オキシム誘導体を用いる合成 反応の新展開

北村 充
奈良坂紘一*

Recent Advance on the Development of Synthetic Reactions by Using Oximes

Mitsuru Kitamura and Koichi Narasaka*

The recent advance is reviewed on the development of synthetic reactions by using oximes and their derivatives.

Key words: amino-Heck reaction, Beckmann rearrangement, Neber reaction, oxime, palladium, radical reaction, substitution reaction

はじめに

オキシムは対応するカルボニル化合物とヒドロキシラアミンから容易に合成することができ、一般に加水分解され難く、結晶性もよく取り扱いやすい。オキシムと同様、炭素-窒素二重結合を持つイミンを合成する際には生成する水を除去する必要があるが、オキシム合成にはその必要がない。オキシムはケトンやアルデヒドの窒素誘導体の1つであるが、イミンと比較すると、より変化に富んだ形式の反応を起こし、これはオキシムが有するヒドロキシ基に起因する。オキシムの反応には Beckmann 転位、Beckmann 開裂や Neber 反応がよく知られており、これらはアミノ化合物の合成に古くから用いられている¹⁾。さらに、オキシム類からは、数多くの反応中間体、例えば *N*-アルキル ニトリリウムイオン、1,3-双極子、アジリンなどを発生させることができる。非対称ケトンのオキシムには *E*, *Z* 2つの立体異性体が存在するが、しばしばその立体化学が反応に影響する。本論文ではオキシムを用いる合成反応の最近の進展について、反応形式に分類して紹介する。

1. 転位反応

1.1 Beckmann 転位

オキシムや *O*-置換オキシムをアミドやラクタムへ変換する反応は Beckmann 転位として有機合成に頻繁に用いられている²⁾ (スキーム 1)。一般に過剰の硫酸、塩

酸やポリリン酸などのプロトン酸やルイス酸を用いて反応を行うが、最近では遷移金属触媒を用いた反応³⁾など、様々な穏やかな反応条件が開発されている⁴⁾。反応媒体として超臨界水や⁵⁾イオン性液体⁶⁾を用いた反応も試みられている。さらに、マイクロエープ⁷⁾や光照射による反応⁸⁾、また、固体中での反応⁹⁾などが報告されている。

Scheme 1 Beckmann rearrangement.

工業的には、6-ナイロンの原料である ϵ -カプロラクタム合成に Beckmann 反応が利用されている。これまでは大過剰の硫酸を用いて合成が行われていたが、最近ゼオライト触媒を用いる気相中でのシクロヘキサノンオキシムからの ϵ -カプロラクタム合成法が企業化された¹⁰⁾。

1.2 Neber 転位

O-スルホニルオキシムを塩基で処理すると Neber 転位を起こし、 α -アミノケトンを与える。この反応は 1926 年に発見されて以来¹¹⁾ α -アミノケトンの合成法として利用され(スキーム 2)¹²⁾、*O*-トシルオキシムとナトリウムエトキシドやピリジンとの組み合わせが最も一般的に用いられている。Neber 転位の中間体である 2*H*-アジリンは単離可能である¹³⁾。

最近、キラルなアルカロイドや¹⁴⁾、ポリマーに担持されたキラルアミン¹⁵⁾や光学活性相間移動触媒¹⁶⁾を塩基として用いる不斉 Neber 反応が報告されている。不斉収率は必ずしも高くないが、この不斉反応によって反応機構に関して、興味ある知見が得られている。Neber 転

* 東京大学大学院理学系研究科化学専攻

()

* Department of Chemistry, Graduate School of Science, The University of Tokyo ()

Scheme 2 Conversion of *O*-sulfonyloximes into α -amino ketones.

位は通常ナイトレンを経由するとされてきたが、不斉反応が進行することから、 α -アニオンによるオキシム窒素原子上での協奏的置換反応も提唱されている(スキーム3)。例えば丸岡らは、ベンジルフェニルケトン *O*-*p*-トリルスルホニルオキシムの両異性体に、光学活性な第四級アンモニウム塩を相関移動触媒として作用させ、不斉 Neber 転位を試みている¹⁶⁾。その結果、*Z* 体のオキシムからは不斉誘起が起こるものの、*E* 体のオキシムからはラセミ体の α -アミノケトンが生じることを報告している(スキーム4)。このことは主として、*Z* 体からは α -アニオン経路で、*E* 体からはナイトレン経路で転位が進行していることを示唆している。

Scheme 3 Mechanistic pathway of Neber rearrangement.

conditions: 1) *p*-TsCl (1.2 equiv), 相関移動触媒 (5 mol%), MeOH (10 equiv), toluene-50% KOH aq. 2) BzCl, pyridine, CH₂Cl₂, 3) 6 M HCl

Scheme 4 Neber rearrangement by using chiral phase transfer catalyst.

2. 求核剤との反応

2.1 オキシム炭素原子上への求核攻撃

オキシムや *O*-アルキルオキシムの第一級アミンへの還元は、ヒドリド還元剤と無機塩との様々な組み合わせ

が報告されているが¹⁷⁾, Pd-C/H₂¹⁸⁾, Pd-C/ヒドロシラン¹⁹⁾の組み合わせでも還元され(式1), また, キラルなアミノアルコールなどの不斉配位子を導入して光学活性アミンの合成も可能である²⁰⁾。

R=Ph, *p*-MeOC₆H₄, *p*-BrC₆H₄

<6 : >94

一方, オキシムを穏やかな条件で半還元するとヒドロキシアミンが得られる。最近, LiAlH₄/NaOMe²¹⁾, NaBH₄/ZrCl₄²²⁾などの還元系が報告されている。*O*-キラルアルキルアルドキシムを還元することによって, 立体選択的にヒドロキシアミンを合成できる(式2)²³⁾。

対応するイミンやイミニウム塩に比べると, オキシムへの付加は起こり難いが, 反応性に富む求核剤を用いると式3²⁴⁾, 4²⁵⁾に示すように付加反応が起こり, 複素環化合物の合成に利用されている。

