

## 2,2-ジクロロ-1'-メチルスピロ〔シクロプロパン-1,9'-フルオレン〕誘導体の開環反応<sup>1)</sup>

梶返 昭二\*・小浜 俊男\*・藤原 敏雄\*\*・曾根 一人\*\*\*・西田 晶子\*

### Ring-opening Reaction of 2,2-Dichloro-1'-methyl-spiro [cyclopropane-1,9'-fluorene] Derivatives

Shoji KAJIGAESHI, Toshio KOHAMA, Toshio FUJIWARA, Kazuhito SONE  
and Akiko NISHIDA

#### Abstract

The ring opening reactions of trans-2,2-dichloro-1'-methyl-spiro [cyclopropane-1,9'-fluorene] derivatives [1] with silver ion in alcohols and with  $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$  in xylene gave (Z)-9-(1-chloroethenyl)-9-methoxy-1-methylfluorene derivatives [6] and (Z)-9-(1-chloroethenyl)-1-methylfluorene derivatives [11], respectively. The thermal decomposition of [1] in HCB gave (Z)-9-chloro-9-(1-chloroethenyl)-1-methylfluorene derivatives [9]. In any cases, 9-alkylidene fluorene derivatives (such as [7] and [10]) did not obtained. That is, it turned out that 1-methyl group in fluorene ring controlled the direction led the products ([6], [9] and [11]) from the allyl cation [8], ring opening intermediate, by its steric evidence.

#### 1. 緒 言

すでに我々は、2,2-ジクロロスピロ〔シクロプロパン-1,9'-フルオレン〕誘導体の合成とこれらの塩基による開環反応<sup>2)</sup>や、銀イオンによるソルボリシス<sup>3)</sup>について報告した。またこれらのキシレン中加熱下での  $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$  との反応で、興味ある4員環化合物が得られることを報告した<sup>4)</sup>。このたび我々は、フルオレン核1位にメチル基を導入したいくつかの2,2-ジクロロ-1'-メチルスピロ〔シクロプロパン-1,9'-フルオレ

ン〕誘導体〔1〕を合成して、種々の条件下での開環反応をおこない、フルオレン核1位のメチル基が、どのように〔1〕の開環反応に影響をおよぼすか検討したので、結果を報告する。

#### 2. 結果と考察

##### 2.1 誘導体〔1〕の合成

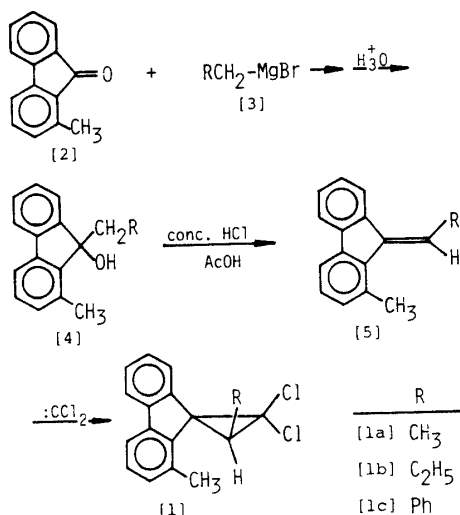
1-メチルフルオレン<sup>5)</sup>を酸化して1-メチルフルオレン<sup>6)</sup>〔2〕とし、ついでこれにグリニヤール試薬〔3〕を作用させて9-アルキル-1-メチル-9-フルオレノール〔4〕を合成した。さらに〔4〕に酢酸中濃塩酸を作用させて脱水生成物9-アルキルデンフルオレン誘導体〔5〕とした。なお生成物〔5〕は、単一物質として得られることから、立体障害の少ないトラ

\*工業化学科

\*\*大学院工業化学専攻 (現・津村順天堂)

\*\*\*工業化学科 (現・日本精蠟)

ンス体である断定した。〔5〕にジクロロカルベン (:CCl<sub>2</sub>) を付加させて〔1〕を合成した。この場合 :CCl<sub>2</sub> は CHCl<sub>3</sub> と層間移動触媒であるベンジルトリエチルアンモニウムクロリドを含む50%NaOH水溶液との反応で発生させた<sup>7)</sup>(図式1)。:CCl<sub>2</sub> は一重項カルベンで二重結合へシス付加することから、〔1〕は図に示すように1-CH<sub>3</sub>とRとがトランス配置をとったシクロプロパン体である。



