

## 有機化学の美学

竹下, 齊  
(現)東和大学中央科学研究所

<https://doi.org/10.15017/6683>

---

出版情報：九州大学機能物質科学研究所報告. 10 (1), pp.1-8, 1996-11-12. 九州大学機能物質科学研究所  
バージョン：  
権利関係：





名誉教授 竹下 齊 博士

## 略 歴

昭和 7年 9月	福島県に生まれる
昭和26年 3月	福島県立双葉高等学校卒業
昭和30年 3月	東北大学理学部化学科卒業
昭和32年 3月	東北大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了（理学修士）
昭和35年 3月	同上博士課程修了（理学博士） 学位論文題名「ヒバ材精油成分の研究」
昭和35年 4月	日本学術振興会奨励研究生
昭和36年10月	カナダ国ウエスタンオンタリオ大学博士研究員
昭和38年10月	アメリカ合衆国ニューヨーク市立植物園博士研究員
昭和39年12月	東北大学理学部大学院研究生入学
昭和40年 4月	東北大学講師（理学部）
昭和41年 4月	東北大学助教授（理学部）
昭和47年 4月	九州大学教授（生産科学研究所）
昭和54年 4月	九州大学大学院指導教官（工学研究科）
昭和47年 4月	九州大学大学院指導教官（総合理工学研究科）
昭和62年 5月	九州大学教授（機能物質科学研究所）
昭和62年 7月	機能物質科学研究所長（併任）
平成 8年 3月	停年により退官
平成 8年 5月	九州大学名誉教授

## 竹下 齊先生ご退官記念号に寄す

九州大学機能物質科学研究所長

持 田 勲

竹下齊先生は、昭和30年3月東北大学理学部化学科を卒業、昭和35年3月同大学院化学専攻博士課程を修了後、昭和36年9月よりカナダ国ウエスタンオンタリオ大学化学科研究員、昭和38年10月アメリカ合衆国ニューヨーク植物園研究員の留学生活を送られました。昭和40年4月東北大学理学部講師にご就任、昭和41年4月同助教授にご昇任後、昭和47年4月九州大学生産科学研究所教授にご就任されました。昭和62年5月機能物質科学研究所への改組に当たっては所長、評議員を勤めて戴きました。昭和54年4月九州大学総合理工学研究科新設により分子工学専攻指導教官に就任されました。先生はこのように機能物質科学研究所、分子工学専攻の揺籃期にご活躍され、今日の発展の礎を築いて下さいました。先生は大学、機能物質科学研究所の運営について、ストイックに学術研究を追及するお考えから、積極的な提案と実行を不断に続けられ、私達に常に緊張感をもたらし続けられました。

研究面では、分子の固有の反応性が反映する光化学的、熱的電子環状反応を用いて生理活性天然有機化合物の全合成や機能物質創製を目指した共役化合物の構築に成果を挙げられました。中でも“de Mayo - Takeshita 反応”と呼ばれる $\beta$ -ジケトンとオレフィンの光付加反応を発見し、複雑な多環式化合物の天然物合成に大きな成果を挙げられました。その過程で、複数の官能基を持つ基質にも円滑に反応するシントンを開発したことが特筆されます。一方、一連の含イオウトロポノイドクラウンエーテルが水銀イオンと排他的な可逆脱着能を示すこと、二液膜輸送実験から選択的に水銀イオンを輸送することを発見されました。更に、7員環を含む棒状多環縮合系が近赤外部に大きな分子吸光係数の単一吸収帯を持ち、シアニン色素以外で初めてのJ-会合体を見出され、そのLB膜化にも成功されています。次に、非交互共役化合物の持つ構造的特徴を巧みに利用して、トロポノイドをコアに持つ単環性シグマトロピー型液晶を合成されました。この成果は液晶開発に本格的な分子設計の概念を導入する端緒となったものであります。

こうした研究業績は333編の論文、17編の総説・著書等として発表され、それらは国内外において極めて高く評価されていると同時に、研究所の後進に大きな励みを与えて下さっています。学会の活動においても常に研究所を代表して戴きました。

今般、研究所ならびに分子工学専攻の後進が先生のご退官という区切りを期して、その研究をまとめ、先生のこれ迄のご貢献に報いるひとつの試みとして、機能物質科学研究所報退官記念号を発刊するに至りました。

先生の益々のご健勝とたゆまざるご精進を念じつつ、今後とも私達に対するご助言、ご鞭撻を期待しております。

# 有機化学の美学

竹下 齊\*

## Beauty in Organic Chemistry

Hitoshi TAKESHITA

Organic chemistry has been a wonderland of science; she has been a center of beauty and charm among the rather cool and calm material science. There are full of surprise when ones get into the scene. Herein described are our small shells collected in a seashore when we were in this Institute

