

タイトル	3 - ブロモアズレンキノンの反応性とテトラフェニルアズレンキノジメタンの合成
著者	久保, 勘二; 広渡, 勝治; 森, 章; KUBO, Kanji; HIROWATARI, Katsuji; MORI, Akira
引用	北海学園大学工学部研究報告(43): 71-80
発行日	2015-01-15

3-ブロモアズレンキノンの反応性と テトラフェニルアズレンキノジメタンの合成

久保 勘 二*・広 渡 勝 治**・森

章***

Reaction of 3-Bromo-1,5-azulenequinone and Synthesis of Tetraphenylazulenequinodimethane

Kanji KUBO**, Katsuji HIROWATARI** and Akira MORI***

Abstract

Reaction of 3-Bromo-1,5-azulenequinone with the substituted phenyl lithium reagents afforded the 3-position substituted 1,5-azulenequinone derivatives. 1,5-Azulenequinone derivatives reacted with diphenylketene to give the corresponding tetraphenylazulenequinodimethane, which has both diphenylfulvene and dheptafulvene structures. The protonation occurred at the diphenylmethylene group on the seven-membered ring to form a cycloheptatrienylium ion.

1. はじめに

キノン誘導体は天然に多く存在し、生体内で様々な役割を担っている。また、キノン化合物は医薬品としても用いられ、薬化学の分野において重要な役割を果たしている^{1,2)}。これらのキノン化合物の殆どがベンゼン系キノンであるが、最近では非ベンゼン系キノンであるトロポキノンや七員環と五員環が縮環したアズレン由来のアズレンキノンの研究も行われている³⁻¹²⁾。アズレンキノンの研究はHafnerら⁷⁾による3-オキソペンタン酸ジエチルとフルベン誘導体からの2-メチレン-6(2*H*)-アズレノン誘導体の合成に始まり、Scottら⁸⁾により、1,4-アズレンキノン、1,6-アズレンキノン、1,5-アズレンキノンおよび1,7-アズレンキノンを安定な結晶として合成することに成功している。また、野副ら^{3,9-11)}は、アズレン誘導体と臭素の反応について系

* 北海学園大学工学部生命工学科

* Department of Life Science and Technology, Faculty of Engineering, Hokkai-Gakuen University

** 九州大学大学院総合理工学研究科

** Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

*** 九州大学先端物質化学研究所

*** Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

統的な研究を行っており，アズレンに5～20%酢酸-テトラヒドロフラン（THF）水溶液中，5～10°Cで，4.3当量の臭素を作用させることによって，3-ブロモ-1,5-アズレンキノンおよび3-ブロモ-1,7-アズレンキノンの80%（3：1）の高収率で得られることを報告している。

一方， π 共役系化合物は，ラジカルやカチオン，アニオンの安定化，光機能の発現などの特異な物性のため数多くの研究がなされている．例えば，七員環共役化合物のヘプタフルベンは，8位に電子吸引性置換基を導入すると分極による6 π 電子構造の寄与が大きくなり，分子の安定性が増大する¹²⁾．また，厳らは，ペンタフルベンとヘプタフルベン構造を同一分子に有するテトラフェニルアズレンキノジメタンについて報告している¹³⁾．

本研究では，3-ブロモアズレンキノン（**3Br1,5AQ**, **3Br1,7AQ**）と有機リチウム試薬との反応を行い，さらに，3位置換アズレンキノ誘導体のカルボニル基にジアリールメチレン基を導入した9,9,10,10-テトラフェニルアズレンキノ-1,5-ジメタン誘導体（**TPAQM**, **3TPAQM**）を合成した（**Fig. 1**）．

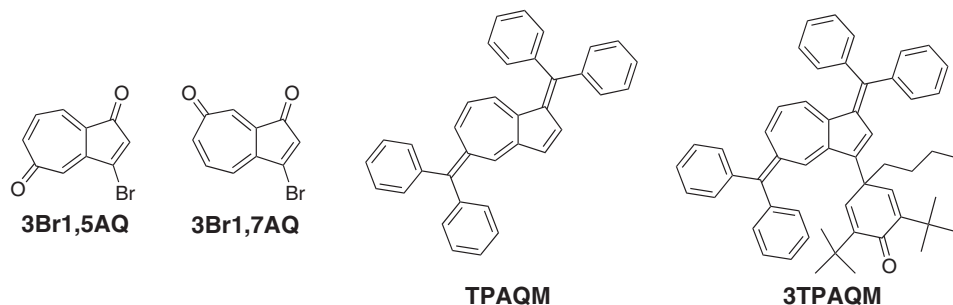


Fig. 1. Chemical structures of **3Br1,5AQ**, **3Br1,7AQ**, **TPAQM** and **3TPAQM**.

