環状ポリスルフィドの合成とその反応

佐 藤 瀏*・後 藤 武 彦*・斉 藤 実*

Synthesis and Reaction of Cyclic Polysulfides.

Ryu SATO*, Takehiko GOTO* and Minoru SAITO*

Various cyclic polysulfides, especially cyclic polysulfides bearing many sulfur-sulfur linkages such as benzopentathiepins, 5 *H*-benzo[*f*]-1,2,3,4-tetrathiepin, and 4,8-dialkylbenzo [1,2-*d*; 4,5-*d'*] bis [1,2,3] trithioles, were efficiently synthesized by treating 1,2-benzenedithiols and related compounds with elemental sulfur in liquid ammonia. The reaction of these cyclic polysulfides with olefins or active methylene compounds under acidic or basic conditions gave some interesting heterocyclic compounds. In this review, details of these reactions are described and versatility of cyclic polysulfides as useful reagents for synthesis of sulfur-containing heterocyclic compounds is emphasized.

1. はじめに

単体硫黄 S_8 は“王冠(crown)”状構造の黄色結晶で(図1), その性質, 反応性あるいは合成試薬としての利用等について幅広く研究されてきた¹⁾。ところで, 硫黄-硫黄結合中にいくつかの炭素鎖が挿入された環状ポリスルフィドも最近有機硫黄化学者の注目を集めるようになってきた²⁾。例えば, 天然に見出される生理活性物質のレンチオニン³⁾, 抗菌性物質のスオリデスミン⁴⁾や人工的に合成された生理活性物質であるベンゾペンタチエピン(BPT)⁵⁾等(図1)は, 生物化学的な興味だけではなく, 硫黄鎖部分の反応性など有機化学的な興味からも盛んに研究されるようになってきた。特にBPTは, その硫黄鎖部分が単体硫黄の構造と類似しているが, 通常の有機溶媒に対して優れた溶解性を示すなどの特長を有している。従って, BPTの硫黄鎖部分とベンゼン環部分それぞれの化学的性質に基づく反応性が期待でき, その有機合成への利用が考えられる。このように, 環状ポリスルフィドは反応化学的にも合成化学的にも有用な化合物と考えられるがその反応性は殆ど明らかにされていない。ところで, 近年アンモニア(液体)によって活性化され

Fig. 1

た単体硫黄が有機合成化学的にきわめて有用な反応剤となることが認められるようになってきた⁶⁾。そこで, 著者らはこの単体硫黄-液体アンモニアを用いる環状ポリスルフィド類の合成を試み, BPT やそのほかいくつかの興味ある硫黄化合物の合成に成功した。さらに, 得られた化合物の有用性を明らかにするため, それらの変換反応を種々検討した。これらの結果について以下に詳しく述べる。

2. 環状ポリスルフィド類の合成

環状ポリスルフィドはこれまで様々な方法で合成されてきた。例えば, ジチオール類とハロゲン化ポリ硫黄の反応は以前からよく用いられる方法であるが, ジチオー

* 岩手大学工学部資源化学科 ()

* Department of Resource Chemistry, Faculty of Engineering, Iwate University ()

ルが不快臭を持ち、また高分子化防止のため高希釈条件を必要とするなどの問題点を有している。しかし、基本的にはこの方法が環状ポリスルフィドの代表的合成法として用いられてきた。Fehér らはこの方法を応用し BPT の初めての合成に成功している⁷⁾。アルキルおよびアリールジハロゲン化合物とポリ硫化ナトリウムなどの反応も有用な方法として用いられてきた⁸⁾。Bunte 塩を用いる合成法も広く利用されている⁹⁾。単体硫黄を直接用いる反応も報告されている¹⁰⁾。Chenard らはチアジアゾールに単体硫黄を DABCO の存在下、高温で反応させ BPT 類を得た¹¹⁾。クムレン類も単体硫黄と高温で反応して種々の環状ポリスルフィドを与える¹²⁾。このように、近年は不快臭を持つジチオール類や扱いにくい試薬であるハロゲン化硫黄などを使用しない環状ポリスルフィドの合成が検討されている。著者らは、単体硫黄を液体アンモニアで活性化し種々の有機合成反応に利用してきたが¹³⁾、図2に示すようにジチオールもしくはジチオール等価体としてのジチオールチオンに単体硫黄-液体アンモニアを作用させ、種々の環状ポリスルフィドを合成することを検討した¹⁴⁾。

