

1- Acy- 1-thiocarbocations in Organic Synthesis

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-03 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/3679

1-アシル-1-チオカルボカチオンを用いる合成反応

田村 恭光*・石橋 弘行*

1- Acyl- 1-thiocarbocations in Organic Synthesis.

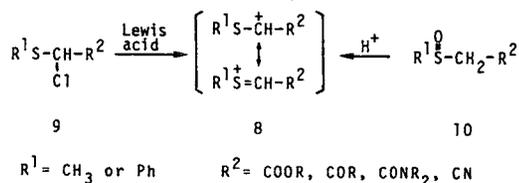
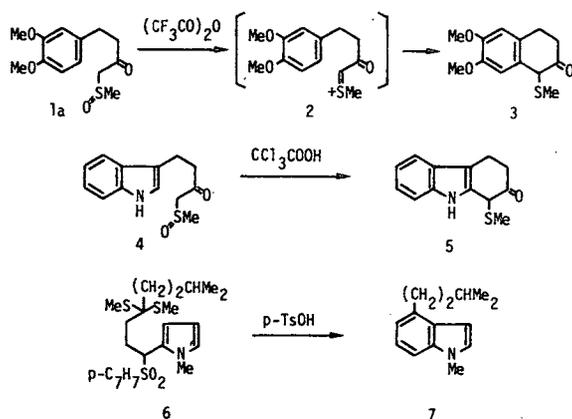
Yasumitsu TAMURA* and Hiroyuki ISHIBASHI*

The carbon-carbon bond forming reactions of 1-acyl-1-thiocarbocations are described. The cations can easily be generated from α -acyl- α -chlorosulfides under the Friedel-Crafts reaction conditions or from α -acylsulfoxides under the Pummerer reaction conditions. The reactions are classified into the following four features: 1) electrophilic aromatic substitution, 2) ene reaction, 3) olefin cyclization, and 4) cationic polar cycloaddition. Applications of these reactions to syntheses of some medicines and natural products are also mentioned.

1. はじめに

硫黄原子が α -炭素上の陽イオンを安定化させる性質を有することは、よく知られており、この α -チオ炭素カチオンを用いる合成反応としては、Pummerer反応がその代表的な反応で、炭素-ヘテロ原子結合形成の有用な手段として、現在、広く利用されている¹⁾。一方、このカチオン種を用いる炭素-炭素結合形成反応に関しては、有用な反応がほとんど知られていなかった。1972年、及

川、米光らは、 β -ケトスルホキシド 1a がPummerer反応条件下、 α -チオ炭素カチオン 2 を経て閉環して 3 を与えることを報告し²⁾、その後、このような α -チオ炭素カチオンと電子の豊富な芳香環との分子内閉環反応が、複素環化合物の合成等に、広く利用し得ることが明らかにされた(例えば、4 \rightarrow 5³⁾、6 \rightarrow 7⁴⁾)。著者らは最近、硫黄原子とアシル基(ニトリル基を含む)に隣接した炭素カチオン 8 (1-アシル-1-チオカルボカチオン) が極めて一般性の高い、興味ある炭素-炭素結合形成反応を行うことを見出した。本稿では、これらの反応および、その医薬品、天然有機化合物合成への応用について、著者らの研究を中心に紹介したい。



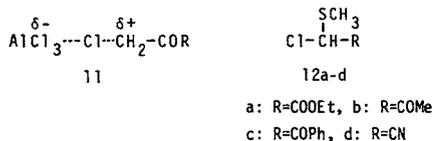
2. カチオンの発生法

カチオン 8 は、 α -アシル- α -クロロスルフィド 9 をルイス酸処理するか(Friedel-Crafts 反応条件下)、もしくは、 α -アシルスルホキシド 10 を酸または酸無水物処理すること(Pummerer 反応条件下)により、容易に発生させることができる^{*)}。

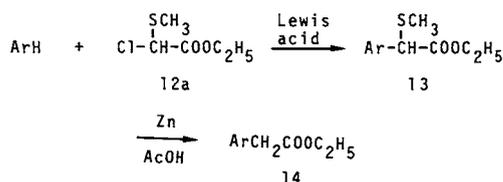
* 大阪大学薬学部 (565 大阪府吹田市山田丘 1-6)
* Faculty of Pharmaceutical Sciences, Osaka University (1-6 Yamada-oka, Suita, Osaka 565, Japan)

3. α -アシル- α -(メチルチオ)メチルクロリドと芳香族化合物との Friedel-Crafts 反応

クロロ酢酸エチルとベンゼンとの Friedel-Crafts 反応(以下、F・C 反応と略称)でフェニル酢酸エチルを得ようとしても、ポリエチルベンゼンが得られるだけであり⁵⁾, また、モノクロロアセトンとベンゼンとの F・C 反応によるフェニルアセトンの収率は、極めて低いことが知られている⁶⁾。このように、F・C 反応による芳香環の直接アシルメチル化が一般に困難である理由としては、この反応の親電子錯体 11 の反応活性が、電子吸引基が存在するために弱められているためと、考えられる。ところが、アシルメチルクロリドの α 位にメチルチオ基を導入した 12 は、芳香族化合物と、緩和な条件下、収率よく F・C 反応を行うことがわかった。



