非環状化合物におけるケトンの立体選択的還元と天然物合成への応用

大 石 武*・中 田 忠*

Stereocontrolled Reduction of Ketones in Acyclic Systems and Its Application to Natural Products Synthesis.

Takeshi OISHI*・Tadashi NAKATA*

Highly stereocontrolled reduction of α -methyl β -keto esters, 3-hydroxy-2-methyl ketones, and α,β -epoxy ketones with $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ has been described. In every case, the predominated products were found to be *erythro*-alcohols. A plausible mechanism to account for these high selectivity is discussed.

Synthetic studies of erythronolide A starting from *erythro*-3-hydroxy-2-methylpropionates prepared by the reduction of the corresponding β -keto esters with $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ have also been described.

1. はじめに

代表的なポリオキソマクロリド抗生物質であるエリスロマイシンAのアグリコンであるエリスロノリドAの構造は、ほぼ1のようにあらわすことができる。本化合物はたしかに14員環ラクトンではあるものの、本質的には多くのキラル中心を含む非環状化合物である。

Fig. 1

このような系を持つ化合物としては、ポリオキソ、ポリエーテル、そしてアンサマクロリド抗生物質、また、ポリエーテル（イオノホール）、大環状ラクタム抗生物質等数多く知られているが、非環状系における立体制御に関する手掛りがつかめないうまま、長い間合成対象からはずされていた。ところがここ数年来、この種の化合物の合成

研究が燎原の炎のように燃え広がり、誠に目覚ましい進展をみせている。現在はまだ発展途上にあり、今後どこまで発展するか予測しえないところがある。誠に魅力ある分野といえよう。

今まで行われた非環状化合物中のキラル中心導入法を振り返ってみると¹⁾ 1)すでに広範に研究されている脂環状化合物における立体制御反応を利用して必要な置換基を持った環状化合物を合成し、あとで開環して求めるキラル中心を形成するという方法、2)複数のキラル中心源として天然物、たとえば糖類を用い、それらのキラル中心を目的物の重要フラグメントに移しかえるという方法、そして3)非環状化合物における立体制御に基づく方法、の3種の方策が採用されている。そして初期の合成研究のほとんどは第1の方法に基づいて行われた。第1および第2の方法は、いわば方法論的には従来法の延長上にあると考えられるが、第3の方法は新しい発想に基盤がおかれており、この方法により目的を達成するためには、まず、新しい手法を開拓することから始めなければならない。今までは、一般に非環状系における反応の選択性は悪く、天然物合成には到底用いられないだろうという風潮があり、真剣に取り組まなかったという面もみられた。ところが、不完全ながらもある仮説をたて、それにもとづき実際に反応を行ってみると予期以上の選択性のあらわれる例が続々と見出され、今や、我々は昔ながらの保守的な考え方を變更せざるを得ない。唯

* 理化学研究所 ()

* The Institute of Physical and Chemical Research (Riken), ()

これら新しいジアステロ面区別反応²⁾はまだ開発途上にあり、ある特定の系においては素晴らしい選択性をみせるものの、適用範囲が必ずしも明らかになっていない場合が多い。一層、掘りさげた研究が待たれる。しかし、もちろん、今後斬新な反応が続々と見出され、上記の種々の複雑な天然物合成の主流となることはもはや疑いない。同時に、優れた選択性発現のメカニズムの解明には単なる直感的な考察では不十分で、より論理的な追求が必要である。物理有機化学の格好の研究対象となるので、この分野にも大きな刺激を与えるものと思われる。

ここで一応、現在までに開発され優れた結果が得られているジアステロ面区別反応の種類を紹介しておこう。

- i) アルドール縮合およびその関連反応
- ii) ハイドロボレーション
- iii) アリールアルコール、ホモ、およびビスホモアリールアルコールのエポキシ化反応
- iv) 活性二重結合に対するカルボキシレートアニオンの分子内攻撃
- v) カルボニル基への金属アルキルおよびメタルヒドリドの求核付加反応
- vi) シグマトロピー転位

