光学活性金属錯体を用いる不斉合成

村 橋 俊 一*

Asymmetric Synthesis Using Optically Active Metal Complexes.

Shun-Ichi MURAHASHI*

This article describes the recent advances in asymmetric synthesis using homogeneous optically active metal-complex catalysts briefly. The methods for asymmetric induction are discussed in relation to the characteristics of the reactions with transition-metal complexes.

1. はじめに

有機合成化学の今日の進歩は著しいが、その中で有機金属錯体を用いる有機合成の占める役割は極めて大きいと言っても過言ではない。有機合成の最終目標は不斉合成であるが、これを有機金属錯体の特性を活用して行う方法が最も有力な方法であろう。高価な物質を少量不斉合成する場合には、化学量論反応でもよいが、ある程度の量を必要とする物質を合成する場合には、ごく微量の光学活性種を用いる触媒反応でなければならない。従って究極的には多くの不斉合成を触媒反応で達成することを目指すべきであろう。まだ10数年の歴史しか持たない均一系錯体触媒を用いる不斉合成反応であるが¹⁾、最近の代表的な成果を紹介してその足跡を眺望することとし、明日への展望にも触れたい。

均一系不斉触媒は一般に不安定であり生成物との分離が困難であると言った使用上の問題があるが、微細な触媒の設計が行える利点がある。不斉反応において、光学対掌体を与える二つの遷移状態間の自由エネルギー差は3 kcal/molと極めて小さいから、立体的ならびに電子的要因を考慮した精密な設計を金属錯体触媒に施せる点が非常に重要である。反応の方から見ると、金属錯体触媒を用いる有機合成反応の中で、原理的に不斉誘起が可能な反応は多数あるが、現在不斉合成としてある程度の成果が得られている反応の種類は極めて少ない。それは金属錯体触媒による合成反応の開発研究に主力が注がれていること、不斉触媒の分子設計に必要な有機金属錯体の

反応機構の基礎的知見が不十分なこと、遷移金属は sp^2 炭素の制御は得意であるが sp^3 炭素の制御が苦手であり、脱離一付加によるラセミ化の問題があることなど種々の理由によると考えられるが、いずれも今後容易に解消できる問題であろう。

2. 金属-ヒドリドへのオレフィンの挿入反応

基本的に遷移金属錯体の金属-水素結合にオレフィンが挿入する型の反応には、水素化反応、ヒドロシリル化反応、ヒドロホルミル化反応などがある。これらの反

応の中には工業的に重要なものも多く、多数の研究例がある。

オレフィンの錯体触媒による不斉水素化は最も研究の進んだ分野である。1966年 Wilkinson はロジウム1価錯体 $(\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3)^{2)}$ がオレフィンの均一系水素化触媒として高活性であることを示した。その2年後 PPh_3 を光学活性ホスフィンに置き換えた不斉 Rh 錯体を触媒とする不斉水素化が発表され³⁾、これを契機として多くの研究が集中的に行われ大きな成果が得られている⁴⁾。一般にプロキラルオレフィンの水素化には、 $[\text{Rh}(\text{diene})\text{Cl}]_2$ あるいは $[\text{Rh}(\text{diene})\text{Cl}]_2 \cdot \text{AgClO}_4$ などと少し過剰の不斉ホスフィンから調製した Rh(I) 中性錯体(たとえば $\text{Rh}(\text{P}^*)_2(\text{diene})\text{Cl}$ (P^* は光学活性ホスフィン)またはカチオン錯体 $[\text{Rh}(\text{P}^*)_2(\text{diene})]^+$ が用いられる。不斉配位子はリン自身が不斉中心となっているものと、炭素骨格上に不斉な要素を持つものとに大別できる⁵⁾。後者

* 大阪大学基礎工学部合成化学学科 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Engineering Science, Osaka University ()

Fig. 1 Chiral bidentate ligands.

はテルペン、糖、アミノ酸などの光学活性化合物 (Chiral pool) から誘導できるし、その微細な修飾もできるので合成上便利である。Rh 錯体による不斉水素化に用いられた不斉配位子は、1978 年末で 132 種に達するが^{5a)}、このうち高い不斉収率を与えたのは、機構的に当然であるがジホスフィンやアミノホスフィン等の 2 座配位子である。代表的な不斉 2 座配位子を図 1 に示した。

水素化反応の機構は単座配位子を持つ触媒を用いる場合と、2 座配位子のそれとは異なる⁶⁾。前者では Rh 錯体に対して水素、オレフィンの順に作用するのに対して、後者ではオレフィン、水素の順に反応する。不斉水素化の機構にあたる後者の不斉識別段階の完全な解明にはもう少し時間がかかるが、有機合成の作業仮説を立てるには十分な知見が得られている⁷⁾。これまでに多数の不斉ホスフィン配位子が合成されているけれども、高い光学収率が得られている基質はむしろ少ない。簡単なオレフィンの不斉収率は一般に低く、80 % ee 位が最高である¹⁵⁾。しかし官能基を適当な位置に有するオレフィンでは 100 % ee に近い不斉収率が得られている。たとえば、オレフィンの sp^2 炭素から 3 番目にカルボニル基の

ようなヘテロ原子がある基質の水素化速度と不斉収率は一般に極めて高い。これは $C=C$ 結合とヘテロ原子が共に Rh に配位して立体選択性を高めるためである。なかでも α -アシルアミノアクリル酸誘導体は光学活性アミノ酸の不斉合成につながるために詳しく研究されている。水素化はすみやかに定量的に起り、その光学収率は表 1 のフ

Table 1 Asymmetric hydrogenation of α -bezamido-cinnamic acid.