3.1. フェニル酢酸誘導体の合成^{7,8)} クロリド 12a^{*)} を当モルの SnCl₄ 存在下、大過剰のベンゼンと室温で反応させると、 α -(メチルチオ)フェニル酢酸エチル 13a (Ar=C₆H₅) が 91% の収率で得られる。この反応を詳細に検討したところ、1) ルイス酸は 12a に対して

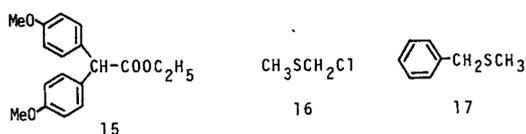


当モル必要で、ポリアルキル化体は全く与えない、2) この反応は塩化メチレン中 12a とベンゼンの当モルの反応でも収率よく進行する(87%)、3) ルイス酸の活性の順序は SnCl₄ ≧ AlCl₃ > TiCl₄ > ZnCl₂ である、などのことが明らかとなった。12a と他の芳香族化合物との反応の結果を表 1 に示す。これら反応は、一般的に SnCl₄ を用いて行うことができるが、アニソールとかチオフェン、フランなど反応性の高い芳香環との反応の場合には、TiCl₄ または ZnCl₂ のような弱いルイス酸を用いる方が、

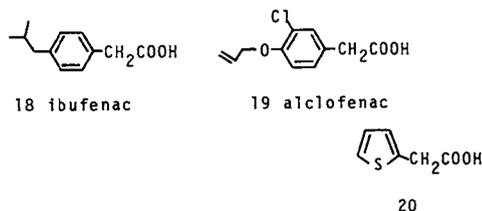
*1) 9 の Friedel-Crafts 反応条件下での反応は、おそらくルイス酸とからなる親電子錯体が反応種と考えられるが、本稿では、形式的にカチオン 8 を経たものとして取り扱う。

*2) 対応するスルフィドを *N*-クロロコハク酸イミド (NCS) でクロロ化することにより得られる⁹⁾。

よい結果を与える。たとえば、アニソールとの反応で、SnCl₄ を用いると α , α -ジアリール酢酸エチル 15 の副生を伴う。また、反応温度に関しては、クロロベンゼンとの反応が還流条件を必要とする以外は、氷冷下または室温で円滑に反応が進行する。なお、安息香酸エステルとの反応では、還流条件下でも成績体を得ることができない。このような 12a の反応の優れた結果は、(メチルチオ)メチルクロリド 16 とベンゼンとの F・C 反応による成績体 17 の収率がわずか 35% であること¹⁰⁾、と比較しても興味深い。



F・C 反応成績体 13 は、ラネーニッケルまたは亜鉛末-酢酸による脱硫によって、高収率でフェニル酢酸エチル誘導体 14 に導くことができる。亜鉛末-酢酸による脱硫の結果を表 1 に示す。14c および 14f は、加水分解することによって、さらに抗炎症剤イブフェナック 18 およびアルクロフェナック 19 に、それぞれ導くことができる。また、14m より得られる 2-チエニル酢酸 20 は、ペニシリン、セファロスポリンの有力な化学修飾剤である¹¹⁾。



以上のように、クロリド 12a の F・C 反応は、操作が簡便で、収率も大変よいことから、芳香環への酢酸基の導入法として、合成化学上、極めて有用と思われる。

3.2. フェニルアセトンおよびフェニルアセトニトリル誘導体の合成¹²⁾ 12a のエステル基の代わりに、ケトンまたはニトリル基が置換しても、F・C 反応は同様に好

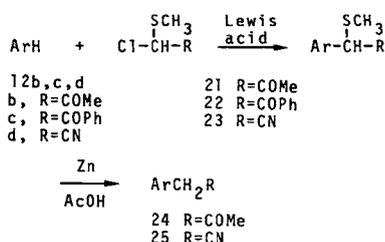


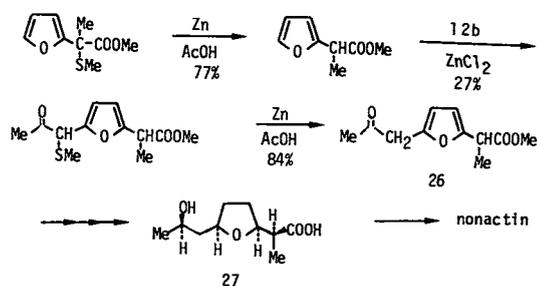
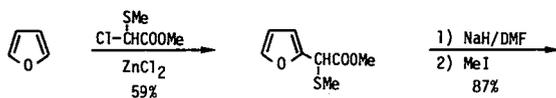
Table 1 Friedel-Crafts reaction of 12a with aromatic compounds, and reduction of 13 to 14.