詳しくは他の総説を参照していただくことにし¹⁾、本稿ではわれわれの行った非環状系における立体選択的ケトンの還元を中心に概観することにする。

2. α -メチル- β -ケトエステル類の $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ による還元

1978年、エリスロノリドBが³⁾そして1979年、エリスロノリドAが⁴⁾あいついで Corey らによって合成された。彼等はまず1を2個のフラグメントにわけ、そしてその各々を別々に合成しあとで結合するという方策を取った。その際、右半分に担当するセグメント2は、シクロヘキサノン誘導体3から合成したが、3に存在する多くの複雑な置換基は脂環状化合物における立体制御にもとづいて導入した(第1章、方法1参照)。われわれ

Fig. 2

もまた、エリスロノリドAの合成を企画したが、Corey らの方法とはちがって先に述べた第3の方法、すなわち、多くのキラル中心を非環状化合物におけるジアステロ面区別反応により合成しようとした。

エリスロノリドAを1のように表示したのでは分子全体の立体構造を把握するには好都合ではあるものの、合成に必要なキラル中心間の相互関係を視覚的に理解することはきわめて困難である。しかし、ラクトン部で切断して引き延ばし、4のように書き直すとにわかに全貌をとらえ易くなる。すなわち、4はその置換基の配列様式から生合成的にはポリケタイドに属し、従ってその最小単位は α -メチル- β -ケトエステル5であることがわかる。そして5は生体内ではNADHにより還元され、エリスロ-2-メチル-3-ヒドロキシプロピオン酸エステル6を与えることが知られているので、結局は6が4を構成する重要なフラグメントであることがわかる。そこで、6の立体選択的合成法の確立が4を合成するためにまず必要なプロセスであることが明らかとなり、その線にそって多くの研究がなされた¹⁾。研究の主体となったのはアルドール縮合であり、その分野では著しい進展がみられた。われわれはこれらとは全く別に、まさに生合成ルートにのっとり β -ケトエステル類5のジアステロ面区別還元にもとづき、エリスロ-6を合成しようとした。

Fig. 3

β -ケトエステル類のメタルヒドリドによる還元はすでに Canceil と Jacques によって報告されている⁵⁾。彼らは、ケトエステル7aをメタルヒドリドで還元して1,3-グリコールのエリスロ8およびスレオ9の混合物を得たが、 LiAlH_4 還元の際には90:10の比で8の生成が優先するのに対し、 KBH_4 (その後 LiAlH_4 処理)に際しては逆に73:27の比でスレオ体9が主生成物となることを見出している。

Fig. 4

この両者の相違を説明するのに、 LiAlH_4 還元においてはアルミニウムを含む6員環遷移状態モデルAが関与し、 H^- がより立体障害の少ない方から攻撃するのでエリスロ体が主として得られ、 KBH_4 還元ではこのような環状モデルが考えられないので別の要因が働いてスレオ体の生成が優先したと考えている。しかし、われわれは反応の初期段階ではケトンおよびエステルカルボニルが

Fig. 5

Li^+ に配位すると考える方がより合理的であるとし、モデルBaの関与を提唱した⁹⁾。そしてもしそれが正しいならば、たとえ金属ボロヒドリドを用いてもその金属カチオンがカルボニル基と強い配位結合を作る能力を有す

るならば、やはりBなる遷移状態をへて還元が進行すると考えた。しかも、この場合は、1,3-グリコールではなく、エリスロノリドA合成のための重要なシントンであるエリスロ-ヒドロキシエステル6が直接得られるはずである。そして、その目的のためには $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ がきわめてよく適合するに違いないと判断した。その理由は、 Zn^{++} が配位子と結合して安定な錯体を形成する能力を有しているためのみならず、本試薬がエーテルに可溶なので、アルコールのような極性溶媒中と違って Zn^{++} と β -ケトエステルとの錯体が溶媒との配位子交換をおこなうことが少なく、比較的安定に存在すると考えられるからである。事実、 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ を用いて種々の β -ケトエステル類の還元を行ったところ、表1に示すように予期以上の選択率で求むるエリスロ体10が得られることがわかった。特に、カルボニル基が、フェニル基または二重結合に共役している時(entry a~e)選択率はきわめて高い。一方、entry fのような、 R^1 が単なるアルキル基の時は選択性ははるかに劣る。当初は、長く、大きな R^1 により立体障害を受けたものと考えていたが、 R^1 をメチル基に変えたところ(entry g)さらに選択性が低下したので、それは誤りであることがわかった。現在は、カルボニル基が不飽和結合に共役している時、 Zn^{++} に対する配位能が増加するためと考えている。