2. 実験

2-1. 試薬・溶媒および装置

溶媒や試薬は市販品をそのまま使用した．カラムクロマトグラフィーはワコーゲルシリカゲルC-200及びC-300を使用した．融点は，柳本社製微量融点測定装置で測定した未補正の値である．核磁気共鳴スペクトルは日本電子Lambda-400及びLambda-600型超伝導FT-NMR装置を用いて測定した．化学シフト値はテトラメチルシラン（TMS）を内部標準として用い， δ （ppm）単位で示した．紫外可視吸収スペクトルは日立製U-3200型分光光度計を用いて測定し， $\lambda_{\max}$ はnmで示した．

2-2. 3-ブロモ-1,5-アズレンキノンと4-リチオ-2,6-ジ-*t*-ブチルフェニルトリメチルシリルエーテルの反応

4-ブromo-2,6-ジ-*t*-ブチルフェニルトリメチルシリルエーテル 357 mg (0.100 mmol) に 1.53M *n*-ブチルリチウム 0.5 cm³ を加えて THF 中で 1 時間還流することで、リチオ体を発生させ、これに 3-ブromo-1,5-アズレンキノン **3Br1,5AQ** 103 mg (0.435 mmol) を加え、-78℃で 30 分、室温で 3 時間、50℃で 30 分撹拌した。反応終了後、2 M 塩酸 0.5 cm³ を加え、抽出した。有機層は蒸留水 30 cm³ で 2 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧条件下溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで単離精製し、**1** (86 mg, 40%) と **2** (16 mg, 9%) を得た。

1: yellow crystals, mp 152-154℃, ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ=0.87 (3H, t, *J*=7.5 Hz), 1.09 (2H, m), 1.27 (18H, m), 2.00 (2H, m), 6.39 (2H, s), 6.61 (1H, s), 6.88 (1H, d, *J*=12.6 Hz), 6.89 (1H, s), 7.08 (1H, dd, *J*=12.6, 7.9 Hz) and 7.29 (1H, d, *J*=7.9 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃) δ=13.8, 22.7, 25.2, 29.3, 35.4, 37.9, 45.6, 128.0, 132.0, 133.4, 134.1, 137.1, 139.9, 143.6, 144.2, 150.4, 168.7, 184.9, 186.7, and 192.1. FAB MS *m/z* (%) 419 (M+H, 69), 363 (100), 361 (29), 347 (9), 154 (25) and 136 (17). HR FAB MS Found: 419.2582 (M+H). Calcd for C₂₈H₃₅O₃: 419.2586.

2: orange crystals, mp 230-231℃, ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ=1.47 (18H, m), 5.63 (1H, s), 6.52 (1H, s), 6.97 (1H, dd, *J*=12.1, 2.7 Hz), 7.09 (1H, d, *J*=2.7 Hz), 7.17 (1H, dd, *J*=12.1, 7.9 Hz), 7.30 (1H, s), and 7.36 (1H, d, *J*=7.9 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃) δ=30.1, 30.2, 34.5, 122.8, 125.2, 127.6, 131.0, 133.0, 134.9, 136.8, 137.9, 143.5, 146.4, 156.5, 167.9, and 187.3. EI MS *m/z* (%) 362 (M⁺, 53), 347 (100), 334 (21), 319 (27), 295 (7), and 281 (3). HR FAB MS Found: 363.1962 (M+H). Calcd for C₂₄H₂₇O₃: 363.1960.

2-3. 3-ブromo-1,5-および 3-ブromo-1,7-アズレンキノンとフェニルリチウムの反応

3Br1,5AQ 100 mg (0.435 mmol) を乾燥ジクロロメタンに溶解し、-78℃で 1.08 M フェニルリチウム 0.5 cm³ を加えて 30 分撹拌した後、室温で 1 時間撹拌した。反応終了後、2 M 塩酸 0.5 cm³ を加え、抽出した。有機層は蒸留水 30 cm³ で 2 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧条件下溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで単離精製し、**4** (26 mg, 22%) を得た。**5** も同様の方法で得た。

4: yellow crystals, mp 133-135℃, ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ=6.79 (1H, s), 6.82 (1H, dd, *J*=12.7, 2.2 Hz), 6.84 (1H, d, *J*=8.5 Hz), 6.99 (1H, dd, *J*=12.7, 8.5 Hz), 7.04 (1H, d, *J*=2.2 Hz), 7.31-7.38 (3H, m), and 7.42-7.44 (2H, m). ¹³C NMR (CDCl₃) δ=84.3, 125.2, 125.7, 128.2, 128.8, 129.0, 133.4, 136.1, 139.7, 140.7, 147.3, 149.0, 154.8, and 187.2.