ArH	Friedel-Crafts reaction of 12a				Reduction of 13		Ar in 13 and 14
	Reaction conditions ^{a)}		Product		Product		
	ArH : 12a	Cat./Temp/ Time (min)	No.	% Yield	No.	% Yield	
	1 : 1	SnCl ₄ /r. t./40	13 a	87	14 a	90	
	1 : 1	SnCl ₄ /r. t./40	13 b	92	— ^{b)}	— ^{b)}	
	1 : 1	SnCl ₄ /r. t./40	13 c	quant.	14 c	92	
	1 : 1	SnCl ₄ /r. t./40	13 d	quant.	— ^{b)}	— ^{b)}	
	1 : 1	TiCl ₄ /0°C/10	13 e	98	— ^{b)}	— ^{b)}	
	1 : 1	TiCl ₄ /r. t./40	13 f	85	14 f	92	
	1 : 1	SnCl ₄ /refl./90	13 g	90	— ^{b)}	— ^{b)}	
	1 : 2	SnCl ₄ /r. t./40	13 h	75 ^{e)}	14 h	90	
	1 : 2	SnCl ₄ /r. t./40	13 i (X=CH ₂) 13 j (X=O) 13 k (X=NAc)	69 ^{e)} 64 ^{e)} 16 ^{e)}	14 i 14 j 14 k	85 80 76	
	1 : 1	SnCl ₄ /r. t./40	13 l	quant.	14 l	92	
	1 : 1 2 : 1	TiCl ₄ /0°C/40	13 m	59 83 ^{f)}	14 m	93	
	1 : 1 2 : 1	ZnCl ₂ /r. t./60	13 n	56 68 ^{f)}	14 n	67	
	2 : 1	TiCl ₄ /0°C/60	13 o	59 ^{f)}	14 o	71	

a) All reactions were carried out in methylene chloride. b) not examined. c) $o/p=1/4$. d) $o/p=2/5$.
e) Yields are based on ArH. f) Yields are based on 12a.

収率で進行する。クロリド 12b~d²⁾と種々の芳香族化合物との反応の結果および成績体 21, 23 の脱硫(亜鉛末-酢酸)によるフェニルアセトン 24 およびフェニルアセトニトリル誘導体 25 への変換の結果を表 2 に示す。12b の反応は一般に、TiCl₄ を用いると収率が悪く、SnCl₄ を用いるるとよい結果が得られる。

3.3. Nonactic Acid 合成への応用¹³⁾ Nonactic acid 27 はマクロライド抗生物質 nonactin の構成ユニットである。これまで述べてきた F・C 反応を利用すると、以下に示すルートで、Gerlach¹⁴⁾ の 27 の重要合成中間体 26 が得られる。

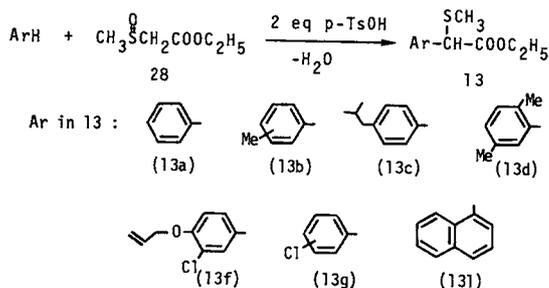


4. Pummerer 反応を用いる芳香族親電子置換反応¹⁵⁾

先に述べたように、及川、米光らの反応(1a→3)は、Pummerer 反応を利用した炭素-炭素結合形成反応の優れた反応例である。もし、この反応が分子間反応に応用

用い、次のような反応条件で目的の反応を達成することができた。

すなわち、28のベンゼン溶液を2当量の無水 *p*-TsOH 存在下、Dean-Stark (D-S) 装置を用いて1時間還流を行ったところ、13aが88%の高収率で得られた*3)。べ



ンゼンの代りに、トルエンまたはクロロベンゼンを用いても同様に反応は進行し、13b、13gをそれぞれ89%、60%の収率で与える。この反応で、電子豊富な芳香環の場合は、これを28に対して当モルを用い、ジクロロエタン中、上と同様の操作を行えば、目的物を収率よく得ることができる。イソプチルベンゼン、*p*-キシレン、*o*-(アリルオキシ)クロロベンゼン、ナフタレンは、13c、13d、13f、13iをそれぞれ58%、55%、74%、62%の収率で与える。