このようにして得られた7dおよび7cを用いてエリスロノリドAのセコ酸4の部分合成を行った。すなわち、4を $\text{C}_8\sim\text{C}_{15}$ および $\text{C}_1\sim\text{C}_7$ の2つの部分にわけ、左の

Table 1

entry	R^1	R^2	R^3	erythro:threo	yield* ³
a:	Ph	Me	Me	>99 : <1* ¹	98 %
b:	Ph	Et	Me	>99 : <1* ¹	98 %
c:		Me	CH_2Ph	>99 : <1* ²	80 %
d:		Me	CH_2Ph	>99 : <1* ²	85 %
e:		Me	Me	10 : 1* ²	79 %
f:	PhCH_2CH_2	Me	Me	3 : 1* ²	98 %
g:	Me	Me	CH_2Ph	2 : 1* ²	95 %

*¹ Ratio after isolation

*² Ratio determined by NMR data

*³ Combined isolated yield

部分 ($C_8 \sim C_{15}$) 11 を 7d から、右の部分 ($C_1 \sim C_7$) 12 を 7c から合成しようと企画した。そして 11 を 7d から 11 工程で合成することに成功している。11 は 4 個の不斉中心を持っているが、ほとんど完全な立体制御のもとにそして高い収率 (7d ~ 11 までの総収率, 42%) で合成することができた。また、3 個の不斉中心を含む 12 も全く同様の方法で 7c から合成することに成功している⁷⁾。

Fig. 6

3. 1,2-不斉誘起反応に関する一般的考察

不斉炭素原子に隣接するカルボニル基に対して求核試薬が攻撃する時、一方のジアステレオマーが他方より過剰に生成することがある。このことを、1,2-不斉誘起反応という。第2章で述べた α -メチル- β -ケトエステルの $Zn(BH_4)_2$ 還元による選択的エリスロ-2-メチル-3-ヒドロキシエステルの合成反応はみごとな選択性の見られた1,2-不斉誘起反応である。異性体の生成比は、不斉炭素上の置換基の種類とそのコンホメーションにより強く影響を受けることがわかっている。第3章では1,2-不斉誘起反応について一般的に考察し一層の理解を深めることにする。まず、本反応の遷移状態としていくつものモデルが提出されているのでそれから解説することにする。

3.1. Open chain モデル Cram⁸⁾ はカルボニル

酸素と α 位の最も大きい置換基 L が *anti* に位置するコンホマー i が優位であるとし、試薬は最小の置換基 S 側から攻撃すると考えた。Cornforth⁹⁾ はハロゲンのような極性置換基 X が存在するときは、それとカルボニル酸素との反発を考慮して、互いに *anti* 位にくるようなコンホマー (dipolar モデル) ii が安定であるとしている。Karabatsos^{10a)} らはカルボニル酸素と置換基 M (中間の大きさ) または L が eclipsed になっているモデル iii a, b を、そして Felkin ら^{10b)} は、最大の α -置換基 L がカルボニル基に垂直であるようなモデル iv a および iv b を提出している。