2.2 オキシム窒素原子上への求核攻撃

オキシム類の窒素原子上での分子内求核置換によって, 種々の含窒素複素環式化合物が合成されている。これまで, ヘテロ元素求核部位として, ヒドロキシ基, アルキルチオ基, ピリジル基をヘテロ元素求核部位とするイソオキサゾール²⁶⁾, イソチオオキサゾール²⁷⁾, やピラゾール²⁸⁾などの合成が知られていたが(式5)²⁹⁾, その機構については詳細に調べられていなかった。

我々は, 過レンニウム酸を用いる触媒的 Beckmann 転位の研究の途上, 次のような興味深い知見を得た。すなわち, フェネチルケトンオキシム1にニトロメタン中,

$n\text{-Bu}_4\text{NReO}_4$ とトリフルオロメタンスルホン酸を作用させとて、予想された Beckmann 生成物 2 のほかに、キノリン 3 がわずかに得られた(式 6)。ジクロロエタンのような非極性溶媒中では Beckmann 転位はおこらず、キノリンのみが生成する(式 7)³⁰⁾。なお、式 7 の反応でクロラニルは環化により生成するジヒドロキノリンの酸化のために加えられている。実験および計算による検討の結果、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 的な求核置換反応によりこの環化が進行していることを明らかにした。一般に sp^2 原子上では $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応は起こらないといわれているが、オキシムの sp^2 窒素原子上では Beckmann 転位と同様、二分子的求核置換反応も起こることを示している³¹⁾。

アリール基だけでなく、活性メチン部位も求核種として作用する。例えば、*anti*-*O*-スルホニルオキシムに DBU を作用させると、5-, 6 員環のイミンが収率よく得られる(スキーム 5)³²⁾。この環化反応は *anti* 体からは進行するものの *syn* 体からは全く進行しない。これは、環化条件で *O*-スルホニルオキシムの異性化が起こらないため、背面攻撃による $\text{S}_{\text{N}}2$ 型反応が可能な *anti* 体からのみ環化が進行したことを示しており、オキシム窒素原子上での置換反応が $\text{S}_{\text{N}}2$ 型反応であることを示唆するものである。

図 1 に、*O*-プロトン化されたフェネチルケトンオキシムの $\text{S}_{\text{N}}2$ 型反応と Beckmann 転位の遷移状態と活性化エネルギーを示した^{30d)}。両者の活性化エネルギーにはほとんど差がないことがわかる。また、酸素原子がプロトン化されたアセトンオキシムの LUMO は窒素-酸素 σ^* 軌道 (-1.36 eV) であり、オキシムの π^* 結合 (-1.22 eV) ではない。従って、*O*-プ

Scheme 5 $\text{S}_{\text{N}}2$ -type substitution with malonate.

ロトン化されたオキシムに対して求核種は、 $\text{C}=\text{N}$ 二重結合に付加するよりも、脱離基の背面から攻撃しやすいことを意味している。実際、オキシム類への付加に比べて、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 型反応や Beckmann 転位が進行しやすいことが理解できる。

上述のキノリン合成反応では高価なレニウム試薬を使い、強酸性条件下加熱還流が必要であるため、より汎用性の高い試薬を用いて穏やかな条件で反応を行わせることが望まれる。この反応を円滑に進行させるためには、オキシム窒素原子上に適切な脱離能を有する置換基を導入すること、および、反応条件でオキシムの異性化が進行することが必要条件である。オキシムは酸性条件下で容易に *syn-anti* 異性化するが、*O*-アルキルオキシムや *O*-アシルオキシムの *O*-置換体は異性化し難い。検討の結果、酸性条件で求核剤が存在すると異性化が起こることがわかった。この知見をもとに、フェネチルケトンオキシムにトリフルオロ酢酸無水物を作用させたところ、室温で容易に環化し、予想通り、*anti* 体、*syn* 体いずれからも進行することがわかった(スキーム 6)³³⁾。

また、求核部位をアルケニル基にすると、上記条件では環化生成物は得られないが、*O*-メトキシアセチルオキシムにメトキシ酢酸を加えると、予期した環化が進行し 5 員環イミンが合成できる(式 8)³³⁾。

以上のように、オキシム窒素原子上への求核種の攻撃によって、分子内環化が進行することが明らかになった。2.1 で述べたように、一般に $\text{C}=\text{N}$ 結合への有機金属試薬などの求核剤の攻撃は炭素側で起こるが、オキシムヒドロキシ基を適切な脱離基に変換することによって、 sp^2 窒素原子上への求核攻撃を分子間でも行わせる

Fig. 1 Representative stationary points in the reaction of (*E*)-4-(4-hydroxyphenyl) butan-2-one oxime (MP 2/6-31 G*).

Scheme 6 Transformation of β -arylketone oxime to quinoline.

ことができる。この手法は Grignard 試薬などの求電子的アミノ化に利用されており、生じる *N*-アルキルイミンを加水分解すると第一級アミンが合成できる (スキーム 7)³⁴⁾。

Scheme 7 Electrophilic amination of organometals with oxime.

一般に、アミノ化合物は、ニトロ化合物やニトリルなどの還元や、Gabriel 反応のように炭素求電子試薬に窒素求核試薬を作用させる求核的アミノ化法によって合成される。これに対して、窒素求電子試薬と炭素求核試薬との組み合わせでもアミノ化合物が合成でき、クロロアミンやヒドロキシルアミン誘導体などを求電子試薬として、カルボアニオン種と反応させる求電子的アミノ化法が知られている³⁴⁾。この方法は窒素求電子剤がなく、一般性に欠けるため、前の 2 つの方法に比べて実用例は少なかった。

最近、有機金属種の求電子的アミノ化剤として、*O*-スルホニルオキシムが注目されている (図 2)。アセトン *O*-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニルオキシム (4)³⁵⁾ とアリール Grignard 試薬やアリール亜鉛試薬によるアニリン類の合成が報告されており、THF 中、臭化アリールとマグネシウムとの混合物を加熱還流させる

Fig. 2 Oxime derivatives for the amination of organometals.