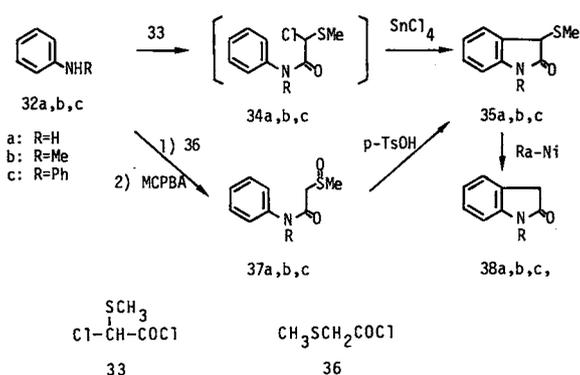
5. 分子内芳香族親電子置換反応

以上述べた芳香族親電子置換反応は、もちろん分子内の反応にも有効で、以下のような種々の複素環化合物が合成できる。

5.1. オキシインドールの合成¹⁶⁾—ジクロフェナック合成への応用¹⁷⁾ アニリン32aを、塩化メチレン中トリエチルアミン存在下、酸クロリド33で*N*-アシル化し、生成するアミド34aを単離することなく、当モルのSnCl₄で処理すると、3-(メチルチオ)オキシインドール35aが、32aから61%の収率で得られる。同様に、35bおよび35eが、32bおよび32cからそれぞれ94%、56%の収率で得られる。一方、アニリン32a~cを酸クロリド36で*N*-アシル化し、次いでメタクロロ過安息香酸で酸化することにより得られるアミド37a~cを2当量の*p*-TsOHで処理すると、35a、35b、35cが、それぞれ5%、82%、86%の収率で得られる。

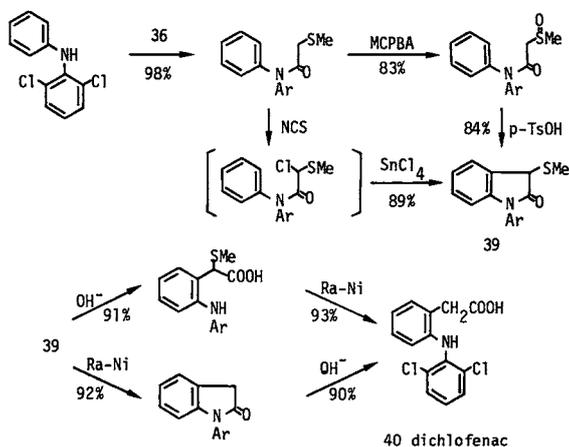
上記反応で得られた35a~cは、ラネーニッケルで脱硫することにより、好収率で38a~cに導くことができる。

*3) この反応で、D-S装置を用いないと、少量の29が副生し、また、*p*-TsOHの量を半分(1当量)に減らすと、D-S装置をつけても、13aの収率は極端に減少し、29との混合物(1:1)を与える。

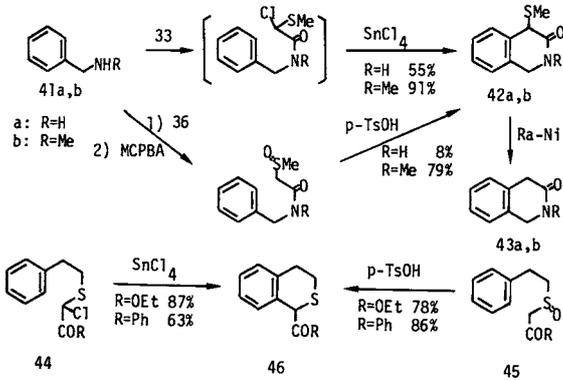


アニリンを出発原料として用いるオキシインドールの合成法の中で、最も簡単で一般的と思われる方法は、 α -ハロアセトアミドをAlCl₃を用いて閉環させる方法である¹⁸⁾。しかし、この方法はAlCl₃の精製が重要で、しかも反応は200℃近い高温を必要とする。著者らの方法は、緩和な条件下で反応を行うことができ、満足すべき収率で目的物を与えることから、オキシインドールの新しい合成法として利用価値が高いと思う。

このオキシインドール合成法を利用すると、下図に示すルートで抗炎症剤ジクロフェナック40が高収率で合成できる。



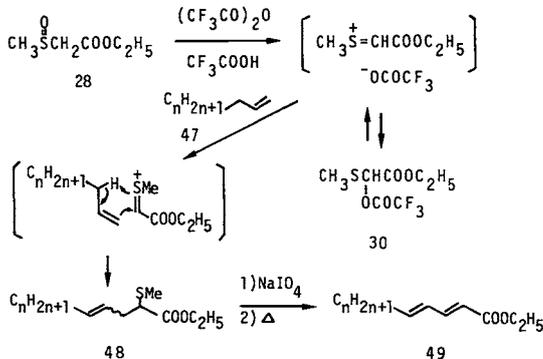
5.2. その他の複素環化合物の合成 ベンジルアミン41a、bを出発原料として用い、上記の反応を行うと、1,4-ジヒドロ-3(2*H*)-イソキノリノン42a、bが得られる¹⁸⁾。42a、bも、ラネーニッケルによる還元で43a、bに好収率で導くことができる。同様に、クロリド44またはスルホキシド45から1-アシルイソチオクロマン46が好収率で得られる¹⁸⁾。