### 1. 緒言

物質の変化を対象とする化学は今日素晴らしい隆盛を誇っている。ビッグバンによるこの宇宙の創成時に立ち返るまでもなく、この世の諸々の美しさには、全て、その根底に化学の美しさが秘められている。地球上の生命が誕生してから約38億年、生命現象の関わる自然の美の数々は常に人々を和ませる。花の美しさ、鳥や蝶の美しさ、星空の美しさは万人がそれを感じることが出来る。然し、中には一般に、「何がそんなに面白いのか？」といわれる様な特定のアンテナをもつ者だけに感じる美もあり、科学の世界にもこの種の美が沢山に溢れている。有機化学者もその科学的探究の過程でその美を満喫してきた。美の追及自体が科学の進歩発展の原動力の一つであった事実も多い。科学に美を感じる事が出来るのは科学者の特権であり、人々にその美を知らせるのは科学者の責務でもあろう。

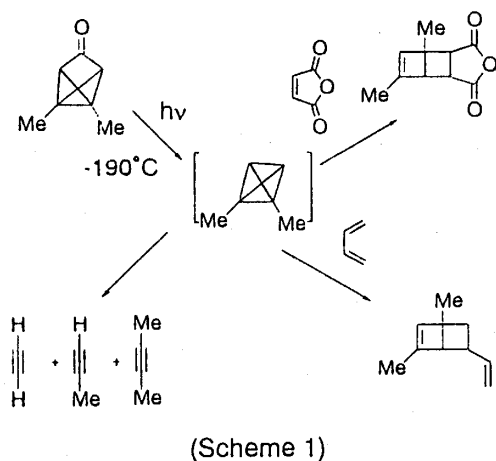
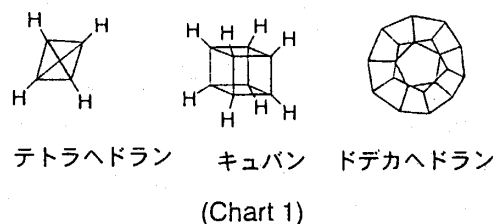
本稿においては、まず、幾つか、先人の表わした有機化学の美を挙げ、ついで、筆者らが経験した2つの事例について述べる事にする。

受理日 1996年9月20日

\*現所属 東和大学中央科学研究所 (福岡市南区筑紫が丘1-1-1)

### 2. 本文

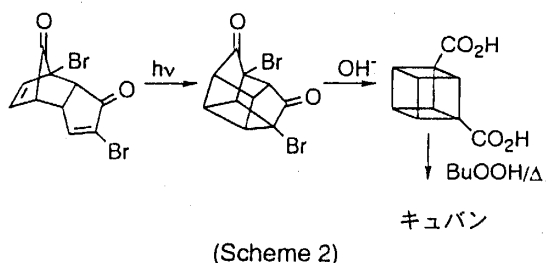
まず、テトラヘドラン、キュバン、ドデカヘドランという(CH)<sub>n</sub>の組成をもつ全等価飽和炭素からなる同一員多環化合物の系列がある。



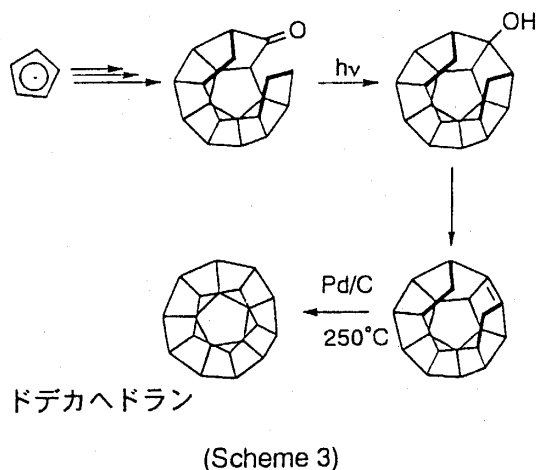
最小のメンバーが n = 4 のテトラヘドランで

ある。このものは3員環を構成する4個の炭素が各々、正四面体の頂点に位置するため、大きなひずみをもち、シクロブタジエンの異性体に当たる。従って、無置換体の合成は絶望的に困難と思われ、Masamuneによって置換誘導体の低温照射による生成物の解析による分光学的な確認が報告されている。(1)

つぎのメンバーがn=8のキューバンで、6個の4員環からなるこの化合物は、直方体の角砂糖を思わせる形状から命名された。この化合物は1960年代の初頭から合成が競われたが、Eaton(2)によって、プロモシクロペンタジエノンのDiels-Alder反応、光閉環、Favorskii転位、酸化的脱炭酸によって、母体の合成が成功した。