Fig. 2

2.1. 単体硫黄-液体アンモニアによる環状ポリスルフィド類の合成 1,2-ベンゼンジチオール(2)等価体である1,3-ベンゾジチオール-2-チオン(1)に単体硫黄-液体アンモニアを反応させたところ BPT が高収率で得られた(図3)¹⁵⁾。

化合物1と単体硫黄をチタン製オートクレープに取り減圧後ニードルバルブより液体アンモニアを注入する。室温で約30分間攪拌後、反応溶液をニードルバルブよ

り1,3-ジニトロベンゼン(DNB)を含むベンゼン溶液に滴下し反応処理をする。この反応処理溶媒としては他にクロロホルム、ヘキサン、アセトニトリルやジクロロメタンなどが用いられる。この溶液に含まれるアンモニアおよびベンゼン(溶媒)を蒸発させた後、カラムクロマトグラフィにより BPT が得られる。

この反応では目的とした BPT と共に構造不明のゴム状の高分子物質が反応処理溶媒からアンモニアを蒸発させるとき得られる。従って BPT の収率の増大はこの高分子物質の生成をいかに抑えるかにあり、上に述べた反応処理は重要な意味をもつ。興味深いことに、反応処理溶媒中に DNB が存在すると BPT の収率が増大する。DNB が一電子捕獲剤として作用することは知られているので、ポリチオラート中間体に作用しポリマー化を防止しているものと考えられるが、詳しい作用機構はわかっていない。また、図3に示すようにベンゼンジチオールを用いても目的の BPT が得られる。

表1に種々の置換基を持つ BPT の収率を示した。電子供与基を持つ BPT は良好な収率で得られるが電子吸引基を持つ BPT ではやや収率が低下する。次にベンゼンジチオール以外のジチオールまたはジチオール等価体と単体硫黄-液体アンモニアの反応による種々の環状ポリスルフィドの合成を検討した。その結果、芳香族および脂肪族環状ポリスルフィドをほぼ満足すべき収率で合成することができた(図4)¹⁶⁾。

Table 1 Synthesis of 5-substituted benzopentathiepins.

Run	Substrate	Solvent	DNB mmol	Yield %
	R			
1	H	Benzene	1	97
2	Cl	CH ₂ Cl ₂	3	59
3	NH ₂	Benzene	3	98
4	OCH ₃	Benzene	1	99
5	NO ₂	Benzene	1	0

Fig. 3

Fig. 4

2.2. 二つのポリスルフィド環をもつ環状ポリスルフィド化合物の合成

二つのポリスルフィド環をベンゼン環上に持つような環状ポリスルフィド類はこれまで合成されたことがなく、反応化学的にも構造化学的にもその合成が待たれていた。著者らは、上述のジチオール等価体としてのベンゾビスジチオール-2-チオン(3)と単体硫黄-液体アンモニアの反応を試みた(スキーム1)¹⁷⁾。その結果、ベンゼン環上にトリチオール環とペンタチエピン環を併せ持つこれまで合成例のない、全く新しい環状ポリスルフィド4a-dを得ることができた。この反応の特徴的な点としてトリチオール環の生成が挙げられる。これまでベンゾトリチオールは強力な電子吸引基を持つもののみが安定であるとされ、実際に単離されたベンゾトリチオールはわずかに一例に過ぎない¹⁸⁾。従って、著者らがこのような化合物を単離したことは極めて意義深い。また、この反応ではベンゾビストリチオールおよびベンゾビスペンタチエピンは得られず化合物4が唯一の生成物であった。さらに興味深いことに、相当するベ

ンゼンテトラチオールからは化合物4は得られなかった。6,10-位に置換基を持たない化合物の合成も検討したが構造不明の高分子物質のみが得られた。種々のアルコキシ基を持つ場合の収率がスキーム1に示してあるがベンジル基以外はいずれも良好な収率で得られる。トリチオロベンゾペンタチエピンのX線結晶解析によると、全ての置換基について“シス”である非常に興味深い構造であることがわかった(図5)。この化合物の反応性につ