Barbier 反応条件でもアニリン類が 40–56% の収率で得られる³⁶⁾。また、Beckmann 転位や Neber 反応を抑制するために電子求引基を導入したベンゾフェノン *O*-スルホニルオキシム 5、³⁷⁾ やイミダゾリジノン *O*-トシルオキシム³⁸⁾ はアニリン類や、アルキルアミンいずれの合成にも適用できる。

ベンゾフェノンオキシム 6 と Grignard 試薬との反応は、トルエン中、室温 30 分で完結し、得られるイミンを酸加水分解すると高収率で対応する第一級アミンが得られる (スキーム 8)。Hoffmann らは光学活性 Grignard 試薬 8 とオキシム 6 との反応を行い、アミノ化が立体保持で進行することを報告している (スキーム 9)。この結果は、オキシム 6 を用いるアミノ化はラセミ化を伴うと予想される電子移動機構で進行しているのではなく、先述したような S_N2 型の置換反応であることを示唆している。

Scheme 8 Electrophilic amination of grignard reagent with oxime 6.

Scheme 9 Electrophilic amination of optically active Grignard reagent.

イミダゾリジノンオキシム 7 の反応性は高く、アルキル Grignard 試薬との反応は -78°C で進行する。 (スキーム 10)。得られるイミン 9 は加水分解することで第

Scheme 10 Preparation of amines by electrophilic amination using imidazolidinone oxime 7.

一級アミン 10 が、水素化アルミニウムリチウムで還元することにより第二級メチルアミン 11 へ誘導できる。

また、イミダゾリジノンオキシム *O*-メトキシアセチルオキシム 12 は、Lewis 酸存在下で、芳香族化合物の直接アミノ化剤として作用する(式 9)³⁹⁾。Lewis 酸としては四塩化スズが効果的で、キレーション効果によって脱離基を活性化しているものと考えられる(図 3)。

Fig. 3

3. 遷移金属錯体への酸化的付加に基づく反応

オキシムや *O*-置換オキシムは遷移金属の配位子として利用されているが⁴⁰⁾、オキシム誘導体が遷移金属錯体に酸化的付加する例が報告されている(スキーム 11)^{41,42)}。例えば Pombeiro らは 2-プロパノンオキシムのレニウム(Ⅰ)錯体への酸化的付加生成物の X 線構造解析を行っており、その構造がアルキリデンアミノ(アザビニリデン、アルキリデンアミド)レニウム(Ⅲ)錯体であることを報告している。その $\text{C}=\text{N}-\text{Re}$ のなす角度はほぼ直線で、別法で調製された $\text{C}=\text{N}-\text{M}$ 種(M : 金属)のそれも一般に 180° に近い⁴³⁾。

我々は、オキシムが $\text{Pd}(0)$ 錯体に酸化的付加することを見出し、この知見をもとに不飽和 *O*-ペンタフルオロ

Scheme 11 Oxidative addition of N-O bond of oxime derivatives to transition metals.

ベンゾイルオキシムの分子内 Heck 型反応(アミノ-Heck 反応)を開発した^{44,45)}。この反応は *O*-アシルオキシムの $\text{Pd}(0)$ への酸化的付加、アルケンへのアミノメタル化、引き続く β 水素脱離により進行している(スキーム 12)。

アミノ-Heck 反応ではオキシムは *E*, *Z* いずれも同様な反応性を示す。

この結果は、先に述べた中間体のアルキリデンアミノメタル種の直線構造によるものと考えられる。アミノ-Heck 反応により、ピロール、ピリジン⁴⁶⁾、イソキノリン⁴⁶⁾、スピロイミン⁴⁷⁾、アザアズレン⁴⁸⁾の合成を触媒的に行うことができる(式 10-13)。

最近植村らは、シクロブタノン *O*-ベンゾイルオキシムのパラジウム(0)触媒への酸化的付加を利用し、アルキリデンアミノパラジウム(Ⅱ)中間体のシクロブタン環

Scheme 12 Palladium(0)-catalyzed amino-Heck reaction.

の解裂によってニトリルが合成できることを報告している(スキーム 13)⁴⁹⁾。

Scheme 13 Nitrile formation from cyclobutanone oxime.

4. ラジカル反応

4.1 ラジカル受容体としての反応

O-置換オキシムが良いラジカル受容体となることがよく知られている。これは、ラジカル種がオキシムに付加して生じるアミニルラジカルが、隣接する酸素原子によって安定化されるためである⁵⁰⁾。オキシムをラジカル受容体とする最初のラジカル環化反応は、分子内ケチルラジカルのO-置換オキシムへの付加であり、Coreyにより1983年に報告された⁵¹⁾。以後、イミノ基へのラジカル付加を鍵とする、数多くの天然物合成が行われている⁵²⁾。分子内反応に加えて、最近では分子間反応も広く検討されている⁵³⁾。内藤らによりカンファースルタムが導入されたオキシムへのジアステレオ選択的なアルキルラジカル付加による、光学活性アミノ酸誘導体の合成が報告されている(スキーム 14)⁵⁴⁾。また、Kimらは、スルホニルオキシムを用いるアルキルラジカルのアシル化も報告している(スキーム 15)⁵⁵⁾。

以上のように、一般にオキシムへのラジカルはオキシム炭素原子に付加する。しかし、例は少ないが、オキシム窒素原子上へのラジカル付加の例も報告されている。例えば、分子内アレン部位を持つO-ベンゾイルオキシムのアレン部位へトリルラジカルが付加し、生じたアリ

Scheme 14 Diastereoselective radical addition to α -alkoxyiminoamide.

Scheme 15 Acylation of alkyl radical with sulfonyl oxime.

ルラジカルがオキシム窒素原子へ分子内付加することが知られている(スキーム 16)⁵⁶⁾。4員環形成が困難なことから、安定な第三級ベンジルラジカルが生じることが、この形式の反応が起こる原因と考えられる。また、シクロヘキサジエニル鉄カルボニル錯体部を有するペンタフルオロベンゾイルオキシムは、空气中加熱するとラジカル環化し、*trans*-ジヒドロインドールを与える(スキーム 17)⁵⁷⁾。本反応はペンタフルオロベンゾイルラジカルをラジカル連鎖剤とするラジカル連鎖反応である。

Scheme 16 Cyclization of allenyl ketone oximes.