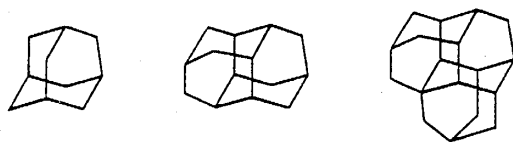


正五角形12個からなるドデカヘドラン(3)は原子価角に歪のない化合物である。また、このシリーズに属する化合物の最高級同族体でもある。然し、炭素20個からなるこの化合物の合成はPaquetteにより、10年余りに亘る精力的な研究の末にシクロペンタジエニドアニオンから出発して、23段階の反応の末に達成された。(4)



また、ダイヤモンドは、シクロヘキサンの究

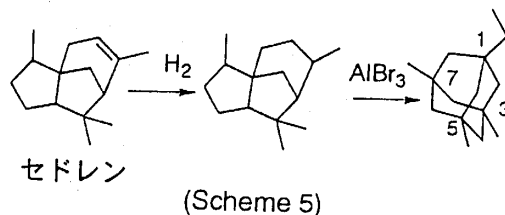
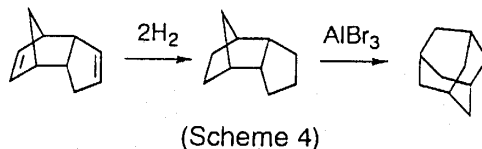
極の高級同族体と考えられているが、このシリーズの次のメンバーがアダマンタンに当たる。



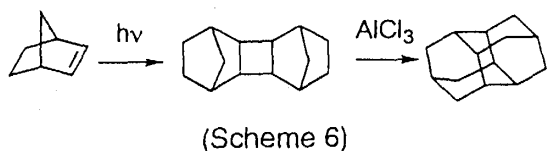
アダマンタン ジアマンタン トリアマンタン

(Chart 2)

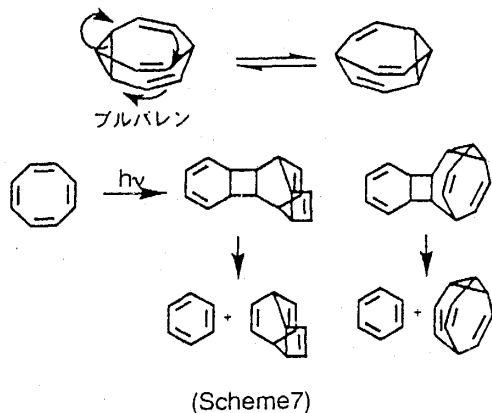
石油の高沸点成分から昇華性の結晶として得られるこの化合物C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>は歪の無い、イス型シクロヘキサン3個からなる。このものはこの系列の異性体のなかで、熱力学的に最も安定であるので、炭素陽イオンを経る平衡により、理論的には、全ての異性体から、生成せしめることが出来る筈である。実際、Schleyerがルイス酸であるAlBr<sub>3</sub>を触媒にして、ジシクロペンタジエンの還元体から合成した。(5)このダイヤモンドに至る系列は、ジアマンタン、トリアマンタン、etc.と呼ばれる。また、以前、セドレンの構造研究の過程で、ジヒドロセドレンを塩化アルミと処理すると、昇華性の高融点物質がとれることが記述されていた。(6)この化合物は今では1-エチル-3,5,7-トリメチルアダマンタンであることが判っている。(7,8)



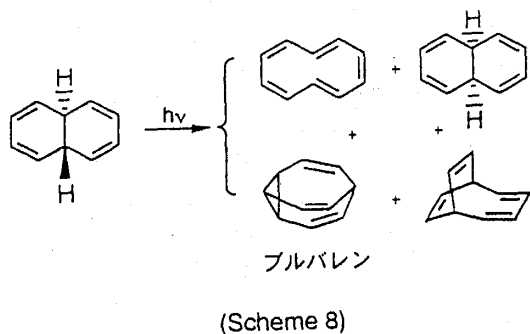
興味ある事に、嘗て、ジアマンタンに相当する分子構造をモディファイして第19回IUPAC総会(国際純正応用化学連盟、1963年、Paris)の会議のエンブレムにデザインされ、congressaneの名のもとに、合成が競われた。エンブレムが発表された時点で、既に、アダマンタンの合成を達成し、ジアマンタンをも視野に入れていたSchleyerが栄冠を手にしたのは当然である。(9)



以上は特異な分子構造に基づく静的な有機化学の美の例であるが、動的な分子の美もある。中でも、Doering によって示されたフルバレンは  $C_{10}H_{10}$  の組成をもち、その各々 10 個の炭素および水素原子全部が分子構造の揺らぎの結果、化学的に等価になるもので、深い考察のもとに予言され、巧みな実験によって合成し、証明された。<sup>(10)</sup>