4b

Fig. 5

いては後に詳しく述べるが、アルコキシ基の役割などこの構造の意義についてはさらに検討が必要と思われる。

著者らは上述のように全く新しい環状ポリスルフィドを合成することに成功したが、スキーム1に示す方法はテトラクロロベンゾキノンを出発物質として4段階を要し、アルコキシ基以外の置換基の導入が困難なことなど欠点を有するのでより簡便な方法を次に検討した。近年芳香族ポリハロゲン化合物に硫黄求核種を反応させると比較的容易に硫黄化合物が得られることが報告されている¹⁹⁾。そこで、芳香族ポリハロゲン化合物に単体硫黄-液体アンモニアを反応させることによる環状ポリスル

Scheme 1

Scheme 2

フィドの合成を試みた(スキーム2)²⁰⁾。反応はやや高温を要するものの1,4-ジアルキルテトラブロモベンゼンに単体硫黄-液体アンモニアを作用させたところ、トリチオロベンゾペンタチエピン **6a-b** とベンゾビストリチオール **7a-b** が得られた。ベンゼン環上にトリチオール環を二つも持つ化合物 **7** が得られたことは環状ポリスルフィドの化学に新しい分野を切り拓くもので、反応性の解明などさらなる研究が望まれる。化合物 **6** と **7** の構造はX線結晶解析によって決定された(図6)。化合物 **6**

Fig. 6

はジアルコキシ体 **4** と同様に全ての置換基について“シス”であったが、化合物 **7** は全ての置換基について“トランス”であり対照的な結果となった。この点についてはさらに詳細な検討が必要である。

3. 環状ポリスルフィドを用いる反応

環状ポリスルフィド類についてはこれまで構造上の興味および生理活性を持つ天然物合成の興味からその合成

がおもに研究されてきたが、反応性に関してはほとんど研究されていない。しかし、環状ポリスルフィド類はイオンの(親電子的、求核的)にもラジカル的にもかなり活性であると考えられるので種々の反応性が期待される。

3.1. 環状ポリスルフィドを用いる硫黄化反応 スルホン酸の一個の酸素原子を硫黄原子で置き換えた化合物はチオスルホン酸と呼ばれる有機酸で、チオールスルホナート類の合成中間体として利用される²¹⁾。著者らはBPTを用いるスルフィン酸の硫黄化によるチオスルホン酸の合成を検討した。脂肪酸および芳香族スルフィン酸は通常の有機溶媒中、容易に硫黄化され高収率で目的とするチオスルホン酸を与える(表2)²²⁾。硫黄化試薬で

Table 2 Synthesis of sodium thiosulfonate.

R-SO ₂ Na		BPT		R-SO ₂ SNa	
		r.t.			
R	Yield(%)			R	Yield(%)
Ph	99			CH ₃	78
CH ₃ -C ₆ H ₄ -	100			C ₆ H ₄ -CH ₂ -	81
CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	96			C ₆ H ₄ -CH ₂ CH ₂ -	86
Cl-C ₆ H ₄ -	82			EtOCOCH ₂ CH ₂ -	69
Br-C ₆ H ₄ -	85			Cl-(CH ₂) ₄ -	78

あるBPTはアミンなどの塩基による活性化を必要とせず²³⁾、しかも室温で反応が行われるので、反応性の高いカルボエトキシ基やハロゲンを分子内に持つスルフィン酸も選択的に硫黄化される。チオスルホン酸の合成法として塩化スルホニルに硫化ナトリウムを反応させる方法²⁴⁾およびスルフィン酸塩にアミンなどの塩基触媒の存在下、単体硫黄を作用させる方法²⁵⁾やスルホン類からの合成法²⁶⁾が開発されている。本反応は触媒を必要とせず、しかも穏和な条件下でチオスルホン酸を得ることができるので合成化学的に有用と思われる。

最近 Bartlett と Ghosh は環状ポリスルフィドの興味深い硫黄移動反応を報告した²⁷⁾。即ちノルボルナントリチオランの3個の硫黄原子が別のノルボルネンに立体選択