Scheme 17 Cyclization of cyclohexadienyl ketone oxime $\text{Fe}(\text{CO})_3$ complex.

4.2 ラジカル供与体としての反応(イミニルラジカル種および等価体としての反応)

オキシムはラジカル受容体としてだけでなく、 sp^2 窒素ラジカル種の前駆体としても利用されている。古くはForresterらによりO-ヒドロキシカルボニルメチルオキシムの酸化によるアルキリデンアミニルラジカル生成の報告がある⁵⁸⁾。Zardらは、精力的にオキシム類からアルキリデンアミニルラジカル(イミニルラジカル)の生成や、その内部オレフィンへの付加反応を検討して

いる⁵⁹⁾。sp³窒素ラジカルは水素引き抜きを起こしやすいのに対し、アルキリデンアミニルラジカルの5-*exo*環化は速く、含窒素環状化合物を合成する上で、有用な活性種の1つである⁶⁰⁾。すなわち、 γ,δ -不飽和ケトンオキシムはアルキリデンアミニルラジカルを経由して5員環イミンへと変換でき、このラジカル環化はオキシムの*syn-anti*の立体化学に影響されない(スキーム 18)。

Scheme 18 Generation and cyclization of iminyl radical species.

ラジカルアルキリデンアミニルラジカルを生成させる手法として、*O*-ベンゾイルオキシムに *n*-Bu₃SnH/AIBN を作用させる手法や⁶¹⁾、*O*-メチルチオチカルボニルオキシムに可視光を照射するラジカル連鎖の手法が知られている(スキーム 19)⁶²⁾。

Scheme 19 Radical cyclization of *O*-methylthiothiocarbonyloxime.

さて、*O*-スルフィニルイミンから *N*-スルホニルイミンへの変換は Hudson 反応として知られているが⁶³⁾、その中間体として生じるアルキリデンアミニルラジカル利用する環化手法も開発されている。すなわち、 γ,δ -不飽和ケトンオキシムを *O*-スルフィニル化すると、*N*-スルホニル化に比べて分子内ラジカル付加による環化が速いため、環状イミンが収率よく得られる(スキーム 20)⁶⁴⁾。本手法は比較的低温でイミニルラジカル種を生成することのできる手法である。

γ,δ -不飽和オキシムのラジカル環化のもう1つの手法として、*O*-アシルまたは *O*-アリールケトンオキシムの一電子還元による活性化が知られている(スキーム 21)。オキシムへの一電子移動により生じたラジカルアニオンは、カルボキシラートまたはフェノラートアニオンの脱離を伴い、アルキリデンアミニルラジカルが分子内オレフィン部へ付加する。環化により生じたアルキルラジカルは種々のラジカル捕捉剤(*n*-Bu₃SnH, 1,4-シク

Scheme 20 Cyclization of iminyl radicals via Hudson intermediate.

ロヘキサジエン, PhSSPh, PhSeSePh, CCl₄, TEMPO, アリルスルホン)により捕捉され、対応する5員環イミンを与える(式 14–18)。ラジカル型反応全般に言えることであるが、アルドキシムはこれらラジカル環化条件では Beckmann 開裂するため、ラジカル環化には用いることができない。また、アリル位水素の引き抜きが起るため δ,ϵ -不飽和ケトンからの6員環構築は難しい。

Scheme 21 Radical cyclization of alkenyl ketone oximes by electron transfer.

Scheme 22 Synthesis of 8-quinolinol.

オキシムのアニオンラジカルを経由する反応として、*m*-ヒドロキシフェネチルケトン *O*-2,4-ジニトロフェニルオキシムに過剰の NaH を作用させる 8-キノリノールの合成法が見出されている (スキーム 22)⁷⁰⁾。この場合はフェノキシドと NaH の複合体から *O*-2,4-ジニトロフェニル基に分子内一電子移動が起こり、それからラジカル環化しているものと考えられる。なお、この反応で、酸化処理および還元処理をすると、それぞれ 8-キノリノール、テトラヒドロ-8-キノリノールが選択的に得られる。

5. その他の反応

5.1 1,3-双極子の生成

アルドキシムを形式的脱水素すると、ニトリルオキシドが生成する。ニトリルオキシドとアルケンとの 1,3-双極子環化は、イソオキサゾール誘導体の位置および立体選択的な合成法として有用である⁷¹⁾。ニトリルオキシドは一般に不安定で単離することはできないので、アルケンの存在下で調製し反応を行う。アルドキシムの酸化的脱水素化はニトリルオキシドの生成法の 1 つである。NaClO⁷²⁾、*N*-ハロゲンスクシンイミド⁷³⁾、chloramine-T⁷⁴⁾などがニトリルオキシド生成に広く用いられている。最近、CAN^{75,76)}や高原子価ヨウ素化合物⁷⁷⁾などを用いる手法も開発されている⁷⁸⁾。アルドキシムだけでなく、2-ヒドロキシイミノ酢酸誘導体もまたニトリルオキシド源として用いることができる⁷⁵⁾。また、超音波⁷⁹⁾、マイクロウェーブ⁸⁰⁾により反応が加速されることも報告されている。この双極子環化では一置換アルケンとの反応は位置選択的に進行し、対応する 5-置換ジヒドロイソオキサゾールが生成するが (式 19)⁷¹⁾、1,2-二置換アルケンとの反応は遅く位置選択性も低い。

5.2 ニトリルへの変換

Beckmann 開裂は 1989 年に初めて見出され、Beckmann 転位同様オキシムの反応として、最も古くから知られた反応である¹⁾。オキシム誘導体 (R(R')C=NOR'') から形式的に R' OR'' が脱離して、対応するニトリル (RCN) が生じる。アルドキシムのオキシム酸素原子上に適切な脱離基に変換したり、アルドキシムに脱水剤を作用させると Beckmann 開裂が進行し、ニトリルを与える。反応剤としては無水酢酸が広く用いられている⁸¹⁾。