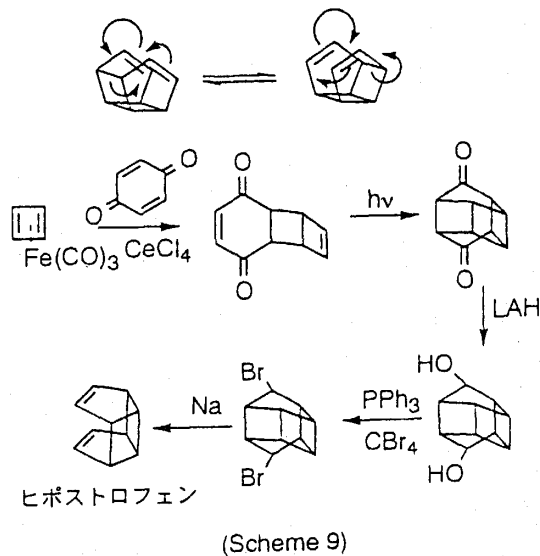


分子内のジビニルシクロプロパン系 Cope 転位によって、平均化され等価になっている構造異性体の成分の総数は 100 万を超え、無限縮重系と考えるべき。このものは他にも幾つかスマートな合成法が知られているが、van Tamelen もジヒドロナフタレンの光異性化によって合成した。<sup>(11)</sup>



同じく、Pettit らによるペンタプリズマンのビスセコジエン体 (ヒポストロフェン) の合成はシクロブタジエンの鉄カルボニル錯体の環状

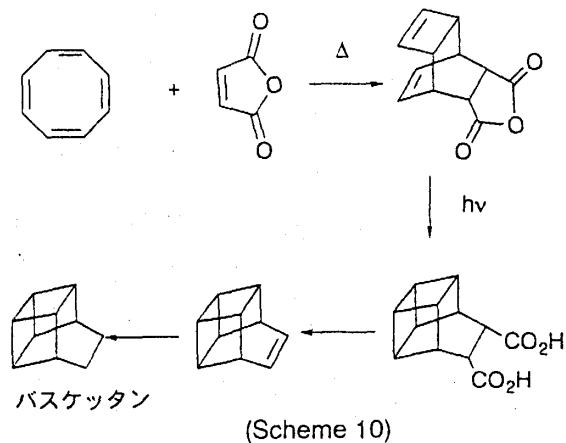
付加を利用する巧みなもので、 $C_{10}H_{10}$  の組成をもつ縮重転位の第 2 例になった。このものも分子内 Cope 転位によって時間平均的に総ての炭素と水素が等価になる事が NMR スペクトルとともに同位体標識で証明されている。<sup>(12)</sup>



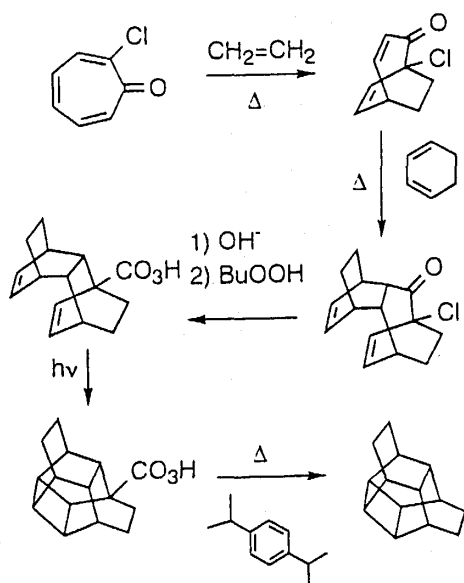
以上の研究の潮流のなかで、筆者らの研究の中から、美意識をかきたてた実例を以下に述べる。

## 2.1. 対称ケージハイドロカーボン、ビス(エタノ)ペンタプリズマンの合成。

前述したように、キュバンの合成後に、Masamune はそのジホモ体  $C_{12}H_{14}$  を合成し、バスケットンと命名した。その分子内のエタノ架橋が籠に見立てたときの把っ手に相当するからである。<sup>(13)</sup>



嘗て、筆者らは、トロポロンとエテンの Diels-Alder 反応で得られるジヒドロホモバーレレノンにさらにジエン類と Diels-Alder 反応を行った。<sup>(14)</sup> この分子はジエノフィルである  $\alpha,\beta$ -不飽和ケトンとともに、ほぼ、等価の位置にエテノブリッジとエタノブリッジを配置する擬対称籠型化合物である。 $\alpha,\beta$ -不飽和ケトン部分の  $\pi$  電子とエテノブリッジの  $\pi$  電子は軌道軸が約  $120^\circ$  の角度をなしているにも拘わらず、空間を通した非局在化が起っていることが、一連の誘導体の紫外吸収スペクトルから知られていた。<sup>(15)</sup> 従って、この分子は Diels-Alder 反応の立体選択性を支配する、二次軌道相互作用の効果を解析するのに適した構造をもっている。この Diels-Alder 反応の場合の結果は、常に、ジエン成分の残余  $\pi$  電子部位がエテノ架橋部とオーバーラップする異性体のみが得られた。つまり、このジヒドロホモバーレレノン誘導体と適当なジエンから得られる Diels-Alder 付加体は二つの二重結合が分子内の  $2+2$  環状付加に適した位置になることから、ケージ化合物の前駆体として、有用と考えられる。