6. エン反応

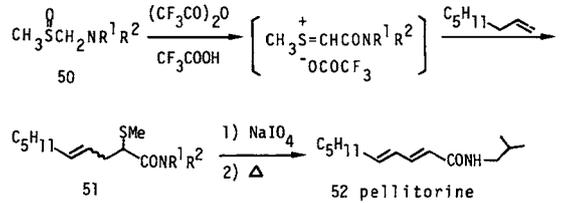
カチオン 8 はオレフィンとの反応で enophile として ene 反応を行う。

6.1. 1-アルケンから *E, E*-2,4-alkadienoic ester の合成¹⁹⁾ スルホキシド 28 のトリフルオロ酢酸溶液に、氷冷下、当モルの $(CF_3CO)_2O$ および 1-アルケン 47 ($n=2\sim 7$) を順次加え、後処理を行うと、ene 反応成績体 48 ($n=2\sim 7$) が 72~79% の収率で得られる。この反応を塩化メチレン中で行うと、30 が得られるだけであるが、この 30 を再びトリフルオロ酢酸に溶かし、1-アルケンと反応させると 48 が得られる。48 は ^{13}C -NMR の検討で、*E/Z* 比が約 85-90/10-15 であることがわかった。48 を $NaIO_4$ で酸化し、生成するスルホキシドを単離することなく、ベンゼン中で加熱すると、クロマト精製後、*E, E*-2,4-alkadienoic ester 49 が高収率で得られる。



6.2. ペリトリンの合成²⁰⁾ α -(メチルスルフィニル)アセトアミド 50 と 1-アルケンとの反応も円滑に進行し、ene 成績体 51 を好収率で与える。51 ($R^1=H, R^2=CH_2CHMe_2$) を $NaIO_4$ で酸化し、スルホキシドを単離

することなく、トルエン中で加熱すると、クロマト精製後、ペリトリン 52 が 64% の収率で得られる。ペリトリンは *Anacyclus pyrethrum* DC. の根に含まれる殺虫



R ¹	R ²	%yield of 51	E/Z
H	H	65	86/14
H	Me	79	-*
H	CH ₂ CHMe ₂	81	88/12
Me	Me	70	82/18

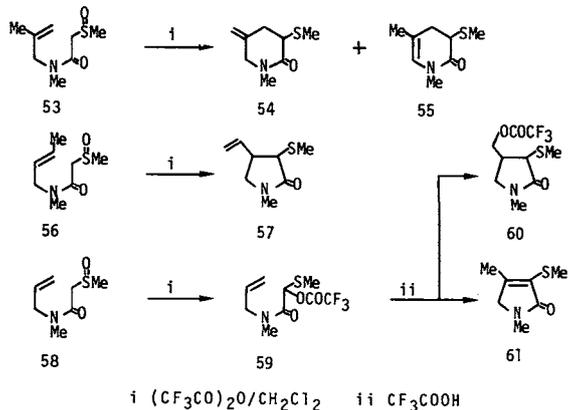
* not determined

作用を有する物質で、今までに多くの合成法が報告されているが、そのほとんどは対応するエステル 49 ($n=5$) またはそのカルボン酸から導くものである。著者らの方法は、これらを経ることなく、直接 52 が得られ、工程を短縮できる。

7. オレフィン環化反応

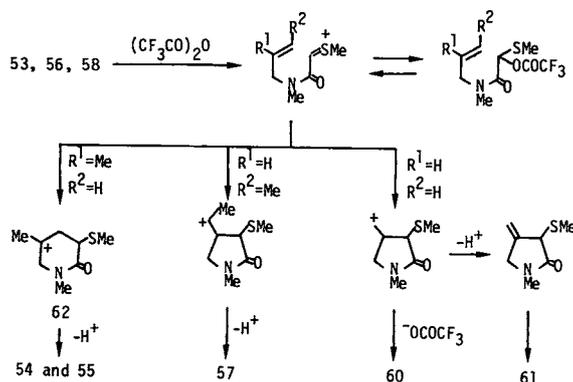
1-アシル-1-チオカルボカチオンは、オレフィン環化反応の initiator としても優れた反応活性を示す。