マイクロウェーブの照射による手法や⁸²⁾ 酵素による脱水素化も報告されている⁸³⁾。遷移金属触媒による効率的反応も報告されており、MS 4 A と (HO)ReO₃ の存在下、アルドキシムに触媒量の [RuCl₂(*p*-cymene)]₂ を作用させると、対応するニトリルが収率よく得られる。この反応条件はポリ共役のオキシムを異性化することなくニトリルへ変換可能である (式 20)⁸⁴⁾。一般にオキシムは酸性条件において *E/Z* 異性化するため、*E*, *Z* 体いずれも同様に反応する。

2 mol% [RuCl₂(*p*-cymene)]₂, MS 4A MeCN, 80 °C, 10 min: 94%
1 mol% aqueous [(HO)ReO₃], toluene, azeotropic reflux, 1 h: 91%

おわりに

以上、オキシムを用いる最近のアミノ化反応について概説した。オキシム=Beckmann 転位というイメージを持ちがちだが、オキシムは *N*-アルキルイミンやケトンなどのカルボニル化合物に比べ、反応形式が実に多様であることがわかる。オキシムは、分極した不飽和結合部を有し、また、酸素、窒素、炭素と、異なる元素が連なっており、今後、さらに新しい反応が引き出され、複素環化合物やアミノ化合物の合成にますます広く利用されることが考えられる。

(2003 年 7 月 28 日受理)

文 献

- 1) G. M. Robertson, In *Comprehensive Organic Functional Group Transformation*, A. R. Katritzky, O. Meth-Cohn, C. W. Rees, eds., Elsevier, Oxford (1995); Vol. 3, p 425; *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, S. Patai, eds., Interscience, New York (1970); E. Åbele, E. Lukevics, *Org. Prep. Proced. Int.*, 32, 207 (2000); J. P. Adams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2000, 125
- 2) R. E. Gawley, *Org. React.*, 35, 1 (1986); L. G. Donaruma, W. Z. Heldt, *ibid.*, 11, 1 (1960); R. T. Conley, S. Ghosh, *Mech. Mol. Migr.*, 4, 197 (1971); A. L. J. Beckwith, in *The Chemistry of Amides*, ed. J. Zabicky, Interscience, New York, 1970, p 131; P. A. S. Smith, in *Molecular Rearrangements*, Part I (ed. P. de Mayo), Interscience, New York, 1962, p 483