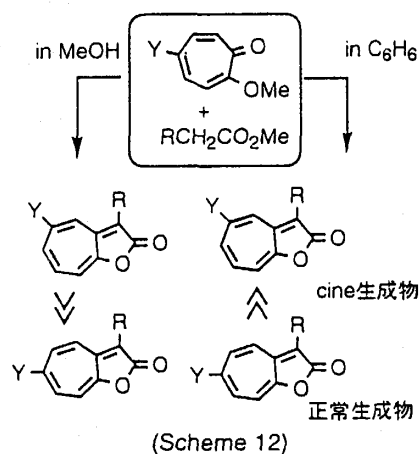
(Scheme 11)

実際、2-クロロトロポロンとエテンの付加体とシクロヘキサ-1,3-ジエンを高圧下に反応させて得られる付加体を塩基と処理して環縮小後、カ

ルボン酸の過ブチルエステルを光照射してケージ化合物とし、次いで、熱分解によって、目的を達した。<sup>(16)</sup> この籠型分子は4員環、5員環、6員環のみを含み、各々の環接合部の炭素は3個の環成分に共有分配されるので、少員環炭素の歪エネルギーの評価をするうえで、大変興味のある構造をもっている。NMR における  $H-^{13}C$  のスピン結合定数の詳しい比較によって、これを解析することが出来た。

## 2.2. 七回対称縮重転位系パーアセトキシトロポロンの合成。

筆者は大学院時代に5-ハロゲノトロポロン類と活性メチレン化合物の縮合反応をによるシクロヘプタフラノン類の合成を行っていた。<sup>(17)</sup>



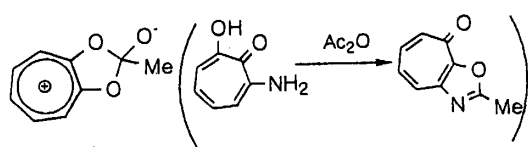
(Scheme 12)

この過程で、所謂、cine 反応と呼ばれる脱離基と導入基が異なる炭素に位置する置換反応が溶媒効果を受ける事を見出した。従来は、2-メトキシトロポロンにおいては正常置換、2-ハロゲノトロポロンにおいては cine 置換が起こるとされていたが、無極性溶媒中では正常置換、極性溶媒中においては cine 置換が起こり易いのである。当時の機器分析法では赤外線吸収スペクトルの C-H 面外振動により、判定出来ることが知られていたが、2-アシルオキシトロポロンの場合には、この方法による判定方法が信頼出来ない事が認められていた。ヒノキチオールのアセートが1種類しか得られない事と併せて、何らかの異常な挙動が起っているものと推測された。

然し、当時は、現在の考えと違って、3-アミ

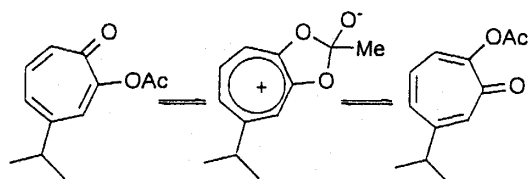


ノトロポロンのアセチル化においてオキサゾトロポロンが得られる事との類推から、<sup>(13)</sup>トロポロンの2個の酸素が関与するオルトアセテート型の閉環構造が有力視されていた。



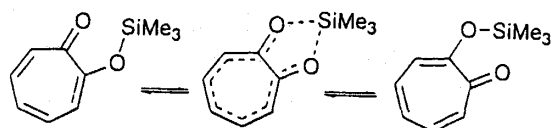
(Scheme 13)

この問題に一応の解決を与えたのが Masamune である。<sup>(19)</sup> 1973年、彼等は温度可変<sup>13</sup>C NMR によって、アセチルグループの化学交換プロセスが関与することを示し、その中間体としてトロポロンのカルボニル基の分極を含む芳香族安定化6パイ電子系構造を提案した。この中間体の構造は表面的には前述のオルトアセテートの分子内分極構造に当たり、トロポロンの芳香族性の説明ともマッチした、合理的な考えと受け止められた。



(Scheme 14)

同様な現象は2-(トリメチルシロキシ)トロポロンでも認められ、トロポノイド誘導体の特徴とされた。<sup>(20)</sup>

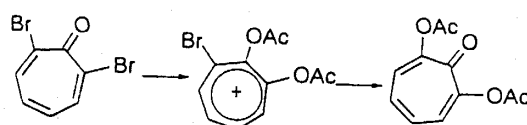


(Scheme 15)