7.1. 五員環および六員環ラクタムの合成²¹⁾ スルホキシド 53 を塩化メチレン中、氷冷下当モルの $(CF_3CO)_2O$ で処理すると、6員環ラクタム 54 および 55 が、それぞれ 43%、35% の収率で得られる。同様の反応を 56 について行うと、この場合は上と異なり、5員環ラクタム 57 (*trans/cis*=69/31) が 92% の収率で得られる。58 の場合には Pummerer 反応成績体 59 が、定量的に得られるだけであるが、これをさらに CF_3COOH

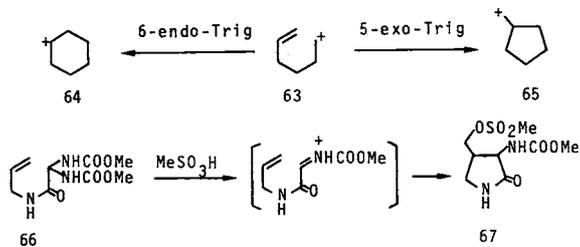


i $(CF_3CO)_2O/CH_2Cl_2$ ii CF_3COOH

(溶媒)で処理すると、5員環ラクタム **60** および **61** が、それぞれ 9%, 39% の収率で得られる。上記 **53**, **56**, **58** の閉環反応は、下図に示すルートで進行したものと考えられる。

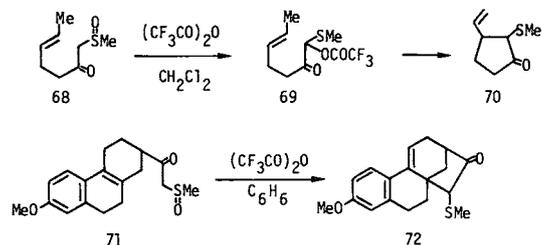


一般に、5-ヘキセニルカチオン **63** の環化反応は 6-endo-Trig 型²³⁾で進行し、6員環 **64** を与えるのが普通で、5-exo-Trig 型閉環して5員環を与える場合は、生成するカチオン **65** が極めて安定化される場合に限られている。このことから、**56** および **58** の閉環反応が、5員環化合物のみを与えることは極めて興味ある。Ben-



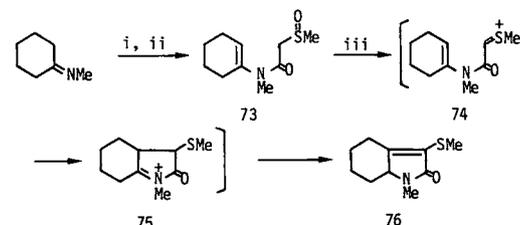
Ishai も **66** を酸処理すると5員環ラクタム **67** のみが得られると報告しており²³⁾、環内のカルボニル基が環化の方向の決定に重要な役割を果たしているのではないかと、述べているが、著者らの結果もこれとよく一致する。**53** の6員環形成は、おそらく、環化によって生成されるカチオン **62** の高い安定性に基くものと思われる。

7.2. シクロペンタノン環の合成 上記反応の窒素



原子を炭素に置換えても、同様に閉環反応は進行する。**68** の塩化メチレン溶液に、氷冷下当モルの (CF₃CO)₂O を加えると、まず最初に **69** の生成が観察されるが、室温でさらに4時間反応させると、5員環ケトン **70** が70% の収率で得られる²⁴⁾。また、Mander ら²⁵⁾も、**71** から **72** が65% の収率で得られることを報告している。

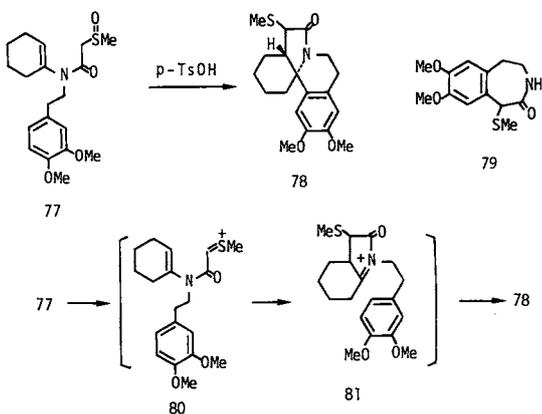
7.3. N-ビニル-α-スルフィニルアセトアミドの酸接触閉環反応—Erythrinane 骨格の新合成法²⁶⁾ スルホキシド **73** を塩化メチレン中、当モルの (CF₃CO)₂O で処理すると、閉環体 **76** が22% の収率で得られる。この反応は、Pummerer 反応中間体 **74** から **75** への環化を経由していると考えられる。このタイプの反応は比較的起こりにくいとされている 5-endo-Trig 型の閉環反応^{23, 27)}で、その意味からこの反応は興味深い。