- 3) H. Kusama, Y. Yamashita, K. Narasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 373 (1995); M. Arisawa, M. Yamaguchi, *Org. Lett.*, **3**, 311 (2001)
- 4) L. De Luca, G. Giacomelli, A. Porcheddu, *J. Org. Chem.*, **67**, 6272 (2002); M. Boruah, D. Konwar, *ibid.*, **67**, 7138 (2002); S. Chandrasekhar, K. Gopalaiah, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 755 (2003); R. Anilkumar, S. Chandrasekhar, *ibid.*, **41**, 7235 (2000); R. Raja, G. Sankar, J. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8153 (2001)
- 5) O. Sato, Y. Ikushima, T. Yokoyama, *J. Org. Chem.*, **63**, 9100 (1998); Y. Ikushima, K. Hatakeda, O. Sato, T. Yokoyama, M. Arai, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1908 (2000)
- 6) J. J. Peng, Y. Q. Deng, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 403 (2001); R. X. Ren, L. D. Zueva, W. Ou, *ibid.*, **42**, 8441 (2001)
- 7) A. I. Bosch, de P. la Cruz, E. Diez-Barra, A. Loupy, F. Langa, *Synlett*, **1995**, 1259; A. Loupy, S. Regnier, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 6221 (1999)
- 8) J. H. Armin, P. De Mayo, *Tetrahedron Lett.*, **1963**, 1585; A. Padwa, *Chem. Rev.*, **77**, 37 (1977)
- 9) S. Chandrasekhar, K. Gopalaiah, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 8123 (2001)
- 10) H. Ichihashi, M. Kitamura, *Catal. Today*, **73**, 23 (2002); H. Ichihashi, H. Sato, *Appl. Catal. A-Gen.*, **221**, 359 (2001); H. Sato, H. Yoshioka, Y. Izumi, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **149**, 25 (1999); H. Sato, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **39**, 395 (1997)
- 11) P. Neber, A. Freidolsheim, *Liebigs Ann. Chem.*, **449**, 109 (1926)
- 12) C. O'Brien, *Chem. Rev.*, **64**, 81 (1964)
- 13) P. W. Neber, A. Burgard, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **493**, 281 (1932)
- 14) M. M. H. Verstappen, G. J. A. Ariaans, B. Zwanenburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8491 (1996); F. Palacois, A. M. Ochoa de Retana, J. I. Gil, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 5363 (2000)
- 15) F. Palacios, D. Aparicio, A. M. Ochoa de Retana, J. M. de los Santos, J. I. Gil, J. M. Alonso, *J. Org. Chem.*, **67**, 7283 (2002)
- 16) T. Ooi, M. Takahashi, K. Doda, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 7640 (2002)
- 17) H. C. Brown, P. M. Weissman, N. M. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1458 (1966); D. R. Smith, M. Maienthal, J. Tipton, *J. Org. Chem.*, **17**, 294 (1952); S. Kano, E. Tanaka, E. Sugino, S. Hibino, *Synthesis*, **1980**, 695; C. Hoffman, R. S. Tanke, M. J. Miller, *J. Org. Chem.*, **54**, 3750 (1989); J. Ipaktschi, *Chem. Ber.*, **117**, 856 (1984); S. Itsuno, Y. Sakurai, K. Ito, *Synthesis*, **1988**, 995
- 18) M. Shimizu, K. Tsukamoto, T. Fujiwara, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 5193 (1997)
- 19) S. Chandrasekhar, M. V. Reddy, L. Chandraiah, *Synlett*, **2000**, 1351
- 20) S. Itsuno, Y. Sakurai, K. Ito, A. Hirao, S. Nakahama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 395 (1987); S. Itsuno, M. Nakano, K. Miyazaki, H. Masuda, K. Ito, A. Hirao, S. Nakahama, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1985**, 2039; Y. Sakito, Y. Yoneyoshi, G. Suzukamo, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 223 (1988); A. S. Demir, *Pure Appl. Chem.*, **69**, 105 (1997); M. Masui, T. Shioiri, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 5195 (1998)
- 21) A. Boiron, P. Zillig, D. Feber, B. Giese, *J. Org. Chem.*, **63**, 5877 (1998)
- 22) D. R. Williams, J. W. Benbow, T. R. Sattleberg, D. C. Ihle, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 8597 (2001)
- 23) C. J. Moody, P. T. Gallagher, A. P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, *J. Org. Chem.*, **64**, 4419 (1999); N. Yamazaki, M. Atobe, C. Kibayashi, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 5029 (2001); J. A. Marco, M. Carda, J. Murga, R. Portoles, E. Falomir, J. Lex, *ibid.*, **39**, 3237 (1998)
- 24) S. Hanessian, L. D. Cantin, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 787 (2000)
- 25) T. Ullrich, P. Sulek, D. Binder, M. Pyerin, *Tetrahedron*, **56**, 3697 (2000)
- 26) H. Lindemann, H. Thiele, *Liebigs Ann. Chem.*, **449**, 63 (1926); A. H. Blatt, L. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1903 (1936); E. Comanita, I. Popovici, G. Roman, G. Robertson, B. Comanita, *Heterocycles*, **51**, 2139 (1999); G. Poissonnet, *Synth. Commun.*, **27**, 3839 (1997)
- 27) O. Meth-Cohn, B. Tarnowski, *Synthesis*, **1978**, 58; S. Jones, P. D. Kennewell, R. Westwood, P. G. Sammes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 497
- 28) M. Hamana, H. Noda, J. Uchida, *Yakugaku Zasshi*, **90**, 991 (1970); Y. Tamura, A. Yamakami, M. Ikeda, *ibid.*, **91**, 1154 (1971)
- 29) 佐藤忠久, 川岸俊雄, 古館信生, 有合化, **49**, 541 (1991)
- 30) (a) H. Kusama, Y. Yamashita, K. Narasaka, *Chem. Lett.*, **1995**, 5; (b) H. Kusama, K. Uchiyama, Y. Yamashita, K. Narasaka, *ibid.*, **1995**, 715; (c) H. Kusama, Y. Yamashita, K. Uchiyama, K. Narasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 965 (1997); (d) S. Mori, K. Uchiyama, Y. Hayashi, K. Narasaka, E. Nakamura, *Chem. Lett.*, **1998**, 111
- 31) sp² 炭素原子上での S_N2(型)反応: T. Okuyama, T. Takino, K. Sato, M. Ochiai, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2275 (1998); T. Okuyama, T. Takino, T. Sueda, M. Ochiai, *ibid.*, **117**, 3360 (1995); M. Duraisamy, H. M. Walborsky, *ibid.*, **106**, 5035 (1984); M. Topolski, M. Duraisamy, J. Rachon, J. Gawronski, K. Gawronska, V. Goedken, H. M. Walborsky, *J. Org. Chem.*, **58**, 546 (1993); H. Yanagisawa, K. Miura, M. Kitamura, K. Narasaka, K. Ando, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 2009 (2003)
- 32) M. Yoshida, K. Uchiyama, K. Narasaka, *Heterocycles*, **52**, 681 (2000); K. Uchiyama, M. Yoshida, Y. Hayashi, K. Narasaka, *Chem. Lett.*, **1998**, 607
- 33) M. Kitamura, M. Yoshida, T. Kikuchi, K. Narasaka, *Synthesis*, **2003**, 2415
- 34) E. Erdik, M. Ay, *Chem. Rev.*, (1989) 89, 1947; C. Greck, J. P. Genet, *Synlett*, **1997**, 741; P. Dembech, G. Seconi, A. Ricci, *Chem. Eur. J.*, **6**, 1281 (2000)
- 35) E. Erdik, M. Ay, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **19**, 663 (1989); E. Erdik, T. Daskapan, *Synth. Commun.*, **29**, 3989 (1999)
- 36) E. Erdik, T. Daskapan, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 6237 (2002)
- 37) H. Tsutsui, Y. Hayashi, K. Narasaka, *Chem. Lett.*, **1997**, 317; H. Tsutsui, T. Ichikawa, K. Narasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 1869 (1999)
- 38) M. Kitamura, S. Chiba, K. Narasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 1063 (2003)
- 39) N. Baldovini, M. Kitamura, K. Narasaka, *Chem. Lett.*, **2003**, 548
- 40) V. Y. Kukushkin, I. V. Ilichev, G. Wagner, J. da Silva, A. J. L. Pombeiro, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 3047; G. Wagner, A. J. L. Pombeiro, N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin, *ibid.*, **1999**, 4083; G. M. Kazankov, V. S. Sergeeva, E. N. Efremenko, L. Alexandrova, S. D. Varfolomeev, A. D. Ryabov, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3117 (2000); D. A. Alonso, C. Najera, M. C. Pacheco, *Org. Lett.*, **2**, 1823 (2000); L. Botella, C. Najera, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 179 (2002); V. M. Hultgren, I. M. Atkinson, R. L. Beddoes, D. Collison, C. D. Garner, M. Helliwell, L. F. Lindoy, P. A. Tasker, *Chem. Commun.*, **2001**, 573; L. Botella, C. Najera, *J. Organomet. Chem.*, **663**, 46 (2002); D. A. Alonso, C. Najera, M. C. Pacheco, *J. Org. Chem.*, **67**, 5588 (2002)
- 41) C. M. P. Ferreira, M. F. C. Guedes da Silva, V. Yu. Kukushkin, J. J. R. Fraústo da Silva, A. J. L. Pombeiro, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 325; A. Tillack, P. Arndt, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 737 (1998); V. Yu. Kukushkin, J. J. R. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.*, **181**, 147 (1999)
- 42) H. Tsutsui, K. Narasaka, *Chem. Lett.*, **1999**, 45
- 43) G. Erker, W. Frömberg, C. Krüger, E. Raabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2400 (1988); J.-S. Huang, S. K.-Y. Leung, K.-K.