Fig. 7

Anh ら^{11a)} は、これら種々のコンホマーに関して H^- が接近した時の遷移状態のエネルギーを *ab initio* 法で計算し、Felkin モデルが最も安定であると結論している。今、 C_1 に H^- が近づくとする。その時、 H^- の HOMO と π^*_{CO} 軌道との相互作用は π^*_{CO} 軌道のエネルギーが低い方が大きい。すなわち、遷移状態が安定となる。ここで、もし、 C_1-H^- 結合と C_2-L 結合が antiperiplanar の関係にあると π^*_{CO} と $\sigma^*_{C_2-L}$ との間に非常によい overlap が存在するので (図8), π^*_{CO} が安定化するだろう。したがって、 H^- が C_1 を C_2-L と antiperiplanar な方向から攻撃する時エネルギーが最も低いと考えられることができる。この遷移状態は、実は Felkin モデルそのものであり、Felkin モデルに論理的な裏付けをしたものと理解してよい。その際、 C_2 の置換基 X, Y, Z に

Fig. 8

関して, antibonding である $\sigma^*_{C_2-X}$, $\sigma^*_{C_2-Y}$, $\sigma^*_{C_2-Z}$ のエネルギーが低いほど antiperiplanar 効果は増加するので, X, Y, Z の優位さがきまる。また, Felkin は $R>C=O$ と考えてコンホマー *iva* が *ivb* より優位であるとしている。Anh らは酸素原子と H^- との間に “negative out of phase overlap” が存在するので (図 8 参照), H^- はその作用を軽減するよう矢印方向に位置をかえ, $C=O$ とのなす角が 90° より幾分大きい方向から攻撃するのが有利であるとしている^{11a, 11b})。そう考えると進入してくる H^- は R および C_2 置換基のかさ高さに直接影響を受けるようになり, その相互作用の大きさは $ivb' > iva'$ であることは言うまでもない。ここでまた, 結果的には Felkin の言う *iva* が *ivb* より優位であることを裏付けている。

Fig. 9

先に Canceil と Jacques は β -ケトエステル **7a** を KBH_4 で還元するとエリスロ:スレオ = 27:73 でスレオ体 **9** が優先的に得られることを示した。しかし, 同じ文献で, 2位の置換基をメチル基から *t*-ブチル基におきかえると, 今度は逆に 95:5 という高い選択性でエリスロ体 **13** が主生成物として得られると報告している。これらの結果

Fig. 10

を, Felkin-Anh のモデルを用いて説明してみよう。一般に K^+ との配位子との結合能力はきわめて弱いので図 5, B のような錯体形成をさほど重大に考える必要はない。したがって, **7a** の場合には単に C_2 の置換基が $CO_2Me > Me > H$ であると考えたと遷移状態は **15** のようにならわすことができ, スレオ体 **9** の生成が優先することがうなづける。しかし, もちろん, エリスロ体 **8** を与える **16** の寄与も考えられるので選択性は悪い。一方, C_2 の置換基が *t*-ブチルの時は $tBu > CO_2Me > H$ と考えての遷移状態 **17** が圧倒的に優先し, 高い選択性でエリスロ体 **13** が得られたものと考えることができる。

これらのモデルは, 不斉炭素上の置換基が aryl, alkyl,

Fig. 11

またはHのときだけ適用しうが選択性は一般に良くない。せいぜい2~4:1位のものである。**13**が95%という高い選択率で得られたのはむしろ例外と考えてよい。一般的には Anh らの指摘したように¹¹⁾ $\sigma^*_{C_2-X}$ のエネルギーが低い置換基を組み入れると選択性は向上するものと推定されるので, われわれは目下この点を検討中である。

3.2. cyclic モデル カルボニル基に隣接する不斉炭素原子に, $-OH$, $-NH_2$, $-CH_2NH_2$ 等の配位能を持った置換基が一個存在するとしよう。その時は, その置換基とカルボニル基がメタルカチオンとのキレーションにより同一方向をむいている図 12, V のようなモデルを経て反応が進行すると思われる¹²⁾。