的に移動する反応である。Ghosh らのこの反応は環状ポリスルフィドを用いる新しい硫黄化反応として注目に値する。さきに述べたように、著者らは新しい環状ポリスルフィドを合成することに成功したが、これらのうちポリスルフィド環にメチレン鎖を1個含む 5*H*-Benzo [f]-1,2,3,4-tetrathiepin (BTTP), 6*H*-Benzo [g]-1,2,3,4,5-pentathiocin (BPTC), および 3*H*-Benzo [d]-1,2-dithiole (BDT) の間には図 7 に示す相互関係が存在する

Fig. 7

ことがわかった²⁸⁾。即ち BTTP および BPTC は加熱により S_2 および S_3 の放出が可能である。このことは BTTP および BPTC が活性な硫黄種を発生し、硫黄化剤として利用できることを示唆している。なお、BTTP や BPTC は硫黄を放出後 BDT として回収されるので、単体硫黄-液体アンモニアで処理することによってふたたび BTTP や BPTC を再生できる。実際に、反応性の高いオレフィン類は BTTP や BPTC により硫黄化され対応する環状ポリスルフィド類を与えた。BTTP または BPTC のどちらを用いても孤立二重結合をもつ化合物の二重結合部分に、 S_3 が付加したトリチオラン誘導体を良好な収率で与える。他方共役ジエン化合物は 1,2-ジチアン誘導体を生ずる。1,3,5-ヘプタトリエンなどの共役トリエンは S_3 が共役付加したトリチオランを与えた(表 3)。この硫黄化反応では BTTP または BPTC のどちらを用いても得られる生成物は常に同一であり、収率もほぼ同じである。また、この反応はラジカル捕獲剤例えば 1,3-ジニトロベンゼン等を共存させてもその影響を受けない。さらに、この反応に用いる溶媒として DMSO のような極性の高い溶媒は反応を速くすることが確かめられた。これらの事実から、BTTP や BPTC から発生する活性硫黄種は双極性の硫黄活性性種の平衡混合物として反応に関与していると考えられる(式 1)。このように、

Table 3 Sulfuration of olefins.

Olefin	Reagent	Product	Yield/%
	BTTP		89
	BPTC		91
	BTTP		91
	BPTC		98
	BTTP		61
	BPTC		40
	BTTP		26
	BPTC		26
	BTTP		78
	BPTC		83
	BTTP		50
	BPTC		57
	BTTP		58
	BPTC		55
	BTTP		49
	BPTC		54

BTTP および BPTC は再生可能な硫黄化試剤として利用されることが示された。ところで、トリチオロベンゾペンタチエピン 6 もベンゾピストリチオール 7 に変換される際、活性な硫黄を放出できると考えられるので、オレフィンによる活性硫黄種の捕捉を検討した(スキーム 3)²⁹⁾。DMSO 中の加熱によりノルボルネンに S_3 が付加したノルボルナントリチオランが 85% の収率で得られた。

Scheme 3

先に述べた BPTC および BTTP などの反応とはほぼ同様の結果が得られたことから、この化合物 6 も硫黄化試剤として利用できることが示唆され、今後の発展が期待される。いずれにしても、このような環状ポリスルフィドが種々のオレフィンに対して有効な硫黄化試剤として利用できることは環状ポリスルフィドの新しい反応として有用であり興味もたれる。

3.2. 環状ポリスルフィドを用いる含硫黄複素環化合物の合成 環状ポリスルフィドの硫黄-硫黄結合の開裂し易さは環状ポリスルフィドの化学的性質を考察する上できわめて重要な意味を持つ。例えば、前節 3.1. の硫黄化反応における硫黄放出後の反応残基もまた興味ある活性反応種と考えられる。このような考えに基づき著者らは環状ポリスルフィドを硫黄複素環化合物の合成に積極的に利用することを検討した。ベンゼン環を含む硫黄活性種を発生し得る BPT の反応を酸性および塩基性条件下で検討した。

3.2.1. 塩基性条件下の BPT の反応 塩基性条件下 BPT を種々の活性メチレン化合物、例えばマロノニトリルやシアノ酢酸エチル等に反応させるとベンゾジチン 9a-b が得られる (図 8)³⁰⁾。この反応は、活性メチレ