5 (22%): yellow crystals, mp 118-120℃, ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ=6.73 (1H, s), 6.74 (1H, dd, *J*=12.1, 2.7 Hz), 6.93 (1H, d, *J*=2.7 Hz), 7.01 (1H, d, *J*=8.5 Hz), 7.11 (1H, dd, *J*=12.1, 8.5 Hz), 7.28-7.36 (3H, m), and 7.41-7.43 (2H, m). ¹³C NMR (CDCl₃) δ=84.8, 125.5, 126.5, 128.3, 128.8, 136.1,

136.3, 139.3, 140.0, 144.7, 147.2, 157.2, 154.8, and 186.9.

2-4. 1,5-アズレンキノンとジフェニルケテンの反応

1,5-アズレンキノン 30.0 mg (0.190 mmol) をトルエンに溶解し、加熱還流下でアゾジフェニルケトン 253 mg を滴下し、3 時間反応させた。減圧条件下溶媒を留去した後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン）で単離精製し、**TPAQM** (37.6 mg, 43%) を得た。

TPAQM: red crystals, mp 192–193 °C, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ =5.28 (1H, ddd, J =12.6, 8.2, 2.2 Hz), 5.64 (1H, d, J =8.2 Hz), 6.21 (1H, dd, J =12.6, 1.5 Hz), 6.49 (1H, s), 6.63 (1H, dd, J =5.6, 1.5 Hz), and 7.15–7.37 (20H, m). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ =125.2, 126.8, 126.9, 127.3, 127.6, 127.8, 128.0, 128.1, 128.3, 128.4, 128.5, 128.7, 129.8, 129.9, 130.29, 130.35, 135.2, 135.5, 135.7, 136.1, 136.6, 137.0, 139.8, 140.9, 142.3, 142.7, 142.8, 143.3, and 143.9. EI MS m/z (%) 458 (M^+ , 100), 379 (5), 365 (4), 302 (5), 229 (5), 165 (6), 111 (4), 95 (6), and 69 (11). HR EI MS Found: 458.2039 (M^+). Calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{26}$: 458.2035.

2-5. 1 とジフェニルケテンの反応

アズレンキノン誘導体 (**1**) 43.0 mg (0.103 mmol) をトルエンに溶解し、加熱還流下でアゾジフェニルケトン 133 mg を滴下し、3 時間反応させた。減圧条件下溶媒を留去した後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン）で単離精製し、**3TPAQM** (17.8 mg, 28%) を得た。

3TPAQM: red crystals, mp 56–58 °C, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ =0.82 (5H, m), 0.87 (18H, m), 1.47 (2H, m), 5.33 (1H, dd, J =12.2, 8.3 Hz), 5.68 (1H, d, J =8.3 Hz), 6.35 (1H, dd, J =12.2, 2.0 Hz), 6.41 (1H, s), 6.46 (2H, s), 6.89 (1H, d, J =2.0 Hz), and 7.10–7.36 (20H, m). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ =13.9, 22.9, 26.6, 29.5, 34.8, 37.1, 45.0, 125.4, 126.9, 127.0, 127.1, 127.9, 128.0, 128.3, 128.7, 128.8, 129.1, 129.6, 129.8, 130.1, 130.2, 130.4, 134.7, 135.2, 136.0, 136.1, 137.1, 137.6, 140.9, 141.9, 142.2, 142.3, 143.0, 143.3, 146.2, and 186.6. FAB MS m/z (%) 719 ($\text{M}+\text{H}$, 64), 718 (100), 662 (18), 167 (33), and 165 (12). HR FAB MS Found: 719.4249 ($\text{M}+\text{H}$). Calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{55}\text{O}$: 719.4253.