Fig. 12

図 13 に, このようなケトン類のメタルヒドリド還元例を示す^{13, 14)}。一般に, 錯体形成に関与しない2個の置換基のかさ高さに大きな差がある時は選択性は良い。また置換基の配位能も選択性に大きく影響を与えることがわかる。たとえば, 配位能の弱い $-OH$ 基を持つ化合物 **18** の還元においては, 対応するアミノ化合物の場合より選択性は劣る¹⁴⁾。唯, この cyclic モデルが適用できる系においては, 置換基の種類と攻撃試薬との組み合わせが良い時は素晴らしい選択性が発現することがある(たとえば, 表 1 参照)ので, 非環状化合物においても高い選択性を示す反応の一つとして有機合成上, ますま重要な地位をしめるとと思われる。

Table 2

entry	R ¹	R ²	erythro:threo	yield ^{*3}	NaBH ₄ /MeOH/0°C	LiBH ₄ /Et ₂ O/0°C
1	Ph	H	>30 : 1 ^{*1}	95 %	3.5 : 1 ^{*1} (2.5 : 1) ¹⁴⁾	6 : 1 ^{*1}
2	Ph	Me	>30 : 1 ^{*2}	99 %	1.8 : 1 ^{*2}	3 : 1 ^{*2}
3	Ph Me	MEM	8.9 : 1 ^{*2}	98 %	1.5 : 1 ^{*2}	2.3 : 1 ^{*2}
4	CH ₂ =C(Me)	H	>30 : 1 ^{*1}	91 %	—	—
5	PhCH ₂ CH ₂	H	1.3 : 1 ^{*1}	97 %	—	—

*1 Ratio determined by NMR data

*2 Ratio after isolation

*3 Combined isolated yield

4. Zn(BH₄)₂ を用いる 1,2-不斉誘起反応

第3章で、ジアステレオ面区別反応の一例としてカルボニル基に対する求核試薬の攻撃を考える時、隣接する不斉炭素上の置換基の種類とコンホメーションが選択性発現に大きな役割をはたしていることを示した。一方、試薬の種類も大きな影響を与えることが知られている。たとえば、求核剤として PhLi と PhMgCl を用いた場合、主生成物のスレオ、エリスロ比が逆転する例すら報告されている^{13,15)}。一方、第2章において、遷移状態として cyclic モデルが考えられる場合、Zn(BH₄)₂ による還元が著しい選択性を示すことを述べた。その後、Zn(BH₄)₂ は β-ケトエステルのみならず、他の場合にもきわめて有効であることが判明したのでここに紹介する。

4.1. 3-ヒドロキシ-2-メチルケトン類の Zn(BH₄)₂ による還元 山田、古賀らは、3-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン 18 を NaBH₄ で還元して対応するジオール 8 (エリスロ)^{*1)} および 9 (スレオ)^{*1)} を 2.5:1 の比で得ている¹⁴⁾(図 13 参照)。われわれはこの系でも Zn(BH₄)₂ が有効に働くのではないかと考え種々検討した。その結果を表 2 に示す¹⁶⁾、予期通りきわめて高い選択性が見られた。この還元も β-ケトエステルの

Fig. 13

場合と同様に R¹ がアルキル基の時、選択性はほとんど失われる。本反応は別にわれわれが推進しているエリスロノリド A の C₃-OH 基の立体規制に適応しうめやすがつき、その目的のために現在鋭意努力中であることを付記しておく。

4.2. α,β-エポキシケトン類の Zn(BH₄)₂ による還元

*1) スレオ、およびエリスロの表示法はきわめてあいまいで、主鎖としてどの原子団を採用するかで逆転することがある。山田、古賀らは 8 をスレオ、9 をエリスロとしている¹⁴⁾。われわれは、2位のメチル基とあらたに生成するアルコールとの相対関係を問題にしているので逆に 8 をエリスロ、9 をスレオと呼ぶことにする。