Fig. 8

ン化合物のジクロロメタン溶液にトリエチルアミンを加えてカルバニオンを発生させ、ついで BPT を反応させるという方法で行っている。従って、BPT のベンゼン環に隣接する硫黄原子をカルバニオンが求核的に攻撃し、他方のベンゼン環隣接硫黄がチオラートとしてシアノ基に求核付加して 9a が得られると考えられる。この反応では、BPT が 1,4-dipole synthon A として作用している。2-クロロアセト酢酸エチルにトリエチルアミンの存在下、BPT を反応させるとベンゾジチオール 10 を生ずる (図 8)。活性メチレン炭素上に脱離しやすいハロゲン原子を有しているのでチオラートアニオンの求核攻撃を受け易く、さらに、この炭素にアシル基とカルボエト

キシ基が置換しているため立体的にこの生成物の生成を有利にしていると考えられる。この場合も BPT は 1,4-dipole synthon A として作用している。さらに興味深い結果が α -クロロプロピオン酸エチルとの反応で得られた (図 9)。即ち、塩基としてナトリウムエトキシドを用

Fig. 9

いるとベンゾトリチン 11 が 74% の収率で生成した。ベンゾトリチンの生成は、活性メチレン炭素上にメチル基とカルボエトキシ基が置換したことにより、立体的にトリチン 11 が生成しやすくなったものと考えられる。6 員環でしかも環内に 3 個の硫黄を含む複素環化合物が得られたことは BPT の化学を展開する上で注目すべきことと考えられる。BPT はこの反応では図 9 に示す 1,5-dipole synthon B として作用している。

BPT はトリエチルアミンの存在下、比較的反応性の高いオレフィン類と反応して硫黄を 2 個含む 6 員環複素環化合物ベンゾジチン 12 と 13 およびベンゾジチン 14 を生成する (図 10)³¹⁾。トリエチルアミンが存在しないときは全く反応しないので、開始反応は塩基による

Fig. 10

BPT の硫黄-硫黄結合の開裂反応と考えられる。この反応でも BPT は 1,4-dipole synthon **A** として作用している。

以上述べてきたように BPT は塩基性条件下, 1,4-および 1,5-dipole synthon という二つの反応性を示すことが明らかとなった。

3.2.2. 酸性条件下の BPT の反応 硫黄-硫黄結合の塩基性条件下での容易な開裂は, 上述の例を含め合成化学に利用されている³²⁾。一方, 硫黄-硫黄結合の酸性条件下での性質は塩基性条件下のそれに比較しそれほど明らかにされていない。著者らは, 環状ポリスルフィドのさらなる合成化学的有用性を検討するため, BPT の酸性条件下の反応をいくつか検討した。BPT は, ルイス酸として塩化アルミニウムの存在下トルエンやキシレンなど比較的反応性の高い芳香族化合物と反応し, 非対称チアントレン **15** を与える (図 11)³³⁾。対称チアントレン類の合成はこれまで多数報告されているが³⁴⁾, 非対称チアントレンについての報告は殆どないので³⁵⁾, 本反応は興味ある一方法となるものと考えられる。この反応では, 塩化アルミニウムがまず BPT に作用し硫黄を含む活性種を発生しているものと考えられ, この場合 BPT は 1,4-dication synthon **C** として作用している。

三フッ化ホウ素存在下, BPT とオレフィンとを反応させたところ, 非対称ベンゾトリチエパン **16** がほぼ満足すべき収率 (39-81%) で得られた (図 12)³⁶⁾。非対称トリチエパンが一段階で得られる合成例はこれまで報告されたことがない。BPT を出発物質として非対称トリチエパンが簡便に合成できることは, 今後このようなトリチエパンの化学を研究する上で極めて有用である。ところ

Fig. 12

で, オレフィンとして 2,3-ジメチルブテンを用いると化合物 **16** は得られずベンゾジチアン **17** が得られた。以上の結果から, この反応は図 13 に示すようにエプスルホニウム中間体を経て進行し³⁷⁾, オレフィンの置換基の

Fig. 13

Fig. 11

立体的かさ高さがトリチエパン 16 またはジチアン 17 への環化を制御しているものと考えられる。エピスルホニウム中間体におけるチオラートの求核付加はトランス付加と考えられている³⁸⁾。

3.3. 二つのポリスルフィド環をもつ環状ポリスルフィド化合物の反応 興味深いことに、水素化ホウ素ナトリウム(当量)は化合物 4a のペンタチエピン環よりトリチオール環を優先的に還元し、引き続きアルキル化によりそれぞれ対応するベンゾペンタチエピン誘導体 18 および 19 を与えた(図 14)¹⁷⁾。過剰量の水素化ホウ素ナ