- Cheung, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.*, **6**, 2971 (2000)
- 44) H. Tsutsui, M. Kitamura, K. Narasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1451, (2002)
 - 45) M. Kitamura, K. Narasaka, *Chem. Rec.*, **2**, 268 (2001)
 - 46) H. Tsutsui, K. Narasaka, *Chem. Lett.*, 2001, 526
 - 47) M. Kitamura, S. Zaman, K. Narasaka, *Synlett*, 2001, 974; S. Zaman, M. Kitamura, K. Narasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 1055, (2003)
 - 48) M. Kitamura, S. Chiba, O. Saku, K. Narasaka, *Chem. Lett.*, 2002, 606
 - 49) T. Nishimura, S. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12049 (2000)
 - 50) S. E. Booth, P. R. Jenkins, C. J. Swain, J. B. Sweeney, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, 1994, 3499
 - 51) E. J. Corey, S. G. Pyne, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2821 (1983)
 - 52) B. Noya, M. D. Paredes, L. Ozores, R. Alonso, *J. Org. Chem.*, **65**, 5960 (2000); G. E. Keck, T. T. Wager, S. F. McHardy, *ibid.*, **63**, 9164 (1998); G. E. Keck, S. F. McHardy, J. A. Murry, *ibid.*, **64**, 4465 (1999); G. E. Keck, T. T. Wager, J. F. D. Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5176 (1999); J. Marco-Contelles, P. Gallego, M. Rodríguez-Fernández, N. Khair, C. Destabel, M. Bernabé, A. Martínez-Grau, J. L. Chiara, *J. Org. Chem.*, **63**, 7397 (1998); A. Boiron, P. Zillig, D. Faber, B. Giese, *ibid.*, **63**, 5877 (1998); I. Storch de Gracia, H. Dietrich, S. Bobo, J. L. Chiara, *ibid.*, **63**, 5883 (1998)
 - 53) 宮部豪人, 内藤猛章, 有合化, **59**, 33 (2001)
 - 54) H. Miyabe, C. Ushiro, M. Ueda, K. Yamakawa, T. Naito, *J. Org. Chem.*, **65**, 176 (2000); H. Miyabe, C. Konishi, T. Naito, *Org. Lett.*, **2**, 1443 (2000)
 - 55) S. Kim, J. Y. Yoon, I. Y. Lee, *Synlett*, 1997, 475; S. Kim, I. Y. Lee, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 1587 (1998); I. Ryu, H. Kuriyama, S. Minakata, M. Komatsu, J. Y. Yoon, S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 12190 (1999); G. H. Jeon, J. Y. Yoon, S. Kim, S. S. Kim, *Synlett*, 2000, 128; S. Kim, N. Kim, J. Y. Yoon, D. H. Oh, *ibid.*, 2000, 1148; S. Kim, C. J. Lim, S. E. Song, H. Y. Kang, *Chem. Commun.*, 2001, 1410; S. Kim, H. J. Song, T. L. Choi, J. Y. Yoon, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2524 (2001); S. Kim, N. Kim, W. J. Chung, C. H. Cho, *Synlett*, 2001, 937; S. Kim, H. J. Song, *ibid.*, 2002, 2110; S. Kim, R. Kavali, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 7189 (2002)
 - 56) M. Depature, D. Siri, J. Grimaldi, J. Hatem, R. Faure, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 4547 (1999)
 - 57) H. Sakurai, T. Ichikawa, K. Narasaka, *Chem. Lett.*, 2000, 508
 - 58) A. R. Forrester, M. Gill, J. S. Sadd, R. H. Thomson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1979, 612; *idem*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1975, 291
 - 59) A. G. Fallis, I. M. Brinza, *Tetrahedron*, **53**, 17543 (1997); G. K. Friestad, *ibid.*, **57**, 5461 (2001); S. Z. Zard, *Synlett*, 1996, 1148; J. Boivin, E. Fouquet, S. Z. Zard, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 4299 (1991); J. Boivin, E. Fouquet, A.-M. Schiano, S. Z. Zard, *Tetrahedron*, **50**, 1769 (1994)
 - 60) M. H. LeTadicBiadatti, A. C. CallierDublanche, J. H. Horner, B. QuicletSire, S. Z. Zard, M. Newcomb, *J. Org. Chem.*, **62**, 559 (1997)
 - 61) J. Boivin, A.-M. Schiano, S. Z. Zard, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 249 (1994); A.-C. Callier-Dublanche, B. Quiclet-Sire, S. Z. Zard, *ibid.*, **35**, 6109 (1994); J. Boivin, A.-C. Callier-Dublanche, B. Quiclet-Sire, A.-M. Schiano, S. Z. Zard, *Tetrahedron*, **51**, 6517 (1995)
 - 62) F. Gagosz, S. Z. Zard, *Synlett*, 1999, 1978
 - 63) C. Brown, R. F. Hudson, K. A. F. Record, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1978, 822
 - 64) X. Lin, D. Stien, S. M. Weinreb, *Org. Lett.*, **1**, 637 (1999)
 - 65) J. Boivin, A.-M. Schiano, S. Z. Zard, H. Zhang, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 4531 (1999)
 - 66) K. Uchiyama, Y. Hayashi, K. Narasaka, *Tetrahedron*, **55**, 8915 (1999)
 - 67) Y. Koganemaru, M. Kitamura, K. Narasaka, *Chem. Lett.*, 2002, 784
 - 68) M. Yoshida, M. Kitamura, K. Narasaka, *Chem. Lett.*, 2002, 144; *idem*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 2003 (2003)
 - 69) T. Mikami, K. Narasaka, *Chem. Lett.*, 2000, 338; *idem*, *Comptes Rendus Acad. Sci. Ser. II C*, **4**, 477 (2001)
 - 70) K. Uchiyama, Y. Hayashi, K. Narasaka, *Synlett*, 1997, 445; A. Ono, K. Uchiyama, Y. Hayashi, K. Narasaka, *Chem. Lett.*, 1998, 437; K. Uchiyama, A. Ono, Y. Hayashi, K. Narasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2945 (1998); K. Uchiyama, Y. Hayashi, K. Narasaka, *Chem. Lett.*, 1998, 1261; A. Ono, K. Narasaka, *ibid.*, 2001, 146
 - 71) A. Padwa, "1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry", John Wiley & Sons, Vols. 1 and 2, D. P. Curran, *Adv. Cycloaddition*, (1988) **1**, 129; K. B. G. Torsell, *Nitrile oxides, Nitrones and Nitronates in Organic Synthesis*, eds., VCH Publishers, Weinheim, (1988); A. P. Kozikowski, M. Adanczyk, *J. Org. Chem.*, **48**, 366 (1983); A. Hassner, K. S. K. Murthy, *ibid.*, **54**, 5277 (1989)
 - 72) A. Guarna, E. G. Occhiato, F. Machetti, A. Trabocchi, D. Scarpi, G. Danza, R. Mancina, A. Comerchi, M. Serio, *Bioorg. Med. Chem.*, **9**, 1385 (2001); Y.-S. Lee, B. H. Kim, *ibid.*, **12**, 1395 (2002); W.-C. Cheng, Y. Liu, M. Wong, M. M. Olmstead, K. S. Lam, M. J. Kurth, *J. Org. Chem.*, **67**, 5673 (2002); T. Ishikawa, K. Shimizu, H. Ishii, S. Ikeda, S. Saito, *ibid.*, **66**, 3834 (2001); A. C. Coda, G. Tacconi, *Gazz. Chim. Ital.*, **114**, 131 (1984); A. Hassner, K. M. L. Rai, W. Dehaen, *Synth. Commun.*, **24**, 1669 (1994); A. Hassner, K. S. K. Murthy, A. Padwa, U. Chiacchio, D. C. Dean, A. M. Schoffstall, *J. Org. Chem.*, **54**, 5277 (1989); R. Huisgen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2**, 565 (1963)
 - 73) Y.-J. Shang, Y.-G. Wang, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 2247 (2002); C. Grundmann, R. Richter, *J. Org. Chem.*, **33**, 476 (1968); S. K. Armstrong, E. W. Collington, J. G. Knight, A. Naylor, S. Warren, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1993, 1433; A. N. Boa, D. A. Dawkins, A. R. Hergueta, P. R. Jenkins, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1994, 953
 - 74) A. Hassner, K. M. L. Rai, *Synthesis*, 1989, 57; K. M. L. Rai, A. Hassner, *Synth. Commun.*, **27**, 467 (1997); R. A. Aungst, C. Chan, R. L. Funk, *Org. Lett.*, **3**, 2611 (2001); K. A. Kumar, K. M. L. Rai, K. B. Umsha, *J. Chem. Res. (S)*, 2001, 436
 - 75) N. Arai, M. Iwakoshi, K. Tanabe, K. Narasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 2277 (1999)
 - 76) M. Giurg, J. Mlochowski, *Pol. J. Chem.*, **71**, 1093 (1997)
 - 77) S. J. Barrow, C. J. Easton, G. P. Savage, G. W. Simoson, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 2175 (1997)
 - 78) J. N. Kim, E. K. Ryu, *Synth. Commun.*, **20**, 1373 (1990); J. Kiegel, M. Poplawska, J. Jozwik, M. Koisior, J. Jurczak, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 5605 (1999)
 - 79) K. Bougrin, M. Lamiri, M. Soufiaoui, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 4455 (1998); B. Syassi, B. El Bakkali, G. A. Benabdellah, A. Hassikou, M. N. Dinia, M. Riviere, K. Bougrin, M. Soufiaoui, *ibid.*, **40**, 7205 (1999)
 - 80) B. Syassi, K. Bougrin, M. Soufiaoui, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 8855 (1997); B. Touaux, F. Texier-Boullet, J. Hamelin, *Heteroat. Chem.*, **9**, 351 (1998)
 - 81) D. T. Mowry, R. R. Morner, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1831 (1947); C. S. Marvel, W. R. Miller, L. C. Chou, *ibid.*, **72**, 5408 (1950); A. Raffaelli, C. Rosini, M. Dini, P. Salvadori, *Synthesis*, 1988, 893
 - 82) N. Lingaiah, R. Narender, *Synth. Commun.*, **32**, 2391 (2002)
 - 83) Y. Asano, *J. Biotechnol.*, **94**, 65 (2002)
 - 84) S. H. Yang, S. Chang, *Org. Lett.*, **3**, 4209 (2001); K. Ishihara, Y. Furuya, H. Yamamoto, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 2983 (2002)