Table 3

entry	substrate	ratio erythro : threo					substrate	entry
		Zn(BH ₄) ₂ ¹⁶⁾ ether, 0°C	combined yield	NaBH ₄ ^{17a)}	<i>t</i> -BuOOH/ VO (acac) ₂ ¹⁸⁾ CH ₂ Cl ₂ , 0°C	MCPBA ¹⁸⁾ CH ₂ Cl ₂ , 0°C		
1		98 : 2 ^{*1}	80 %	100 : 0	80 : 20	40 : 60		10
2		—		>95 : <5	71 : 29	36 : 64		11
3		90 : 10 ^{*2}	76 %	55 : 45	95 : 5	55 : 45		12
4		84 : 16 ^{*2}	79 %	65 : 35	87 : 13 ²⁶⁾	31 : 69 ²⁶⁾		13
5		99 : 1 ^{*2}	76 %	—	97 : 3 ²⁶⁾	54 : 46 ²⁶⁾		14
6		99 : 1 ^{*2}	83 %	—	91 : 9 ²⁶⁾	39 : 61 ²⁶⁾		15
7		97 : 3 ^{*2}	87 %	—	98 : 2	59 : 41		16
8		>99 : <1 ^{*2}	83 %	86 : 14	14 : 86	5 : 95		17
9		>99 : <1 ^{*2}	86 %	46 : 54	23 : 77 ²⁶⁾	3 : 97 ²⁶⁾		18

*1 Ratio determined by ¹³C NMR data

*2 Ratio determined by GLC on 2m column packed with 10 % Carbowax 20 M/Celite-545

α,β -エポキシケトン 19 の NaBH₄ による還元反応が Pierre らによって報告されている^{17a)}。表 3 に示すように、 α -位が水素の時は高い選択率でエリスロ体 20 を与えるが、その位置にメチル基が存在すると選択性はほとんど失われる。それにしても、 α -ケトールの LiAlH₄ 還元^{17b)} において、スレオ、エリスロの生成比が約 2 ~ 5 : 1 であることを考えるときわめて高い選択性と言えよう。われわれは、NaBH₄ のかわりに Zn(BH₄)₂ を用いて還元を行ったが、表 3 に示すように α 位の置換基のいかんにかかわらずほとんど完全な選択率でエリスロ体が生成することが判明した¹⁶⁾。この場合、先の β -ケトエステルの

場合とちがって、カルボニル基に不飽和系が共役することすら必要としない。誠に驚くべき結果である。これらエポキシアルコールは対応する不飽和アルコール 22 の酸化によっても得られるが (表 3 参照)¹⁸⁾ entry 17 および 18 のように β 位に置換基のある場合はスレオ体 21 の生成が優先する。したがって常にエリスロ体が圧倒的に生成するエポキシケトンの Zn(BH₄)₂ 還元は、このような系においてエリスロ体を合成しようとする時著しく重要になるといえよう。最近光学活性の α -ケトエポキシド¹⁹⁾ およびエポキシド²⁰⁾ の合成が報告されているので、これらの手法を本法とたくみに組み合わせれば、エリスロ

利であることは明らかである。xiv からは、たとえ α がメチル基であっても H^- はしやにむにカルボニル基を攻撃してエリスロ体を与えられと考えられる。別の表現をとると、今、 $O=C_1-C_2-O^-$ を含む面を想定し、さらに C_1 をよぎり、その面に垂直な平面を考えると全空間は A, B, C および D の 4 つの空間にわけられる。そのうち特に A あるいは B における立体障害の有無が C および D の空間の置換基のかさ高さよりも還元を選択性に直接の影響を及ぼすだろうということである。

5. おわりに

以上、非環状化合物におけるケトンの立体選択的還元についてわれわれの仕事を中心に概観した。そして、特に、ケトン類の構造と還元試薬の種類が丁度うまくみ合うと予期以上の高い選択率で還元がおこることを示した。今後は何がその要因であるかをさまざまな実験を通じて検索すると共に、論理的に、たとえば分子軌道法を用いて解明する必要があると思われる。この小文を読んで専門家が関心を示すことを期待している。

(昭和 56 年 3 月 9 日受理)