Fig. 14

リウムの使用はペンタチエピン環とトリチオール環の両方を還元した。同様の反応は 4a のメトキシ基をメチル基にかえた化合物 6a や 7a についても行われたが、4a とは異なりそのような選択性は観察されなかった(図 15)²⁰⁾。この差異が、置換基メトキシ基とメチル基のどのような効果によるものか明らかではない。しかし、メチル基がベンゼン環に直接置換した 6a と 7a の間には図 15 に示すような相互の関係がみられた。即ち、7a に

Fig. 15

単体硫黄-液体アンモニアを作用させると 6a を生じ、一方 6a は水素化ホウ素ナトリウムにより 7a を生じる。ところで、4a からはいまのところ 7a に相当する化合物を得ていない。このような差異に対する置換基効果についてはさらなる検討が必要と考えられる。

4. おわりに

著者らの最近の環状ポリスルフィドの合成法の開発およびその反応性に基づく有機合成化学への利用について述べてきたが、環状ポリスルフィドについての研究はまだ不十分で今後さらに検討されなければならない分野である。特に、BPT をはじめとする長鎖硫黄結合を有する環状ポリスルフィドの化学はまだ未知の部分が多く、より詳細な研究が必要である。今後の発展を期待したい。

本論文は当研究室の学部生および修士諸君(文献欄に氏名を記載)の一連の研究に対する絶大な協力と献身的努力の成果を述べたものです。ここに深甚なる謝意を表します。

(平成2年6月21日受理)

文 献

- 1) 大饗 茂著, “有機硫黄化学”, 化学同人(1982)
- 2) Y. Kishi, T. Fukayama, S. Nakatsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6490 (1973); K. Steliou, Y. Gareau, D.N. Harpp, *ibid.*, **106**, 799 (1984); K. Steliou, P. Salama, D. Brodeur, Y. Gareau, *ibid.*, **109**, 926 (1987)
- 3) K. Morita, S. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 573
- 4) R. Rahman, S. Safe, A. Taylor, *J. Chem. Soc. (C)*, **1969**, 1665
- 5) F. Fehér, M. Langer, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 2125
- 6) R. Sato, *Reviews on Heteroatom Chem.*, in press
- 7) F. Fehér, B. Degen, B. Sohgen, *Angew. Chem.*, **80**, 320 (1968); F. Fehér, M. Langer, R. Vorkert, *Z. Naturforsch.*, **27b**, 1006 (1972); F. Fehér, K. Glinka, *ibid.*, **34b**, 1031 (1979)
- 8) G. Morel, E. Marchand, A. Foucard, *Synthesis*, **1980**, 918; I.W.J. Still, G.W. Kutney, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 1939 (1981)
- 9) B. Milligan, B. Saville, L. Swan, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2901; J.A. Elvidge, S.P. Jones, T.L. Peppard, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1982**, 1089
- 10) 中山重蔵, 柏木幹文, 四方田理恵, 星野正松, 日化誌, **1987**, 1424
- 11) B.L. Chenard, T.J. Miller, *J. Org. Chem.*, **49**, 1221 (1984); B.L. Chenard, R.L. Harlow, A.L. Johnson, S.A. Vladuchick, *J. Am. Chem. Soc.*,