2-6. 3-フェニルアズレンキノン誘導体 (**2**) の結晶構造

3-フェニルアズレンキノン誘導体 (**2**) のX線結晶構造解析は4軸型X線回折計Enraf-Nonius FR-590回折計 (ω - θ scan, empirical via φ scans, $T_{\min}$ =0.707, $T_{\max}$ =0.788, 8347 measured reflections, 7835 independent reflections, 4935 reflections with $> 2\sigma(I)$, R_{int} =0.0532, $\theta_{\max}$ =70.01°, $h=-28 \rightarrow 28$, $k=0$

→23, $l=-11 \rightarrow 0$, 2 standard reflections, frequency : 120min, intensity decay : 2.3%) を用いて測定し, 構造解析ソフト (*MolEN*, *SIR92*, *SHELXL93* (Refinement on F^2 , $R [F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0971$, $wR (F^2) = 0.3045$, $S = 1.122$, 7835 reflections, 490 parameters, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.035$, $\Delta\rho_{\max} = 0.492 \text{ e } \text{\AA}^3$, $\Delta\rho_{\min} = -0.507 \text{ e } \text{\AA}^3$, Extinction correction : *SHELXL*, Extinction coefficient : 0.0008(4)) を用いて構造解析を行った.

2 (orange prism, $0.47 \times 0.47 \times 0.40 \text{ mm}$) : $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_4$, $M_r = 362.45$, Monoclinic, $P2_1/a$, $a = 23.461(5) \text{ \AA}$, $b = 19.257(5) \text{ \AA}$, $c = 9.162(5) \text{ \AA}$, $\beta = 91.58^\circ$, $V = 4138(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.164 \text{ Mgm}^{-3}$. $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$, Cu- $K\alpha$ radiation, $\theta = 20.7\text{--}42.2^\circ$, $\mu = 0.597 \text{ mm}^{-1}$, $T = 296(2) \text{ K}$.

3. 結果と考察

3.1. ブロモアズレンキノン類と有機リチウム試薬との反応

4-ブロモ-2,6-*t*-ブチルフェニルトリメチルシリルエーテルに *n*-ブチルリチウムを加えて THF 中で 1 時間還流することで, リチオ体を発生させた. これに, 3-ブロモ-1,5-アズレンキノン (**3Br1.5AQ**) を加え, 抽出, 乾燥して, 溶媒を減圧条件下留去したのち, 残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離して, **1** および **2** を得た (**Fig. 2**).

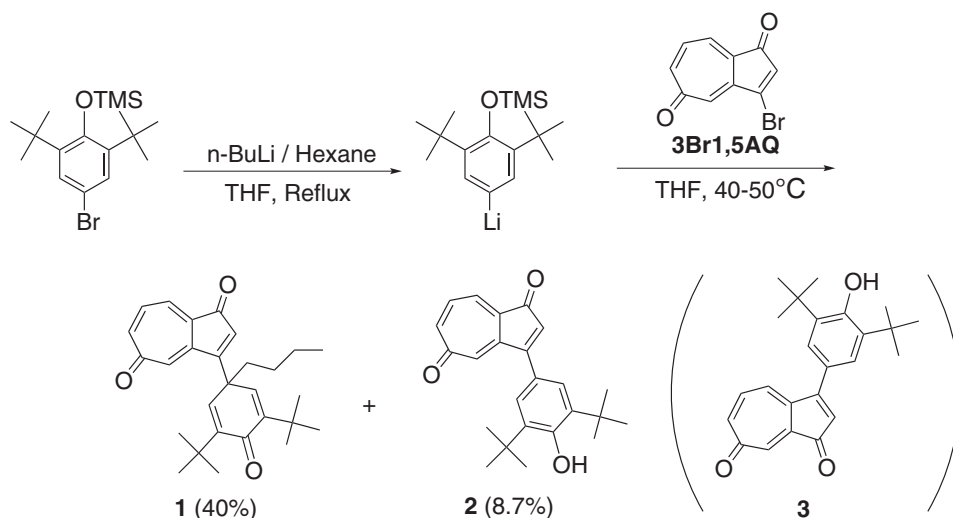
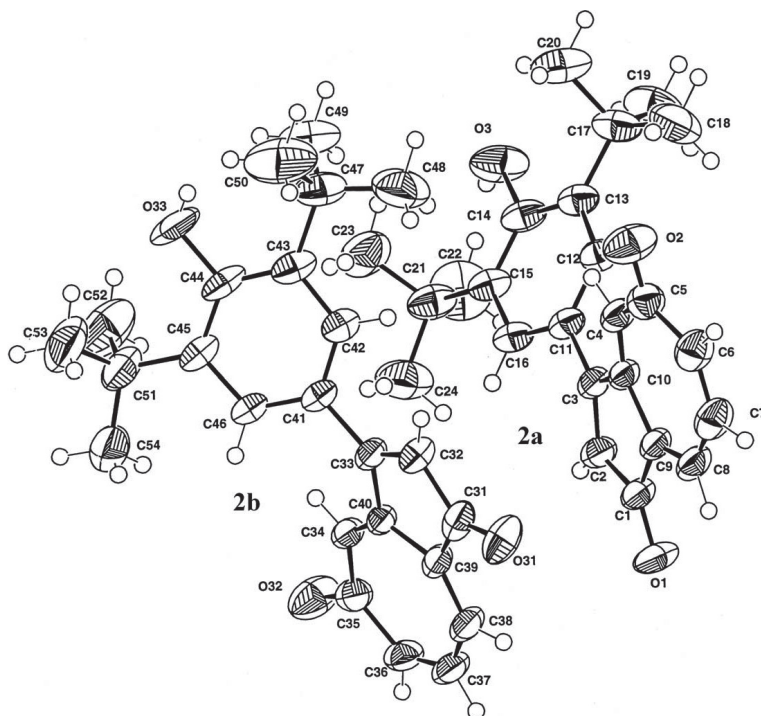