Scheme 1

## 2.2 〔1〕の銀イオンによるアルコールシス

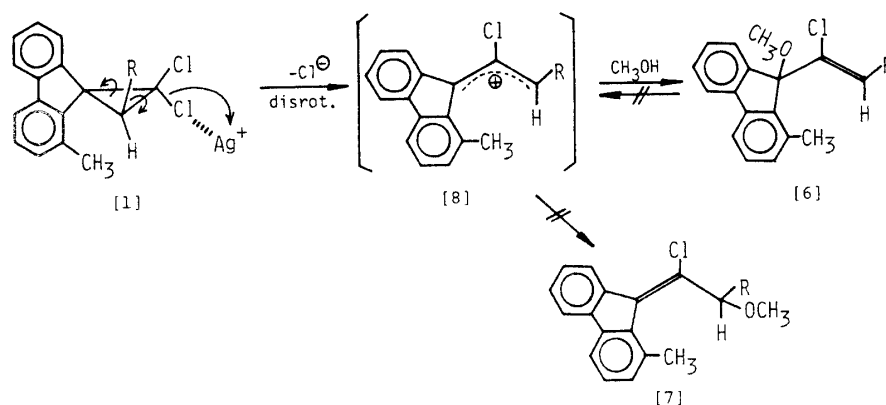
〔1〕をメタノール中、AgClO<sub>4</sub>と長時間加熱還流したところ、1-メチル-9-メトキシ-9-(1-クロロエチニル)フルオレン誘導体(Z体)〔6〕が得られた。この場合の開環反応を図式2に示す。

すなわち、Woodward-Hoffmann 則に従い、〔1〕のClがAg<sup>+</sup>によりCl<sup>-</sup>として引き抜かれると同時に協奏的に逆旋的に三員環が開環してアリルカチオン〔8〕

を生成し、ついでこの〔8〕にメタノールが攻撃して〔6〕が生成したと考えられる。この場合フルオレン核9位が二重結合と共役した化合物9-アルキリデンフルオレン誘導体〔7〕は得られなかった。すでに我々は、無置換の2,2-ジクロロスピロ〔シクロプロパン-1,9-フルオレン〕誘導体のAg<sup>+</sup>による開環ソルポリシスで〔6〕のタイプのオレフィンが生成し、ついでこのものが再びアリルカチオンを経て〔7〕のタイプの共役オレフィンへ転移することを確認している。すなわち〔6〕のタイプのオレフィンは速度論支配生成物であり、〔7〕のタイプのは平衡支配生成物であると考えた<sup>3)</sup>。このたび我々はこの反応を経時的に追跡したが、〔7〕を確認することはできなかった。

図式2に示す開環反応の経過をエネルギー図で図示する(図1)。遷移状態〔B〕は遷移状態〔A〕よりも、アリルカチオンからのエネルギー障壁が高いことが予想される。すなわち〔B〕では、フルオレン核1位のCH<sub>3</sub>基と[-C<sup>+</sup>HR...OH-CH<sub>3</sub>]グループとがシス位の配置をとり、両者の間に大きな立体障害が存在するが、〔A〕では二重結合のシス位同志にそのような大きなこみ合いは無いと考えられる(図においてΔE<sub>2</sub>>ΔE<sub>1</sub>)。したがって、アリルカチオン〔8〕とCH<sub>3</sub>OHとの反応は、より安定な遷移状態〔A〕を経て生成物〔6〕を与えたものと解釈される。また、〔6〕から〔7〕への転移が認められなかったのは、〔7〕の基底状態のエネルギーは、〔6〕のそれよりも高く、〔7〕が〔6〕に較べてはるかに不安定なためであろう。

なお〔1〕の銀イオンによる協奏的開環反応には、つぎの図式3に示す経路も考えられる。この場合、生成するカルボニウムイオン〔8'〕は、CH<sub>3</sub>基とClとの立体障害により〔8〕に較べて不安定となるため、我々は〔8'〕を経るソルポリシスはおこらないものと考えて除外した。