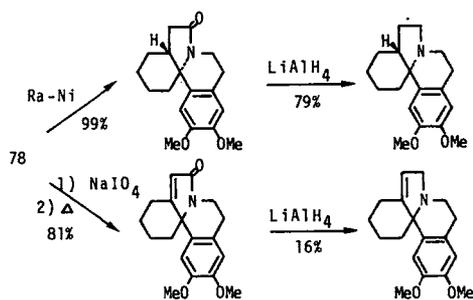


i (CH₃SCH₂CO)₂O, C₆H₅N ii NaIO₄ iii (CF₃CO)₂O/CH₂Cl₂

上の反応で **73** の代りに **77** を用いると、一挙に erythrinane 骨格が合成できる。すなわち、**77** のジクロロエタン溶液を2当量の無水 *p*-TsOH 存在下、還流すると、erythrinane 誘導体 **78** が60% の収率で得られる。この際、少量(8%)のベンゾアゼピン誘導体 **79** が副生する。

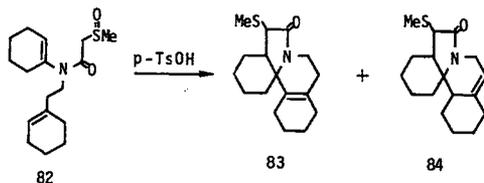
78 の生成は Pummerer 反応中間体 **80** の 5-endo-Trig 型閉環反応によって生じた新しいカチオン **81** に対して芳香環が分子内求核攻撃したものと考えられる。**81** のカチオン中心であるアシルイミニウムイオンがオレフィン





環化反応の強力な initiator であることは、すでに多くの報告がなされている²⁸⁾。二つの強力なオレフィン環化反応の initiator によってなされた、このような一工程の erythrinane 骨格合成は、スピロ化合物の新しい合成手段として興味深く、合成化学的価値が高いと思われる。78 は図に示すように、種々の erythrinane 誘導体に導くことができる。

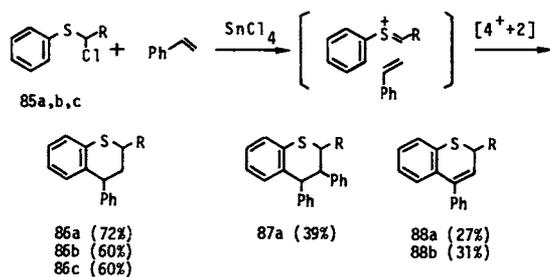
77 の芳香環をオレフィンに変えた 82 も、同様に閉環反応を行い、低収率ではあるが、83 (13%) と 84 (4%) を与える²⁹⁾。



オレフィン環化反応の優れた initiator を求める研究が最近活発に行われているが、上に述べたように、この 1-アシル-1-チオカルボカチオンはその新しい initiator として、種々の環状化合物の合成に幅広く利用し得るものと思われる。

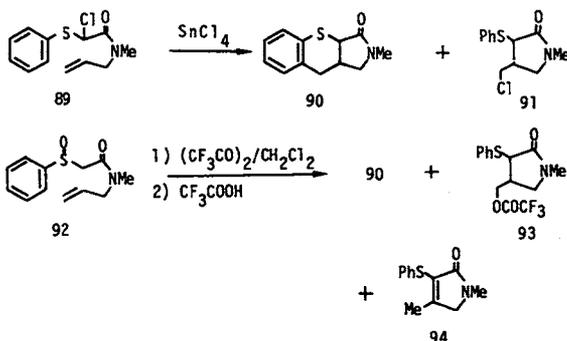
8. Cationic Polar Cycloaddition³⁰⁾

S 上にフェニル基を有する α -クロロスルフィド 85 は、

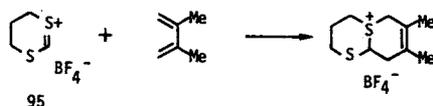


a: R=CONMe₂ b: R=COOEt c: R=H

当モルの SnCl₄ 存在下、スチレン、スチルベン、フェニルアセチレン等と [4⁺+2] 型の polar cycloaddition を行い、チオクロマンおよびチオクロメン誘導体 86, 87, 88 を与える。この反応を分子内反応に応用すると、89 から 90 (27%) が 91 (20%) と共に得られる。また、スルホキシド 92 を 58 と同様の処理を行うと、90 (33%), 93 (21%), 94 (14%) が得られる³¹⁾。



硫黄原子を含む系の polar cycloaddition は、今までほとんど研究例がなく、ジチエニウムカチオン 95 の [2⁺+4] 型の反応が知られているだけである³²⁾。上のような新しい [4⁺+2] 型の反応は含硫複素環化合物の新規合成法として興味をもたれる。



9. おわりに

以上のように、1-アシル-1-チオカルボカチオンを用いる炭素-炭素結合形成反応は、有機合成において、新しい手法を提供し、医薬品または天然有機化合物を含む多くの有機化合物の優れた合成法となることが明らかとなった。著者らは、このカチオン種の優れた反応活性を生かした合成反応を、さらに発展させたいと考えている。