文 献

- 1a) P. A. Bartlett, *Tetrahedron*, **36**, 1 (1980)
- b) 大石 武, 林 俊雄, 中田 忠, 化学総説, 近刊
- 2) 中崎昌雄, 化学総説 No.4, 1974, p.1. 東大出版会
- 3) E. J. Corey, E. J. Trybulski, L. S. Melvin, Jr., K. C. Nicolaou, J. A. Secrist, R. Lett, P. W. Sheldrake, J. R. Falck, D. J. Brunelle, M. F. Haslanger, S. Kim, S. Yoo, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4618 (1978); E. J. Corey, S. Kim, S. Yoo, K. C. Nicolaou, L. S. Melvin, Jr., D. J. Brunelle, J. R. Falck, E. J. Trybulski, R. Lett, P. W. Sheldrake, *ibid.*, **100**, 4620 (1978)
- 4) E. J. Corey, P. B. Hopkins, S. Kim, S. Yoo, K. P. Nambiar, J. R. Falck, *ibid.*, **101**, 7131 (1979)
- 5) J. Canceil, J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2180 (1970)
- 6) T. Nakata, T. Oishi, *Tetrahedron Lett.*, **21** 1641 (1980)
- 7) 中田 忠, 大石 武, 第 23 回天然有機化合物討論会講演要旨集, p.242. 名古屋, 1980
- 8) D. J. Cram, F. A. Abd Elhafez, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5828 (1952); D. J. Cram, K. R. Kopecky, *ibid.*, **81**, 2748 (1959); D. J. Cram, D. R. Wilson, *ibid.*, **85**, 1245 (1963)
- 9) J. W. Cornforth, R. H. Cornforth, K. K. Matthew, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 112
- 10a) G. J. Karabatsos, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1367 (1967)
- b) M. Cherest, H. Felkin, N. Prudent, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 2199
- 11a) N. T. Anh, O. Eisenstein, *Nouv. J. Chim.*, **1**, 61 (1977)
- b) H. B. Bürgi, J. M. Lehn, G. Wipff, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1956 (1974); H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, J. M. Lehn, G. Wipff, *Tetrahedron* **30**, 1563 (1974); H. B. Bürgi, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **14**, 460 (1975)
- 12) S. Yamada, K. Koga, "Selective Organic Transformation", Vol 1, p.1. B. S. Thyagarajan Ed., Wiley-Interscience, New York, 1970
- 13) J. H. Stocker, P. Sidisuntorn, B. M. Benjamin, C. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3913 (1960)
- 14) S. Yamada, K. Koga, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 1711; K. Koga, S. Yamada, *Chem. Pharm. Bull.*, **20**, 526 (1972)
- 15) D. J. Cram, K. R. Kopecky, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2748 (1959)
- 16) 中田 忠, 田中 雅, 谷洋一郎, 鳩崎正義, 大石 武, 日本薬学会, 101 年会 (熊本), 講演番号 4s. 9-1, 1981
- 17a) P. Chautemps, J.-L. Pierre, *Tetrahedron*, **32**, 549 (1976)
- b) S. B. Bowlus, J. A. Katzenellenbogen, *J. Org. Chem.*, **39**, 3309 (1974)
- 18) B. E. Rossiter, T. R. Verhoeven, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 4733
- 19) S. Julia, J. Masana, J. C. Vega, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **19**, 929 (1980)
- 20) T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5974 (1980)
- 21) E. C. Ashby, J. R. Boone, *ibid.*, **98**, 5524 (1976)
- 22) E. C. Ashby, F. R. Dobbs, H. P. Hopkins, Jr., *ibid.*, **95**, 2823 (1973); E. C. Ashby, F. R. Dobbs, H. P. Hopkins, Jr., *ibid.*, **97**, 3158 (1975)
- 23) M. A. Porai-koshits, A. S. Antsyshkina, A. A. Pasynskii, G. G. Sadikov, Yu. V. Skripkin, V. N. Ostrikova, *Inor. Chim. Acta*, **34**, 1285 (1979)
- 24) D. P. Graddon, 「配位化合物の化学」, 黒谷寿雄, 川口信一, 中原勝儼 共訳, 化学同人, 1963, p.21
- 25) D. J. Raber, C. M. Janks, M. D. Johnston, Jr., N. K. Raber, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6591 (1980)
- 26) 中田 忠, 田中 雅, 大石 武, 未発表データ