Scheme 2

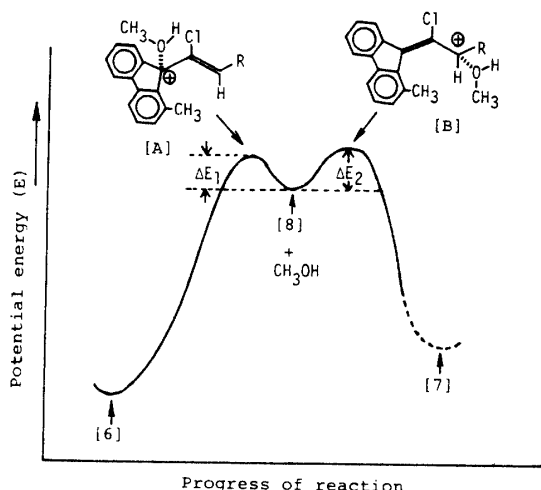
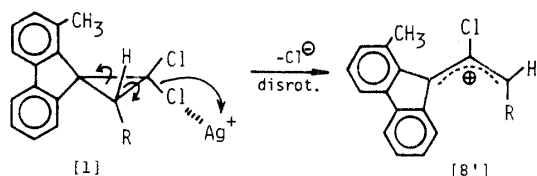


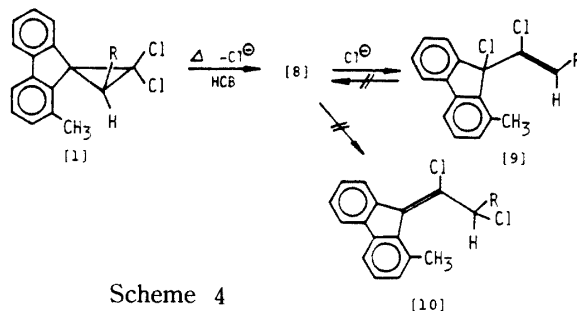
Fig. 1 Energy profile for the two courses in the reaction [8] + CH<sub>3</sub>OH → product.



Scheme 3

### 2.3 [1] の HCB 中での熱分解

上述の銀イオンによる脱塩素イオン化と同じように、誘導体 [1] は、溶媒中加熱すれば塩素陰イオンが脱離して開環することが期待される。このたび我々は NMR 試料管を用い、これに [1] のヘキサクロロブタジエン (HCB) 溶液を加え、あらかじめ 150°C に加熱した油溶液中にひたして [1] を分解させた。分解生成物の割合は、<sup>1</sup>H-NMR で経時的に追跡した。[1a] の場合、6 時間加熱すると原料のピークは完全に消失した。結果として、図式 4 に示すように、(Z)-9-クロロ-9-(1-クロロプロペニル)-1-メチルフルオレン誘導体 [9a] のみが生成し、フルオレン核 9 位が二重結合と共役した 9-アルキリデンフルオレン誘導体 [10a] の生成は認められなかった(このことは、多量の [1] を HCB にとかし、油溶液中で熱分解した生成物を実際に分離して確かめた。実験の部参照)。[10] が得られないのは、2.2 で述べたように、[10] は立体的こみ合いが大きく不安定なためであろう。なお、[1a] を HCB にとかし 100°C に加熱した場合は、長時間経ても原料回収に終わった。また、[1a] のキシレン溶液を 1 時間加熱還流したところ、[1a] の 1/4 が [9a] へ変化した。