Fig. 2. Synthesis of **1** and **2**.

2 の構造式としては, フェニルリチウム誘導体が **1**, **2** 付加した後に, 脱HBrして生成する **3** の可能性があったが, 酢酸エチル溶液中で再結晶することにより単結晶を得ることができたので, X線構造解析により決定した. **Fig. 3** に **2** の分子構造 (ORTEP図) を示した.

2 の結晶系は単斜晶系, 空間群は $P2_1/a$, 充填分子数は 4 であり, 単位格子中に 2 分子独立 (**2a**, **2b**) で存在していた. **Table 1** に **2a** と **2b** の結合長を示した.

Fig. 3. ORTEP diagram of **2**.

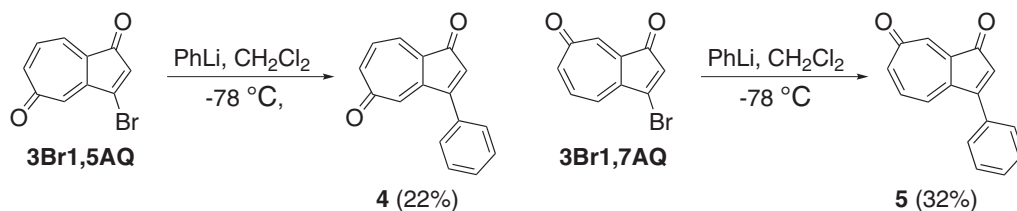
一方、**1**の ^1H NMRスペクトルには $\delta=0.87\text{--}2.00$ にかけてのアルキル鎖のシグナルが観測され、**2**で観測された水酸基のシグナルが消失していた。また、 ^{13}C NMRスペクトルにおいて、**2**では2本しか観測されなかったカルボニル基のシグナルが、**1**では $\delta=184.9, 186.7, 192.1$ と3本観測されたことから、**1**は系内で生成した $n\text{-BuBr}$ が**2**にC-アルキル化して生成した構造であると決定した。

そこで、3-ブromoアズレンキノン (**3Br1,5AQ**, **3Br1,7AQ**) の臭素原子の反応性を利用し、有機リチウム試薬を用いてアズレンキノン3位へのフェニル基の導入を試みた。**3Br1,5AQ**および**3Br1,7AQ**を乾燥ジクロロメタンに溶解し、フェニルリチウムを加えて、 -78°C で30分室温で1時間反応させたところ、3位にフェニル基が置換した**4**および**5**が得られた (Fig. 4)。

4の構造は ^1H NMRスペクトルの $\delta=7.31\text{--}7.44$ にかけて5Hのフェニル基のシグナルが観測され、七員環水素のシグナルは、アズレンキノンと比較して高磁場側にシフトしていることから決定した。また、**5**も同様に、 $\delta=7.28\text{--}7.43$ にかけて5Hのフェニル基のシグナルが観測され、七員環水素のシグナルがアズレンキノンと比較して高磁場側にシフトしていることから決定した。このように、ブromoアズレンキノンに有機リチウム試薬を反応させることで、様々な3位置換アズレンキノン誘導体を合成できることがわかった。

Table 1. Selected geometric parameters of **2a** and **2b** (Å)