おわりに臨み、この研究に終始熱心な努力を惜しまなかった共同研究者、崔 洪大、前田ひろし、上西潤一、新堂裕久、石山幸一、上田祐子、赤井周司、水木康之、水谷昌子、の諸氏に心から感謝の意を表します。

(昭和 57 年 3 月 8 日受理)

文 献

- 1) 沼田達雄, 有化, 36, 845 (1978). α -ハロルスルフィドを用いる合成反応の総説としては H. Gross, E. Höft, *Angew. Chem.*, 79, 358 (1967); 新井

- 和孝, 有合化, 39, 374 (1981)がある。
- 2) Y. Oikawa, O. Yonemitsu, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 3393; *idem*, *Tetrahedron*, 30, 2653 (1974)
 - 3) Y. Oikawa, O. Yonemitsu, *J. Org. Chem.*, 41, 1118 (1976) and see *idem*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1976, 1479
 - 4) B. M. Trost, M. Reiffen, M. Crimmin, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 257 (1979)
 - 5) I. R. Tsukervanik, I. V. Terent'eva, *Dokl. Acad. Nauk SSSR*, 50, 257 (1945) [*Chem. Abstr.*, 43, 4638d (1949)]
 - 6) J. P. Mason, L. I. Terry, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1622 (1940)
 - 7) Y. Tamura, H. Shindo, J. Uenishi, H. Ishibashi, *Tetrahedron Lett.*, 21, 2547 (1980)
 - 8) Y. Tamura, H.-D. Choi, H. Shindo, H. Ishibashi, *Chem. Pharm. Bull.*, 30, 915 (1982)
 - 9) H. Böhme, W. Krack, *Ann. Chem.*, 1977, 51
 - 10) H. Gross, G. Matthey, *Chem. Ber.*, 97, 2606 (1964)
 - 11) E. H. Flynn, "Cephalosporins and Penicillins, Chemistry and Biology", Academic Press, New York, 1972, pp. 532-582
 - 12) Y. Tamura, H.-D. Choi, M. Mizutani, Y. Ueda, H. Ishibashi, *Chem. Pharm. Bull.*, in press.
 - 13) 田村恭光, 崔 洪大, 上田祐子, 石橋弘行, 未発表データ
 - 14) H. Gerlach, H. Wetter, *Helv. Chim. Acta*, 57, 2306 (1974)
 - 15) Y. Tamura, H.-D. Choi, H. Shindo, J. Uenishi, H. Ishibashi, *Tetrahedron Lett.*, 22, 81 (1981)
 - 16) Y. Tamura, J. Uenishi, H. Maeda, H.-D. Choi, H. Ishibashi, *Synthesis*, 1981, 534
 - 17) 田村恭光, 上西潤一, 石橋弘行, 未発表データ
 - 18) W. C. Sumpter, *Chem. Rev.*, 37, 443 (1945); A. H. Beckett, R. W. Daisley, J. Walker, *Tetrahedron*, 24, 6093 (1968)
 - 19) Y. Tamura, H.-D. Choi, H. Maeda, H. Ishibashi, *Tetrahedron Lett.*, 22, 1343 (1981)
 - 20) Y. Tamura, H. Maeda, H.-D. Choi, H. Ishibashi, *Synthesis*, 1982, 56
 - 21) Y. Tamura, H. Maeda, S. Akai, K. Ishiyama, H. Ishibashi, *Tetrahedron Lett.*, 22, 4301 (1981)
 - 22) J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, 734
 - 23) D. Ben-Ishai, *ibid.*, 1980, 687
 - 24) 田村恭光, 石山幸一, 前田ひろし, 石橋弘行, 未発表データ
 - 25) L. N. Mander, H. C. Mundill, *Synthesis*, 1981, 620
 - 26) Y. Tamura, H. Maeda, S. Akai, H. Ishibashi, *Tetrahedron Lett.*, in press.
 - 27) R. Grigg, J. Kemp, J. Moloue, A. Tangthongkum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 648 and references cited therein
 - 28) H. E. Schoemaker, J. Dijkink, W. N. Speckamp, *Tetrahedron*, 34, 163, 173 (1978); H. E. Schoemaker, W. N. Speckamp, *ibid.*, 36, 951 (1980)
 - 29) 田村恭光, 前田ひろし, 赤井周司, 石橋弘行, 第10回有機硫黄・リン化合物討論会講演要旨集, p. 86 (1982)
 - 30) Y. Tamura, K. Ishiyama, Y. Mizuki, H. Maeda, H. Ishibashi, *Tetrahedron Lett.*, 22, 3773 (1981)
 - 31) 田村恭光, 前田ひろし, 赤井周司, 石山幸一, 石橋弘行, 第14回複素環化学討論会講演要旨集, p. 93 (1981)
 - 32) E. J. Corey, S. W. Walinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 8932 (1972)