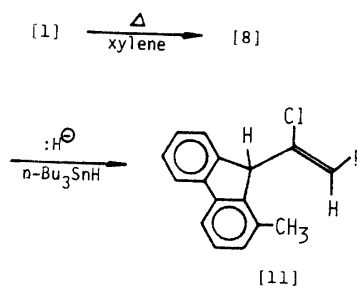


Scheme 4

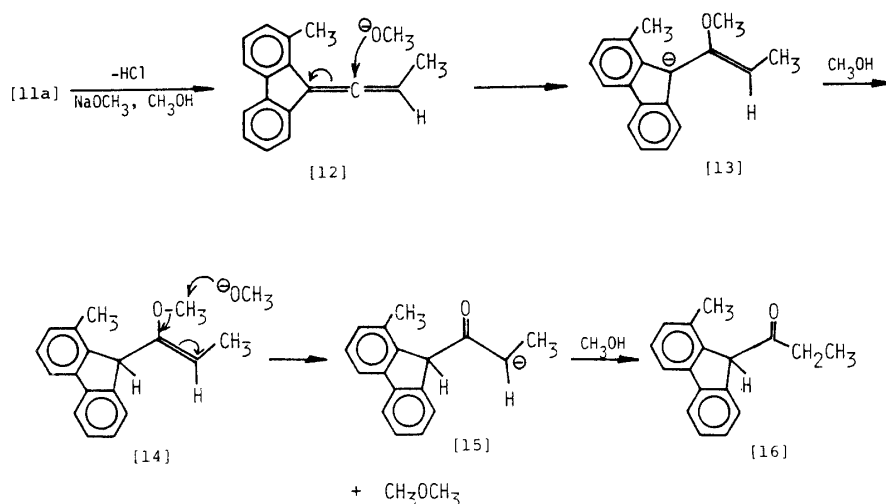
### 2.4 [1] のキシレン溶媒中での n-Bu<sub>3</sub>SnH との反応

[1] と n-Bu<sub>3</sub>SnH とのキシレン溶液を長時間加熱還流させたところ、単一の生成物が得られた。<sup>1</sup>H-NMR よりこのものは 9-(1-クロロエチニル)フルオレン誘導体 [11] であることが判明した(図式 5)。すなわち [11] は、[1] の加熱分解により生成する [8] に、n-Bu<sub>3</sub>SnH よりのヒドリドイオンが結合して得られる。このさい、無置換の 2.2-ジクロロスピロ〔シクロプロパン-1.9'-フルオレン〕誘導体の場合のように、アレン体が 2 分子環化付加したシクロブタン化合物は得られなかった。また、[11] において R=CH<sub>3</sub> である [11a] を例にとり、DMSO 中トリメチルアミンや、テトラヒドロフラン中 LiAlH<sub>4</sub> を用いて脱 HCl 化をおこなったが、いずれの場合にも、目的とするアレン体やシクロブタン化合物を単離することはできなかった(<sup>1</sup>H-NMR で原料の [11a] は完全に消失していることを確認)。

つぎに [11a] にメタノール中 NaOCH<sub>3</sub> を加熱下反応させたところ、54% 収率でエチル (1-メチル-9-フルオレニル) ケトン [16] が得られた。推察される反応式を図式 6 に示す。すなわち、まず [11a] がメトキシドイオンにより脱 HCl 化をおこなってアレン中間体 [12] が生成し、ついでこの [12] にメトキシドイオンが反応して 9-フルオレニルアニオン体 [13] を経て [14] となり、このエノールエーテル体がさらにメト



Scheme 5



キシドイオンによる脱メチル化し、[15]を経て[16]となったものを推定した。

以上のように、[1]の開環反応では、すべて $\text{Cl}^-$ の脱離によるW-H則にもどずいたアリルカチオンが生成し、ついでフルオレン核1位のメチル基による立体障害をさける方向に反応が進んで生成物を与えるという、興味ある結果が得られた。

### 3. 実験

$^1\text{H-NMR}$  スペクトルは日本電子MH-100型により、TMSを内部標準として測定した。IR スペクトルは日本分光IRA-1型を用いて測定した。融点はすべて補正していない値である。

#### 3.1 9-置換1-メチル-9-フルオレノール誘導体 [4]の合成

##### 3.1.1 9-エチル-1-メチル-9-フルオレノール [4a]

窒素気流下エーテル溶媒中臭化エチル (1.31g, 12 mmol) とマグネシウム0.36g, 15mg atm) より臭化エチルマグネシウムを調製した。このGrignard溶液に1-メチルフルオレノン[2] (1.94g, 10mmol) のベンゼン溶液を加えて1時間加熱還流した。ついで希塩酸で分解し、水洗乾燥後溶媒を留去すると結晶が得られる。これを石油ベンジンで洗って精製した。無色の結晶, 1.84g (82%), mp116–118°C。