Ligand	Configuration	ee %
(S) -BINAP	(R)	96
(R) -BINAP	(S)	100
(S,S) -CHIRAPHOS	(R)	99
(R) -PROPHOS	(S)	93
(R,R) -DIOP	(R)	72
(R,R) -DIPAMP	(S)	93

ェニルアラニン体 (9) の不斉合成例や、ドーパ (10)⁸⁾、トリプトファン (11)¹⁶⁾ の例から明らかなように極めて高く、実用化の段階に来ている。高い不斉収率を得るには配位子と基質の特定の組み合わせが重要であり、濃度、溶

媒、反応温度の影響も受けるので注意深い触媒の選択が必要となる。今後も不斉水素化を対照として秀れた不斉配位子の設計が次々と行われるであろうが、得られた不斉配位子を他の新しい不斉合成システムに積極的に活用してゆく傾向が強くなるであろう。

カルボニル基の水素化も同じ1,2-付加である。通常のケトン類の還元の不斉収率は現在54% eeであるが¹⁷⁾、官能基を持つものではやはり高い不斉収率が得られている。たとえばパントテン酸合成では、87% eeの還元生成物(12)を再結晶により光学的に純粋にして13を得ている¹⁸⁾。熊田らは水酸基を側鎖にもつフェロセニルホス

フィン(7)を配位子に用いると、プロキラルケトンの水素化速度は大きく、光学収率も高くなることを見出している。配位子上のOH基とカルボニル基の水素結合によりケトンが活性化されて水素化を容易にし、同時にジアステレオメリックな遷移状態での立体選択性を高めている¹⁹⁾。特にこのRh錯体はエビネフリン(14)などのアリールエタノールアミン類の不斉合成に有効である²⁰⁾。

オレフィンの異性化反応は[M-H]が触媒するとされているが²¹⁾、最近大塚らはアリールアミンからエナミンへ

の不斉異性化を効率良く行わせており、香料の(3R)-シトロネール(15)の合成で実用化段階に近づいている^{1h, 22)}。

不斉ヒドロシリル化反応は、熊田、山本、尾島らにより一連の研究が行われ、すでに成書にまとめられている²³⁾。オレフィンのヒドロシリル化反応では不斉ケイ素化合物が合成できる^{24, 25)}。一方、カルボニル化合物の不斉

ヒドロシリル化を行うと高い不斉収率が得られる。一般的な基質では前述の直接水素化法と比較して特に有利とは言えないが、ケイ素の特性を活用できる合成反応への展開が行える。たとえば共役二重結合の選択的還元や、水素化が困難であるカルボニル化合物やシッフ塩基の還元が容易に行える。

水素と一酸化炭素をオレフィンに反応させるとヒドロホルミル化反応(オキシ反応)が起り、オレフィンから

光学活性なカルボニル化合物が一挙に合成できるのでその意義は大きい、現在官能基を持つオレフィンの場合でも不斉収率は50%どまりである²⁸⁾。

オレフィンをヒドロエステル化して直接光学活性カルボン酸エステルを合成する方法もあり、ヒドロホルミル化反応よりも高い光学収率が得られている。

3. 炭素-炭素結合反応

3.1. σ -金属-炭素結合へのオレフィンの挿入反応

σ -金属-炭素結合のオレフィンに対するシス付加は遷

移金属錯体のユニークな特徴であり、重要であるが、その不斉反応では今のところあまり高い不斉収率は

得られていない。その理由は σ -錯体中間体が β -[MH]脱離を容易に行って下記の脱離-付加によりラセミ化するためであろう。

ニッケル触媒を用いるHCNのブタジエンへの付加反応はアジポニトリルの工業的製造法の一つであるが³²⁾、このM-CN結合がオレフィンへのシス付加する不斉シアノ化反応がある。不斉炭素-炭素結合形成反応の初期

の研究としてBogdanovićの開発した不斉二量化反応は有名である。

反応を行うが、無差別な反応性を示すことが多い。一方、

金属カルベノイド ($R^1R^2C=M$) は同じような反応性を示すが選択性が高いので有機合成反応に有用である。野崎、野依らは不斉シッフ塩基を配位子とする均一系銅錯体を触媒に用いて不斉シクロプロパン体を得ることに成功し、銅カルベノイドの存在を始めて証明した⁴⁴⁾。これを契機として、金属カルベノイドの付加に基づく不斉シクロプロパン体の合成研究が行われ、高い不斉収率が得られている。菊酸の天然型トランス-シクロプロパン (23) は 93 % ee で得られている⁴⁵⁾。大塚、中村らは堅固な分子構造