2a		2b	
O1–C1	1.233 (4)	O31–C31	1.229 (4)
O2–C5	1.233 (4)	O32–C35	1.229 (4)
O3–C14	1.378 (4)	O33–C44	1.383 (4)
C1–C2	1.470 (5)	C31–C32	1.452 (4)
C1–C9	1.483 (5)	C31–C39	1.478 (5)
C2–C3	1.362 (4)	C32–C33	1.344 (5)
C3–C11	1.471 (4)	C33–C41	1.478 (4)
C3–C10	1.487 (4)	C33–C40	1.501 (4)
C4–C10	1.347 (4)	C34–C40	1.335 (4)
C4–C5	1.449 (5)	C34–C35	1.460 (5)
C5–C6	1.461 (5)	C35–C36	1.467 (5)
C6–C7	1.355 (5)	C36–C37	1.335 (5)
C7–C8	1.420 (6)	C37–C38	1.419 (5)
C8–C9	1.339 (5)	C38–C39	1.354 (4)
C9–C10	1.461 (4)	C39–C40	1.456 (4)
C11–C16	1.380 (5)	C41–C46	1.385 (5)
C11–C12	1.391 (4)	C41–C42	1.385 (5)
C12–C13	1.397 (4)	C42–C43	1.397 (5)
C13–C14	1.385 (5)	C43–C44	1.400 (5)
C13–C17	1.541 (5)	C43–C47	1.548 (5)
C14–C15	1.423 (5)	C44–C45	1.400 (5)
C15–C16	1.398 (4)	C45–C46	1.403 (4)
C15–C21	1.519 (5)	C45–C51	1.532 (5)
C17–C19	1.533 (6)	C47–C49	1.532 (7)
C17–C18	1.540 (6)	C47–C48	1.532 (7)
C17–C20	1.550 (6)	C47–C50	1.550 (6)
C21–C22	1.517 (6)	C51–C52	1.521 (6)
C21–C24	1.530 (6)	C51–C54	1.536 (7)
C21–C23	1.533 (6)	C51–C53	1.540 (6)

**Fig. 4.** Synthesis of **4** and **5**.

3.2. 置換アズレンキノン類とジフェニルケテンとの反応

これまでに、森らは3-ブromo-1,5-アズレンキノン (**3Br1,5AQ**) や3-ブromo-1,7-アズレンキノン (**3Br1,7AQ**) にジフェニルケテンを反応させることで、アズレンキノンのカルボニル基にジフェニルメチレン基を導入したテトラフェニルアズレンキノジメタン構造を持つ興味深い化合物が得られることを報告している¹⁴⁾。本研究においても、1,5-アズレンキノン並びに**2**にジフェニルケテンを反応させることにより、テトラフェニルアズレンキノジメタン誘導体**TPAQM** (43%), **3TPAQM** (28%) を得ることができた (**Fig. 5**)。 **TPAQM**の構造は¹H NMRスペクトルにおける4つのフェニルのシグナルが観測され、¹³C NMRスペクトルにおいてもカルボニル炭素のシグナルが消失し、MSスペクトルの値から2つのカルボニル基にジフェニルメチレン基が置換していることがわかった。さらに、**TPAQM**のアズレン環水素のシグナルはアズレンキノンよりも全体的に高磁場にシフトしていることから、酸素原子の非遮蔽効果が消え、新たに加わったベンゼン環の遮蔽効果によるものと考えられる。また、**3TPAQM**の構造も**TPAQM**と同様、¹H NMRスペクトル、¹³C NMRスペクトル並びにMSスペクトルの結果から、2つのカルボニル基にジフェニルメチレン基が置換していることがわかった。

これらのことから、置換アズレンキノンにジフェニルケテンを反応させることにより、置換基を持つテトラフェニルアズレンキノジメタンを合成することができた。

3.3. テトラフェニルアズレンキノジメタン類の吸収スペクトル

π 共役化合物は、ラジカルやカチオン、アニオンの安定化、光機能の発現などの特異な物性のため数多くの研究が報告されている。例えば、七員環共役化合物であるヘプタフルベンは8位に電子吸引性置換基を導入すると、分極による6 π 電子構造の寄与が大きくなり分子の安定性が増大する。テトラフェニルアズレンキノジメタンも、酸性溶液中で安定なカチオン生成するものと考えられる。そこで、**TPAQM**および**3TPAQM**のトリフルオロ酢酸-クロロホルム溶液中でのUVスペクトルを測定した (**Fig. 6**)。