IR(KBr) :  $\nu_{\text{OH}}$ 3280 $\text{cm}^{-1}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$ 0.33 (3H, t,  $\text{CH}_3$ ), 2.25 (1 H, s, OH), 2.28 (2

H, q,  $\text{CH}_2$ ), 2.47 (3H, s, 1- $\text{CH}_3$ ), 6.9–7.6 (7 H, m, Harom)。

##### 3.1.2 1-メチル-9-プロピル-9-フルオレノール [4b]

上述の方法で、臭化プロピルとマグネシウムよりのGrignard試薬に[2]を作用させて合成した。白色結晶, 収率78%, mp116–117°C, IR(KBr) :  $\nu_{\text{OH}}$ 3100–3500 $\text{cm}^{-1}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$ 0.66 (3H, t,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.9–2.7 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.24 (2H, t,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.49 (3H, s, 1- $\text{CH}_3$ ), 7.0–7.7 (2H, m, Harom)。

##### 3.1.3 9-ベンジル-1-メチル-9-フルオレノール [4c]

同様にして[4c]を合成した。白色結晶, 収率82%, mp166–168°C, IR(KBr) :  $\nu_{\text{OH}}$ 3255 $\text{cm}^{-1}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$ 2.21 (1H, s, OH), 2.72 (3H, s, 1- $\text{CH}_3$ ), 3.38, 3.59 (2H, two d,  $J_{\text{gem}}=14\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{ph}$ ), 6.7–7.7 (12H, m, Harom)

#### 3.2 9-アルキリデン-1-メチルフルオレン誘導体 [5]の合成

##### 3.2.1 (E)-9-エチリデン-1-メチルフルオレン [5a]

[4a] (2.0g) を酢酸 (20ml) にとかし、濃塩酸 (3 ml) を加えて4時間加熱還流した。放冷後反応物を水中に注ぎ、生じた結晶をベンゼンで抽出した。ベンゼン層を水洗後無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ベンゼン

ンを留去した。得られた粗生成物をアルミナカラムクロマトグラフィー（ベンゼンを溶媒ならびに溶離液として使用）により分離し、エタノールから再結晶した。白色結晶, 1.34g (73%), mp77-79°C, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ2.39 (3H, d, =CH-CH<sub>3</sub>), 2.58 (3H, s, 1-Me), 6.8-7.9 (8H, m, =CH-CH<sub>3</sub> and Harom).

### 3.2.2 (E)-1-メチル-9-プロピリデンフルオレン〔5b〕

上述の方法により〔4b〕を脱水して合成した。白色結晶, 収率34%, mp88-90°C, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ1.30 (3H, t, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.61 (3H, s, 1-CH<sub>3</sub>), 2.87 (2H, m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 6.83 (1H, t, =CH-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 7.0-7.9 (7H, m, Harom).

### 3.2.3 (E)-9-ベンジリデン-1-メチルフルオレン〔5c〕

白色結晶, 収率74%, mp84-87°C, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ2.72 (3H, s, 1-Me), 6.9-7.8 (8H, m, =CH-ph and Harom).

## 3.3 2.2-ジクロロ-1'-メチルスピロ〔シクロプロパン-1.9'-フルオレン〕誘導体〔1〕の合成

### 3.3.1 (E)-2.2-ジクロロ-3.1'-ジメチルスピロ〔シクロプロパン-1.9'-フルオレン〕〔1a〕

ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド (0.3g) を水酸化ナトリウム水溶液 (50%, 25ml) にとかし, これに〔5a〕 (1.9g, 9 mmol) のクロロホルム (10ml) 溶液を加えて40°Cに4時間攪拌した。反応物を水中に注ぎ, エーテルで抽出した。エーテル層は乾燥後濃縮すると油状物が得られた。これをベンゼン-石油ベンジン (1:1) にとかし, アルミナカラムクロマトグラフィーをおこなって結晶を得た。石油ベンジンから再結晶。灰白色結晶, 1.49g (56%), mp126-128°C, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ1.68 (3H, d, CH-CH<sub>3</sub>), 2.50 (3H, s, 1-CH<sub>3</sub>), 3.53 (1H, q, CH-CH<sub>3</sub>), 6.8-7.8 (7H, m, Harom).