然し、この現象は、イオン機構ではなく、[1,9]シグマトロピーに分類される、電子環状反応であることが判った。即ち、筆者らが5-位に電子供与能を有するメトキシル基、アルキル基、などを導入して速度論的解析解析を行ったとこ

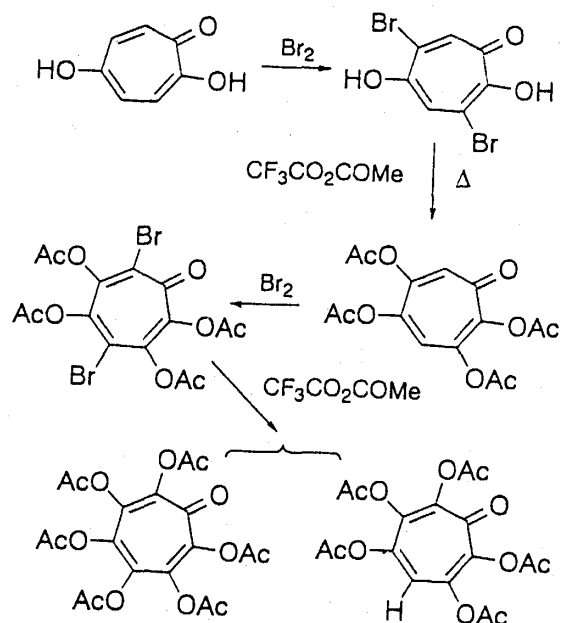
ろ、反応速度はむしろ小さくなること、溶媒効果が極めて小さいことなど、イオン機構としては不合理な事実が多々認められた。

既に、筆者らはポリヒドロキシトロポロンの合成に適用可能な加水分解法として、トリフルオロ酢酸と酢酸の混合無水物を用いて効果的にポリヒドロキシトロポロンに導ける事を見出していた。通常、酸を用いるハロゲノトロポロンの加水分解は強い条件下でもモノヒドロキシトロポロンの段階で止ることが知られており、ポリヒドロキシトロポロンの合成には適用出来ない。筆者らはアセチルトリフルオロアセテートを *in situ* で発生させ、加溶媒分解的に置換反応を行うことによって、活性なアセトキシトロピウムイオンを経て次々に置換反応を起こさせることに成功した。例えば、2,7-ジブロモトロポロンから3-ヒドロキシトロポロンが定量的に得られる。<sup>(21)</sup>



(Scheme 16)

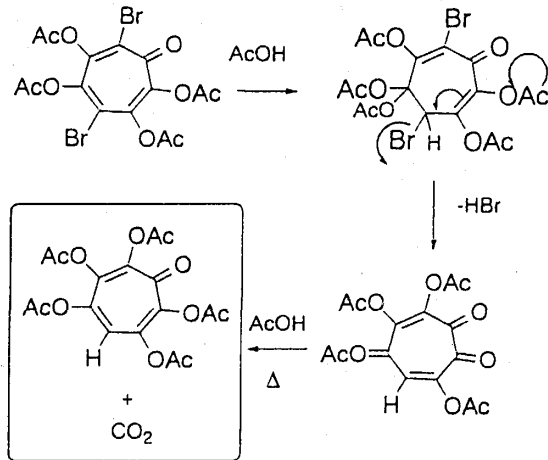
更に、5-ヒドロキシトロポロンから出発し、



(Scheme 17)

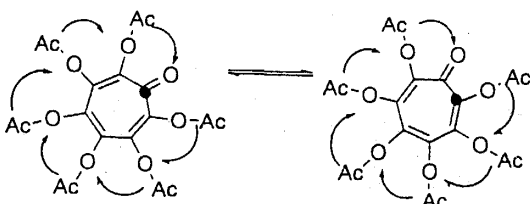
その臭素化で得られるジブロモ誘導体を前述のアセチルトリフルオロアセテートで加溶媒分解し、得られたポリアセトキシトロポロン誘導体を更に臭素化、加溶媒分解することによって、ヘキサアセトキシトロポロン及びその加水分解生成物のペンタヒドロキシトロポロンを合成した。

この方法はテトラヒドロキシトロポロンまでは、良好な結果を与えたが、最終目的物のヘキサアセトキシトロポロンの場合には、二、三の前駆体から何れも還元的な脱臭素化が起こる結果、ヘキサアセトキシトロポロンやテトラヒドロキシトロポロンを与えて仕舞う。合成的な見地からは、望ましくない結果であるが、この異常反応は、既に、筆者らが見出していたトロポキノンがカルボン酸を酸化的に脱炭酸することを考慮すれば、<sup>(22)</sup> ハロゲンポリヒドロキシトロポロンのケト型から、脱臭化水素化して生ずるトロポキノン誘導体が溶媒に用いた酢酸を酸化するものとして説明出来る。