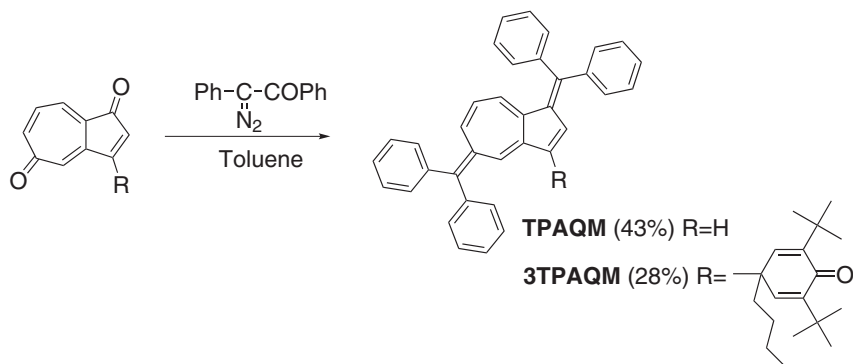


Fig. 5. Synthesis of **TPAQM** and **3TPAQM**.

TPAQMの 0-10%トリフルオロ酢酸-クロロホルム溶液中でのUVスペクトルを測定したところ、**TPAQM**はクロロホルム溶液中では440 nmに吸収を示したが、トリフルオロ酢酸を加えることにより、440 nmの吸収は減少し、503 nmに新たな吸収が観測された。この吸収スペクトル変化は3-プロモテトラフェニルアズレンキノジメタン¹⁴⁾のスペクトル変化と類似していることから、**TPAQM**も3-プロモテトラフェニルアズレンキノジメタン^{14,15)}と同様の、酸性溶液中で安定なカチオン種が存在しているものと考えられる (Fig. 7)。一方、**3TPAQM**のトリフルオロ酢酸添加時における吸収スペクトル変化を測定したところ、クロロホルム中では369 nmに吸収を示すが、トリフルオロ酢酸を加えることにより369 nmの吸収は減少し、500 nm付近に新たな吸収が観測された。このスペクトル変化からも、**3TPAQM**は3-プロモテトラフェニルアズレンキノジメタンや**TPAQM**と同様、酸性溶液中で安定なカチオン種が存在しているものと考えられる。

以上、3-プロモ-1,5-アズレンキノンの有機リチウム試薬との反応により、3位に様々な置換基を導入できることを見出し、さらに、置換アズレンキノンにジフェニルケテンを反応させることにより、さらに π 共役系置換基を増やしたテトラフェニルアズレンキノジメタンを合成することができた。

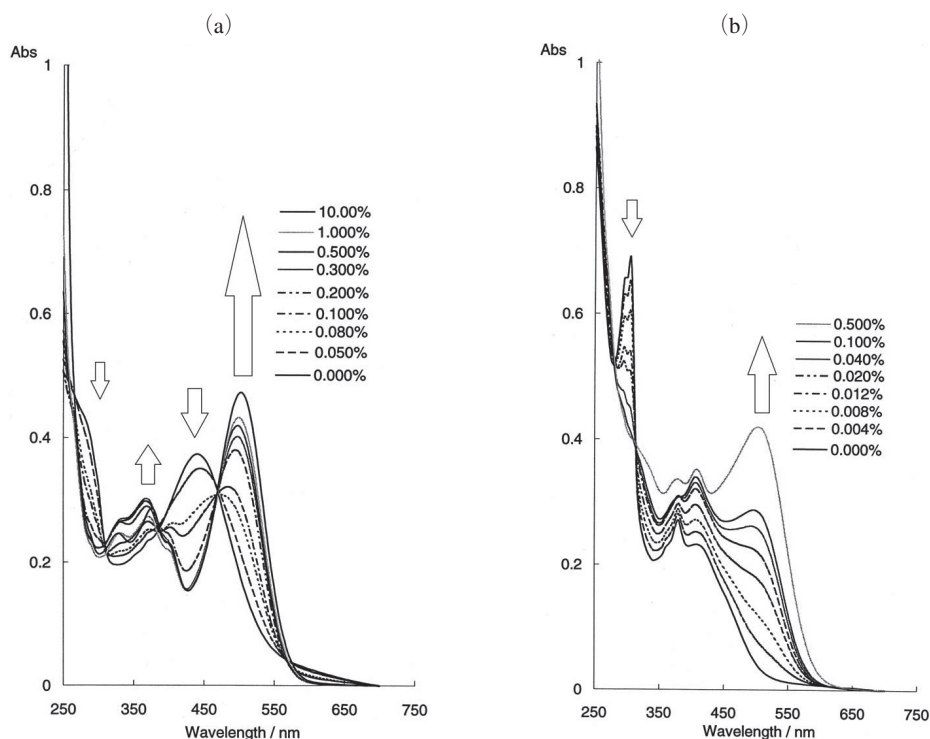


Fig. 6. UV-vis spectral changes of (a) **TPAQM** and (b) **3TPAQM** at various volume percentages of CF_3COOH in CHCl_3 .