### 3.3.2 (E)-2.2-ジクロロ-3-エチル-1'-メチルスピロ〔シクロプロパン-1.9'-フルオレン〕〔1b〕

上述の〔1a〕を合成したと同じ方法により〔1b〕を合成した。白色結晶, 収率42%, mp90-92°C, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ1.14 (3H, t, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) 2.12 (2H, m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.58 (3H, s, 1-CH<sub>3</sub>), 3.47 (1

H, t, CH-CH<sub>2</sub>).

### 3.3.3 (E)-2.2-ジクロロ-1'-メチル-3-フェニルスピロ〔シクロプロパン-1.9'-フルオレン〕〔1c〕

上述の同様の方法で〔1c〕を合成した。白色結晶, 収率72%, mp163-165°C, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ2.64 (3H, s, 1-CH<sub>3</sub>), 4.82 (1H, s, CH-ph), 6.18 (1H, d, 8'-H), 6.8-7.8 (11H, m, Harom).

## 3.4 〔1〕の銀イオンによるアルコールシス

### 3.4.1 〔1a〕のメタノール中で銀イオンによる開環

3.4の代表例として〔1a〕の銀イオンによるメタノリシスについて述べる。〔1a〕 (0.15g, 0.2mmol) と過塩素酸銀 (0.22g, 1 mmol) をメタノール (5 ml) に加え, この混合物を遮光して48時間加熱還流した。反応物より銀塩を口別し, 口液のメタノール溶液を留去し, さらにエーテルと水を加えて完全に銀塩を除いた。エーテル層は乾燥後濃縮し, 得られた油状物にメタノールを加えた。このとき結晶化する。口別し乾燥して, (Z)-9-(1-クロプロペニル)-9-メトキシ-1-メチルフルオレン〔6a〕を得た。灰白色結晶, 0.13g (85%), mp69-72°C, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ1.85 (3H, d, =CH-CH<sub>3</sub>), 2.32 (3H, s, 1-CH<sub>3</sub>), 2.80 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 6.46 (1H, q, =CH-CH<sub>3</sub>), 6.8-7.6 (7H, m, Harom).

### 3.4.2 〔1b〕のメタノール中での銀イオンによる開環

〔1a〕の場合と同じように処理して, (Z)-9-(1-クロプロペニル)-9-メトキシ-1-メチルフルオレン〔6b〕を得た。黄色油状物, 収率35%, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ1.04 (3H, t, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.28 (2H, q, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.38 (3H, s, 1-CH<sub>3</sub>), 2.84 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 6.45 (1H, t, =CH-), 7.0-7.9 (7H, m, Harom).

### 3.4.3 〔1c〕のエタノール中での銀イオンによる開環

〔1a〕の場合と同じように処理して (Z)-9-(1-クロロ-2-フェニルエチニル)-9-エトキシ-1-メチルフルオレン〔6a〕を得た。黄色油状物, 収率, 50%, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ1.05 (3H, t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.38 (3H, s, 1-CH<sub>3</sub>), 2.95 (2H, q, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.8-7.8 (13H, m, =CH- and Harom).

### 3.5 [1]のHCB中での熱分解

#### 3.5.1 [1a]の熱分解

[1a] (0.15g, 0.2mmol) を HCB (5ml) にとかし、150°C で 8 時間加熱した。溶媒を減圧下留去し、ついでエタノールを加えて結晶化させて、(Z)-9-クロロ-9-(1-クロロプロペニル)-1-メチルフルオレン[9a]を得た。淡褐色結晶、0.024g (16%), mp121-124°C, <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ1.86 (3H, d, =CH-CH<sub>3</sub>), 2.40 (3H, s, 1-CH<sub>3</sub>), 6.72 (1H, q, =CH-CH<sub>3</sub>), 6.9-7.8 (7H, m, Harom).

