabayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 4407 (1987)
- 42) A.P. Schaap, G. Prasad, S. Siddiqui, *Tetrahedron Lett.*, 25, 3035 (1984)
- 43) K. Mizuno, K. Murakami, N. Kamiyama, Y. Otsuji, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1983, 462
- 44) F.D. Lewis, M. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 8664 (1988); M.F. Arain, R.K. Haynes, S.C. Vonwiller, T.W. Hambley, *ibid.*, 107, 4582 (1985); S.L. Mattes, S. Farid, *ibid.*, 108, 7356 (1986); K. Gollnick, A. Schnatterer, *Tetrahedron Lett.*, 25, 185 (1984)
- 45) T. Miyashi, M. Kamata, T. Mukai, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 2780 (1987)
- 46) T. Miyashi, Y. Takahashi, K. Yokogawa, T. Mukai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1987, 175
- 47) T. Miyashi, A. Konno, Y. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 3676 (1988)
- 48) I. Saito, S. Matsugo, T. Matsuura, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 7332 (1979); F. McCapra, I. Beheshti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1977, 517. However see N.M. Curtis, A.A. Gorman, A.L. Prescott, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7549 (1988)
- 49) E.H. White, N. Suzuki, W.H. Hendrickson, *Chem. Lett.*, 1979, 1491; H. Takeshita, T. Hatsui, *J. Org. Chem.*, 43, 3080 (1978)
- 50) C.W. Jefford, S. Kohmoto, J. Boukouvalas, U. Burger, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 6498 (1983); Y. Imakura, T. Yokoi, T. Yamagishi, J. Koyama, H. Hu, D.R. McPhail, A.T. McPhail, K. Lee, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1988, 372
- 51) C.W. Jefford, D. Jaggi, J. Boukouvalas, S. Kohmoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 6497 (1983)
- 52) P.D. Bartlett, A.L. Baumstark, M.E. Landis, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 1890 (1977)
- 53) R.M. Wilson, S.W. Wunderly, T.F. Walsh, A.K. Musser, R. Outcalt, F. Geiser, S.K. Gee, W. Brabender, L. Yerino, Jr., T.T. Conrad, G.A. Tharp, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 4429 (1982); K. Maruyama, M. Muraoka, Y. Naruta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1980, 1282
- 54) M. Yoshioka, H. Arai, K. Ichikawa, T. Hasegawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1988, 848; Y. Ito, T. Matsuura, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5237 (1983)
- 55) P.S. Bailey, "Ozonation in Organic Chemistry", Academic Press, New York; Vol.1 (1978); Vol.2 (1982)
- 56) J.Z. Gillies, C.W. Gillies, R.D. Suenram, F.J. Lovas, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7991 (1988)
- 57) Y. Ito, A. Matsuura, R. Otani, T. Matsuura, K. Fukuyama, Y. Katsube, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5699 (1983)
- 58) J.Z. Gillies, C.W. Gillies, R.D. Suenram, F.J. Lovas, W. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 3073 (1989)
- 59) R.D. Suenram, F.J. Lovas, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 5117 (1978)
- 60) R.W. Murray, R. Jeyaraman, *J. Org. Chem.*, 50, 2847 (1985); R. Mello, M. Fiorentino, O. Sciacovelli, R. Curci, *ibid.*, 53, 3890 (1988). See also M. Rahman, M.L. McKee, P.B. Shevlin, R. Sztzybricka, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 4002 (1988); A.W. van der Made, M.J.P. van German, W. Drenth, R.J.M. Nolte, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1987, 888; T. Tezuka, M. Iwaki, Y. Haga, *ibid.*, 1984, 325
- 61) W.W. Sander, *J. Org. Chem.*, 54, 333 (1989)
- 62) Y. Sawaki, H. Kato, Y. Ogata, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 3832 (1981); K. Ishiguro, Y. Hirano, Y. Sawaki, *J. Org. Chem.*, 53, 5397 (1988). See also J.C. Scaiano, W.G. McGimpsey, H.L. Casal, *ibid.*, 54, 1612 (1989); D. Cremer, T. Schmidt, W. Sander, P. Bischof, *ibid.*, 54, 2515 (1989)
- 63) M. Mori, M. Nojima, S. Kusabayashi, K.J. McCullough, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1988, 1550
- 64) M. Mori, T. Sugiyama, M. Nojima, S. Kusabayashi, K.J. McCullough, *J. Am. Chem. Soc.*,

- 111, 6884 (1989)
- 65) K. Griesbaum, "Methoden der organischen Chemie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Vol. E 13/2 (1988)
- 66) K. Griesbaum, W. Volpp, R. Greinert, H. Greunig, J. Schmid, H. Henke, *J. Org. Chem.*, **54**, 383 (1989)
- 67) K. Griesbaum, W. Volpp, T. Huh, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 1511 (1989)
- 68) M. Miura, M. Nojima, S. Kusabayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1789 (1981); M. Miura, A. Ikegami, M. Nojima, S. Kusabayashi, K.J. McCullough, M.D. Walkinshaw, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1983**, 1657; G. Rio, M. Rio, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1982**, 72; K. Gollnick, A. Griesbeck, *Tetrahedron*, **41**, 2057 (1985)
- 69) C.W. Jefford, A.J.J. Boukouvalas, *Synthesis*, **1988**, 391. See also I. Saito, R. Nagata, K. Yuba, T. Matsuura, *Tetrahedron Lett.* **24**, 4439 (1983)
- 70) R.A. Johnson, E.G. Nidy, L. Baczynskyj, R.R. Gorman, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7738 (1977); N.A. Porter, J.D. Byers, R.C. Mebane, D.W. Gilmore, J.R. Nixon, *J. Org. Chem.*, **43**, 2088 (1978)
- 71) C. Zang, W.-S. Zhou, X.-X. Xu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1988**, 523
- 72) W. Fenical, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5580 (1974)
- 73) J.F. Fayos, D. Lokensgard, J. Clardy, R.J. Cole, J.W. Kirksey, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6785 (1974)

次 号 予 定

巻 頭 言

新化学時代の到来.....加 藤 幹 夫

総説および総合論文

電気陰性度の考え方の変遷.....井 本 英 二

含フッ素複素環化合物の合成とその応用.....田 中 潔

超効率不斉水素化触媒の開発と実用的不斉合成への応用.....高 橋 寿

森 本 俊 明

阿 知 波 一 雄

ステロイド側鎖の高立体選択的構築法の開発とその天然物合成への応用.....本 多 利 雄

津 吹 政 可

ジャスモン酸メチルの工業化技術の開発.....吉 岡 明

山 田 俊 郎

資 料

芳香族ニトロ化合物の光環元.....中 垣 良 一

ケミカルズ覚え書き

L(+)-酒石酸.....山 本 凱 一

REVINDEX, 新しい合成, ほか