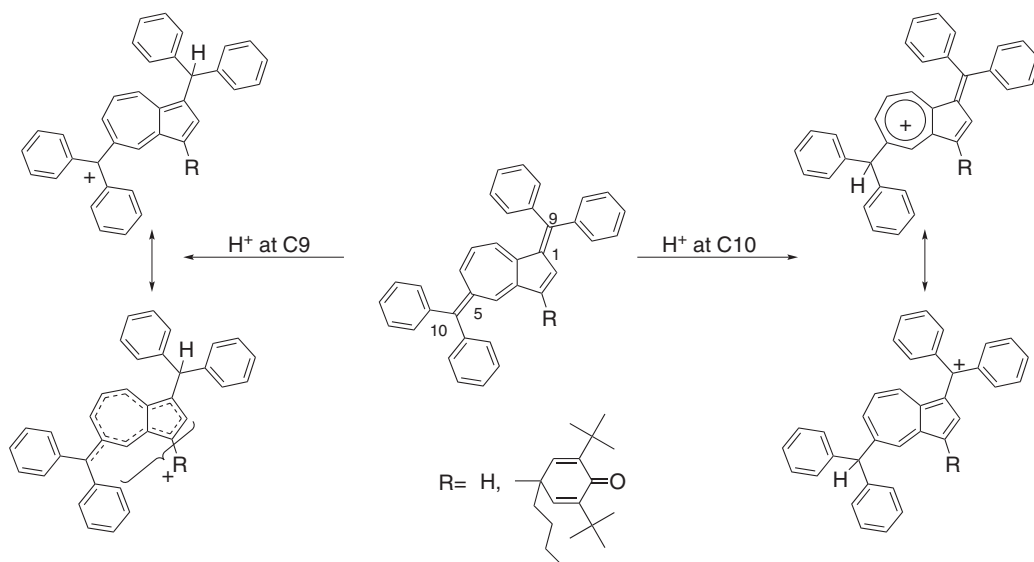


Fig. 7. Protonation of TPAQM and 3TPAQM.

参考文献

- 1) S. Patai and Z. Rappoport, "The Chemistry of Quinoid Compounds", John Wiley & Sons, New York (1988).
- 2) R. Thomson, "Naturally Occurring Quinones: Recent Advances 3rd Ed.", Chapman and Hall, London (1987), pp. 1-737.
- 3) T. Nozoe, "Seven Years in Organic Chemistry", ed. By J. I. Seeman, ACS., Washington DC (1991), pp. 91-100, pp. 160-171.
- 4) A. Marsili and M. Isola: *Tetrahedron*, **23**, 1037 (1967).
- 5) W. Ried and J. Ehret: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **7**, 737 (1968).
- 6) S. Ito, M. Fujita, N. Morita and T. Asao: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 3611 (1995).
- 7) K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss and C. König: *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **661**, 52 (1963).
- 8) L. T. Scott, M. D. Rozeboom, K. N. Houk, T. Fukunaga, H. J. Lindner and K. Hafner: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5169 (1980).
- 9) T. Nozoe and H. Takeshita: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1149-1178 (1996).
- 10) T. Nozoe, T. Asao, H. Susumago and M. Ando: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1471 (1974).
- 11) T. Nozoe, T. Asao, M. Yasunami, H. Wakui, T. Suzuki and M. Ando: *J. Org. Chem.*, **60**, 5919 (1995).
- 12) K. Saito (Ed.), "Troponoid Kagaku", ICP Co., Japan (2008).
- 13) Y. Z. Yan, K. Hirowatari, K. Kubo, N. Kato, A. Mori, H. Takeshita and T. Nozoe: *Heterocycles*, **54**(1), 291-299 (2001).
- 14) A. Mori, Y. Z. Yan, H. Takeshita and T. Nozoe: *Chem. Lett.*, **1997**, 689.
- 15) S. Ito, N. Morita and T. Asao: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 1409 (1995).