(Scheme 18)

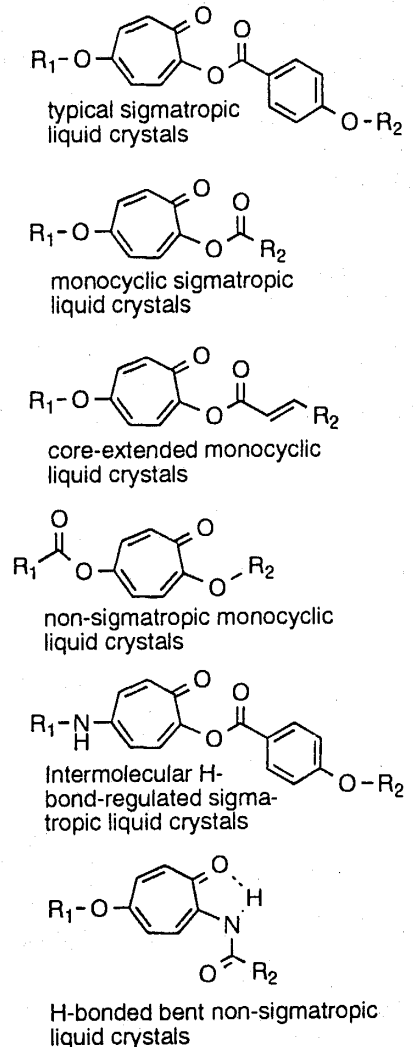
ともあれ、この方法により、多くの酸素化トロポロン誘導体が合成され、収率は低いがパーヒドロキシトロポロン、パーアセトキシトロポロンも合成できた。<sup>(23)</sup>



(Scheme 19)

この究極酸素官能化誘導体は予想通り、NMR スペクトルで化学交換が起こっている事が確かめられた。常温以上で総てのプロトンおよび総ての環炭素やエステル炭素シグナルが融合して等価になっている。<sup>(24)</sup>

この動的な性質はトロポノイドを機能分子の給源と見ると、液晶の分子設計に一つの示唆を与える。例えば、トロポロンの5位置換体が時間平均的に直線状分子として振舞う事が期待され、ベンゼン系コアとは異なる液晶分子の開発が可能となるであろう。この観点から、筆者らは多くのトロポノイドをコア成分とする液晶分子の合成を行った。結果はすでに他誌に発表して、まとめられた部分が多いので、<sup>(25,26)</sup> ここでは代表的なコア構造の液晶化合物を示すに留める。



(Chart 2. Troponeid liquid crystals)

然し、二、三指摘するならば、液晶分子は必ずしも直線分子である必要はないこと、シグマトロピーは結晶状態では凍結され、將に、液晶相発現の中間相に入る時に起こりだし、液晶の物性に関与していること、分子中の置換基の作用を積極的に発現する相の制御に用いる事が出来る事、などは研究を実施して始めて判った事である。

### 3. 結語

筆者は昭和47年九州大学生産科学研究所に赴任し、タール化学部門を担当し、工学研究科の応用化学専攻の大学院教育にも参画した。箱崎キャンパスの回廊式の由緒ある歴史を感じさせる建物での毎日は楽しかった。その後、部門名は有機資源化学部門と改称され、工学研究科の中の独立専攻としての分子工学専攻の誕生、独立研究科である総合理工学研究科への転籍、筑紫キャンパスへの新築移転、など、激動する昭和の晩年の大学の中で、体験した変化はそれなりにポジティブで向上の希望がもてるもので、有意義でもあった。昭和60年から、昭和62年にかけて、起こった研究所の転換の問題はしかし、極めて深刻であった。部局の命運が理工系部局の代表による全学組織としての検討委員会の審議にゆだねられる事になった。部局自治のギリギリの接点での苦悩と葛藤を忘れる事は出来ない。その結果、幸いに現在の機能物質科学研究所の設置を見たのであるが、大部門制度を施行し、生産科学研究所とは研究内容にも大きな変更が及ぶなど、大きな変革を遂げた。部局の改編についてそのようなスタイルの組織での討議はその後、九州大学では行われたことがない。

大きな試練を克服した、その後の新生機能物質科学研究所の研究体制は、充実発展を続けつつあった総合理工学研究科を通しての大学院教育へ参加して実を挙げるなど、全国の国立大学付置研の研究者から「あるべき姿の到達目標」とされてきた。深く銘記して頂きたい事である。