#### 3.5.2 [1b]の熱分解

NMR 試料管に [1b] の HCB 溶液を入れ、これを 150°C に保った油浴にひたして、経時的に分解反応を NMR スペクトルから追跡した。結果として、1 時間で [1b] の 1/3 が分解し、8 時間で分解が完了した。生成物はその <sup>1</sup>H-NMR スペクトルから、(Z)-9-クロロ-9-(1-クロロブテニル)-1-メチルフルオレン[9b]であることが判明した。<sup>1</sup>H-NMR(HCB): δ1.05 (3H, t, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.26 (2H, m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.42 (3H, s, 1-CH<sub>3</sub>), 6.75 (1H, t, =CH-CH<sub>2</sub>), 7.0-7.8 (7H, m, Harom).

#### 3.5.3 [1c]の熱分解

[1b] の場合と同じく、NMR 試料管中で [1c] の HCB 溶液を 150°C の油浴中にひたして分解させた。15 分でほとんど分解し、50 分で分解は完了した。生成物は (Z)-9-クロロ-9-(1-クロロ-2-フェニルエテニル)-1-メチルフルオレン[9c]であることが判明した。<sup>1</sup>H-NMR(HCB): δ2.44 (3H, s, 1-CH<sub>3</sub>), 6.9-7.8 (13H, m, =CH-and Harom).

### 3.6 キシレン溶媒中における [1] と n-Bu<sub>3</sub>SnH との反応

代表例として [1a] のキシレン溶媒中での n-Bu<sub>3</sub>SnH との反応について述べる。[1a] (0.72g, 2.5mmol) と n-Bu<sub>3</sub>SnH (1.60g, 5.5mmol) をキシレン (5ml) に加え、この混合物を 4 時間加熱還流した。反応混合物から減圧下キシレンと生成した n-Bu<sub>3</sub>SnCl を留去し

た。得られた油状物はベンゼンにとかし、アルミナクロマトグラフィーをおこなって、(Z)-9-(1-クロロプロペニル)-1-メチルフルオレン [11a] を得た。白色針状晶、0.50g (79%), mp102-105°C. <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ1.86 (3H, d, =CH-CH<sub>3</sub>), 2.40 (3H, s, 1-CH<sub>3</sub>), 4.76 (1H, n, 9-H), 6.05 (1H, q, =CH-CH<sub>3</sub>), 7.0-7.8 (7H, m, Harom).

### 3.7 (Z)-9-(1-クロロプロペニル)-1-メチルフルオレン[11a]のメタノール中ナトリウムメトキシドとの反応

メタノール (5 ml) に金属ナトリウム (0.04g, 1.7 gatom) を加えてナトリウムメトキシドのメタノール溶液を調製した。これに [11a] (0.1g, 0.4mmol) を加えて 5 時間加熱還流した。反応物よりメタノールを留去し、これに水を加えたのち生成物をエーテルで抽出した。エーテル層は乾燥後留去して、エチル(1-メチル-9-フルオレニル)ケトン [16] を得た。白色結晶、0.05 g (54%), mp58-61°C, IR(KBr): ν<sub>C=O</sub>1700cm<sup>-1</sup>, <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ0.76 (3H, t, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.75 (2H, q, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.28 (3H, s, 1-CH<sub>3</sub>), 4.72 (1H, s, 9-H), 7.0-7.8 (7H, m, Harom).

### 参考文献

- 1) この報文を“スピロフルオレン (第 4 報)”とする。
- 2) E. Wada, S. Fujisaki, A. Nagashima, S. Kajigaeshi, Bull. Chem. Soc. Jpn., **48**, 739 (1975).
- 3) 和田英治・藤崎静男・長島晶子・村田 淳・梶返昭二, 日化, 1976, 477.
- 4) 西田晶子・古村隆司・秋山節子・水津 宏・藤崎静男・梶返昭二, 日化, 1987, 1802.
- 5) 西田晶子・吉本良夫・福田晴喜・藤崎静男・梶返昭二, 日化, 1984, 1409.
- 6) L. Chardonnens, R. Dousse, Helv. Chim. Acta, **50**, 321 (1967).
- 7) M. Makosza, M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett., 1969 4659.

(昭和63年4月15日受理)