PROFILE

北村 充 東京大学大学院理学系研究科化学専攻・助手

〔経歴〕1994年慶應義塾大学理工学部化学科卒業，1999年東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻博士課程修了。1999年より現職。〔専門〕有機合成化学。〔連絡先〕e-mail: [redacted]

奈良坂 紘一 東京大学大学院理学系研究科化学専攻・教授

〔経歴〕1972年東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了。東京工業大学助手，東京大学助手，講師，助教授を経て，1987年より現職。1975年米国ハーバード大学博士研究員。〔専門〕有機化学。〔連絡先〕e-mail: [redacted]

次号予定

巻頭言

きっかけが興味を沸き立たせ，将来の化学発展の礎をつくる……………木原 則昭

総説および総合論文

ケイ素-ケイ素多重結合を含む新しい分子系の構築……………吉良 満夫ら
 オクタシラキュバンの化学……………海野 雅史ら
 超原子価ヨウ素試薬を用いる水中での新規酸化反応の開発……………北 泰行ら
tert-ブタンスルフィンアミドを用いたアミンの不斉合成法の開発とその応用……………河内 卓彌ら
 含硫黄，セレン，テルル複素5員環分子群を用いた可逆単電子酸化還元システムの構築……………小川 智
 含セレン有機伝導体の最近の進歩：新合成法，新物質，新伝導体……………瀧宮 和男ら

十字路

ホモディスミック反応……………吉良 満夫
 Platonic Hydrocarbon……………海野 雅史
 コールドスプレーイオン化(CSI)法……………当麻 博文
 パラレル合成……………百足 勉ら

新しい合成ほか