本年度は機能物質科学研究所設置以来10年目に当たり、節目の年である。更に更に、機能物質科学研究所が設置目的に沿って、大きな成

果を挙げ、分子工学専攻、熱エネルギーシステム工学専攻とともに発展を続ける事を願いつつ、且つ信じて疑わない。

若者の魅力のある研究が九州大学機能物質科学研究所から続々となされて、久しく問題となっている若者の理工系離れを吹き飛ばす事にも貢献する事を期待する。

最後に、筆者と研究生活を共にして下さった多くの共同研究者の方々に感謝申し上げる。

### 4. 文献

- (1) H. Ona, H. Yamaguchi, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7495 (1970).
- (2) P. E. Eaton, Y. S. Or, S. J. Branca, T. W. Cole, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 962 (1964).
- (3) ドデカヘドランは理論的にケージの中に電子密度ゼロの空間が出来るといわれている。このことは既に、故Woodward教授が1960年代の初期に指摘して、研究を開始していた。
- (4) R. J. Ternansky, D. W. Balogh, Leo A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4503 (1982); Leo A. Paquette, R. J. Ternansky, D. W. Balogh, *ibid.*, **104**, 4502 (1982); Leo A. Paquette, D. W. Balogh, *ibid.*, **104**, 774 (1982).
- (5) P. von R. Schleyer, M. M. Donaldson, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4645 (1960); Van Z. Williams, P. von R. Schleyer, G. J. Gleicher, L. B. Rodewald, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3862 (1966); R. C. Fort, P. von R. Schleyer, *Chem. Rev.*, **64**, 277 (1964).
- (6) Y. Naves, G. Papazian, E. Perrottet, *Helv. Chim. Acta*, **26**, 302 (1943).
- (7) P. von R. Schleyer, G. J. Gleicher, C. A. Cupas, *J. Org. Chem.*, **31**, 2014 (1966).
- (8) 同様に、パーヒドロフルオレンやパーヒドロフェナントレンの塩化アルミを用いる徹底的異性化によって得られる生成物 (Cf., E. I. Prokopets, S. M. Boguslavskaia, *J. Appl. Chem. U. S. S. R.*, **11**, 1471 (1938) (*Chem. Abstr.* **33**, 5816 (1939))) がポリメチルアダマンタンであることがSchleyerによって指摘された。<sup>(7)</sup>
- (9) C. A. Cupas, P. von R. Schleyer, D. J. Trecker, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 917 (1965).

- (10) W. von E. Doering, J. W. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2078 (1966); W. von E. Doering, B.M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones, Jr., G. Klumpp, R. M. Rubin, M. Saunders, *Tetrahedron*, **23**, 3943 (1967); G. Schroder, *Chem. Ber.*, **97**, 3140 (1964).
- (11) E. E. van Tamelen, T. L. Burkoth, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 151 (1967).
- (12) J. S. McKennis, L. Brener, J. S. Ward, R. Petit, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4957 (1971).
- (13) S. Masamune, H. Cuts, M. G. Hogben, *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 1017; E. N. Cain, R. Vukov, S. Masamune, *Chem. Commun.*, **1969**, 98; H. H. Westberg, E. N. Cole, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7512 (1969).
- (14) H. Takeshita, T. Hatsui, I. Shimooda, H. Mametsuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2291 (1982).
- (15) S. Ito, H. Takeshita, Y. Shoji, Y. Toyooka, T. Nozoe, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 443 (1969).
- (16) H. Takeshita, H. Kawakami, Y. Ikeda, A. Mori, *J. Org. Chem.*, **51**, 6490 (1994).
- (17) T. Nozoe, H. Takeshita, K. Tajiri, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3679 (1983).
- (18) Y. Kitahara, *Sci. Repts. Tohoku Univ., Ser. I*, **40**, 83 (1956); A. W. Johnson, M. Tisler, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1841.
- (19) S. Masamune, A. V. Kemp-Jones, J. Green, D. L. Rabenstein, M. Yasunami, K. Takse, T. Nozoe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 283.
- (20) V. I. Minkin, L. P. Olekhovich, Y. A. Zhdanov, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 210 (1981).
- (21) H. Takeshita, A. Mori, T. Kusaba, *Synthesis*, **1986**, 578 (1986).
- (22) H. Takeshita, T. Kusaba, A. Mori, *Chem. Lett.*, **1983**, 1371 (1983).
- (23) ; H. Takeshita, A. Mori, T. Kusaba, H. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 4325 (1987).
- (24) H. Takeshita, A. Mori, H. Watanabe, T. Kusaba, S. Sugiyama, M. Kodama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 4335 (1987).
- (25) A. Mori, N. Kato, H. Takeshita, M. Uchida, H. Taya, R. Nimura, *J. Material Chem.*, **1991**, 799 (1991).
- (26) 森草、竹下齊、有機合成化学協会誌、**53**, 197 (1995).