- 107, 3871 (1985)
- 12) W. Ando, Y. Kumamoto, N. Tokitoh, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4833 (1987); N. Tokitoh, H. Ishizuka, W. Ando, *Chem. Lett.*, 1988, 657
- 13) R. Sato, N. Saito, M. Saito, *Chem. Lett.*, 1983, 1603; R. Sato, M. Nakayama, Y. Yuzawa, T. Goto, M. Saito, *ibid.*, 1985, 1887
- 14) R. Sato, T. Sato, K. Segawa, Y. Takikawa, S. Takizawa, S. Oae, *Phosphorus and Sulfur*, **7**, 217 (1979)
- 15) R. Sato, S. Saito, H. Chiba, T. Goto, M. Saito, *Chem. Lett.*, 1986, 349
- 16) R. Sato, S. Saito, H. Chiba, T. Goto, M. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1647 (1988)
- 17) R. Sato, T. Kimura, T. Goto, M. Saito, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 6291 (1988)
- 18) F. Fehér, M. Langer, R. Volker, *Z. Naturforsch.*, **27b**, 1006 (1972); K. Rasheed, J.D. Warkentin, *J. Org. Chem.*, **45**, 4806 (1980)
- 19) P. Congolli, F.F. Maiolo, L. Testaferri, M. Tingoli, M. Tiecco, *J. Org. Chem.*, **44**, 2642 (1979); T. Nabeshima, S. Iwata, N. Furukawa, K. Morishashi, O. Kikuchi, *Chem. Lett.*, 1988, 1325
- 20) R. Sato, T. Kimura, T. Goto, M. Saito, C. Kabuto, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 3453 (1989)
- 21) J.P. Weidner, S.S. Block, *J. Med. Chem.*, **7**, 671 (1964)
- 22) R. Sato, Y. Akutsu, T. Goto, M. Saito, *Chem. Lett.*, 1987, 2161
- 23) W. Spring, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **7**, 1158 (1874)
- 24) R. Otto, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **15**, 127 (1882)
- 25) F. Kurzer, J.R. Powell, *J. Chem. Soc.*, 1952, 3728; R. Sato, T. Goto, Y. Takikawa, S. Takizawa, *Synthesis*, 1980, 615
- 26) R. Sato, T. Etchu, Y. Takikawa, S. Takizawa, M. Saito, *Synthesis*, 1981, 44
- 27) P.D. Bartlett, T. Ghosh, *J. Org. Chem.*, **52**, 4937 (1987); T. Ghosh, P.D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7499 (1988)
- 28) R. Sato, S. Satoh, M. Saito, *Chem. Lett.*, 1990, 139
- 29) 佐藤 潤, 木村 毅, 後藤武彦, 斉藤 実, 日本化学会第 58 春季年会 講演予稿集 II, p.1562
- 30) R. Sato, Y. Kanazawa, Y. Akutsu, M. Saito, *Heterocycles*, **29**, 2097 (1989)
- 31) R. Sato, K. Chino, M. Saito, *Sulfur Lett.*, **10**, 233 (1990)
- 32) F.A. Davis, A.J. Friedman, E.W. Kluger, E.B. Skibo, E.R. Fretz, A.P. Milica, W.C. LeMasters, *J. Org. Chem.*, **42**, 967 (1977)
- 33) R. Sato, A. Onodera, T. Goto, M. Saito, *Heterocycles*, **27**, 2563 (1988)
- 34) P.C. Montevicchi, A. Tundo, *J. Org. Chem.*, **46**, 4998 (1981); J. Nakayama, H. Fukushima, R. Hashimoto, M. Hoshino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 612
- 35) R.G. Sutherland, A. Piorko, U.S. Gill, C.C. Lee, *J. Heterocycl. Chem.*, **19**, 801 (1982); J.J. Ford, M.R. Willcott III, K. Smith, *ibid.*, **19**, 1441 (1982); A.B. Pierini, M.T. Baumgartner, R.A. Rossi, *J. Org. Chem.*, **52**, 1089 (1987)
- 36) R. Sato, A. Onodera, T. Goto, M. Saito, *Chem. Lett.*, 1989, 2111
- 37) M.C. Casserio, C.L. Fisher, J.K. Kim, *J. Org. Chem.*, **50**, 4390 (1985)
- 38) 佐藤 潤, 佐藤新一, 斉藤 実, 日本化学会第 60 春季年会 講演予稿集 II, p.1722

本誌広告料金

表紙 2	1 頁	80,000 円	後付 1 頁	50,000 円
表紙 3	1 頁	60,000 円	〃 1/2 頁	30,000 円
表紙 4	1 頁 (2 色)	100,000 円	綴込 (1 枚)	100,000 円現物持込
英文目次下 1/2 頁		35,000 円		(62. I. 改訂実施)

詳細は下記一手取り扱い社へご照会下さい。

(株) 共栄通信社

本社 〒104 東京都中央区銀座 8-2-1 (新田ビル) Tel. 03-572-3381 (代)
 大阪支社 〒530 大阪市北区西天満 3-6-8 (笹屋ビル) Tel. 06-362-6515 (代)