をもつ bis[(-) camphorquinone- α -dioximate] cobalt (II) を触媒にして最高 88 % ee でスチレンへのカルボエトキシ錯体の付加体を得て、その反応機構を見事に解明している^{1b, 46)}。

4. 不斉酸化反応

4.1. 不斉エポキシ化反応⁴⁷⁾ オレフィンのエポキシ化は SeO_2 , W 塩, $Fe(acac)_3$ などの金属塩の存在下 H_2O_2 で処理するか, $VO(acac)_2$ ⁴⁸⁾, $Mo(CO)_6$ ⁴⁸⁾, $Al(OBu^t)_3$ ⁴⁹⁾ の存在下にアルキルペルオキシドで処理して行われる。特に後者の反応はアリルアルコールのエポキシ化反応において特に高い位置および立体選択性を

を示すので有用な反応である。1977 年山田、寺島らはこの点に着目して可換二座配位子と安定な二座光学活性配位子 (エフェドリン体) を持つ Mo 錯体 (24) を設計して⁵⁰⁾、遷移金属錯体による不斉エポキシ化反応の最初の例を報告していた。光学収率は 33 % であったが⁵¹⁾、不斉エポキシ化反応の研究の原動力となった非常に重要な

成果である^{51, 52)}。その後一連の不斉エポキシ化の研究が行われ, Sharpless のエポキシ化といわれる目覚ましい成果が得られた。Sharpless, 香月は比較的安い市販の D- または L- 酒石酸ジエチル (DET) と $(i-C_3H_7O)_4Ti$ を混合して調製した錯体を触媒として, アリルアルコールを $t-BuOOH$ で酸化すると収率良く光学収率の非常に高いエポキシアルコールが得られることを見出した⁵³⁾。この反応の特徴は基質のアリルアルコールの置換基の形式にかかわらず, D-酒石酸ジエチルでは酸素が“上”

から, L 体では“下”から攻撃したエポキシドが得られるので, (D), (L) いずれの光学異性体も任意に得られる点であり, 大規模合成を行うことも容易であるから実用性も非常に高い。実際この不斉エポキシ化反応で, 蛾の性フェロモンの (+)-dispalure, leukotriene C-1, 抗生物質 methymycin, erythromycin の鍵中間体 (25

~28) が簡単に合成され活用されている⁵⁴⁾。不斉合成されたエポキシドの開環の立体化学も重要である⁵⁵⁾。最近, 正宗-Sharpless⁵⁶⁾, 岸⁵⁷⁾らは独立に糖の不斉合成を行い, たとえば D-glyceraldehyde (29) を出発原料として 4 種の光学活性な pentitol を任意に得る方法を開発し

ている。この不斉エポキシ化反応の機構の詳細は今後の課題であるが^{47a)}、動力学的な光学分割も行える。ラセミ体の二級アリルアルコールをエポキシ化すると光学活性アリルアルコールを得ることができる⁵⁸⁾。得られた光

学活性アリルアルコールは OH 基を選択的に変換することができるので有用である⁵⁹⁾。

4.2. π -オレフィン錯体と求核試剤の反応 (酸化的金属化反応) 金属錯体に配位したオレフィンに求核試剤が攻撃する Wacker 型の酸化的金属化反応は、応用範囲の広い反応である⁶⁰⁾。求核試剤 OAc^- , OAr^- , OR^- , NHR^- はオレフィンに配位した金属の逆側からトランス型に付加する⁶⁰⁾。従ってキラルな配位子 (L^*) を配位させれば下式の不斉中間体 (31) が生成する。ここでこの錯

30

体 31 の金属-炭素結合を立体選択的に置換して生成物 (32) に導くか、あるいは 31 の金属-炭素結合の β -位の水素を $[\text{M-H}]$ としてすみやかに β -脱離させて不斉オレフィン (33) に導くかすれば不斉合成が可能となる。前者の方法に関しては最近パラジウムに関して化学量論的な不斉アミノ化⁶¹⁾、不斉アルキル化反応⁶²⁾ が報告されているが、後者の方法に関しては、不斉 π -アリル錯体 (34 a,

$\text{Y}=\text{H}$) 触媒を用いて初めて成功している⁶³⁾。錯体 34 a や (-)- β -デヒドロピネンのシス-オキシパラジウム化反応で得られる錯体 34 b⁶⁴⁾ ($\text{Y}=\text{OAc}$) を触媒として 2-(2-ブテニル)フェノール (35) を不斉酸化すると不斉のビニルジヒドロベンゾフラン体が得られる。この方法は Wacker 型反応の触媒の機構の解明にも役立ったが⁶³⁾、合成反応としても有用である、生理活性なトレメ (36) はこの方法で合成できると言えよう。

5. おわりに

金属錯体を用いる特徴的な反応の型とその不斉合成への展開について、最近の進歩を紹介したが、ここに紹介した反応と同じ形式の有機金属錯体を用いる反応が多数開発されている。従って、それらの個々の反応について均一系不斉触媒による不斉反応のデザインが原理的に可能である。これまでの研究経過を見ても明かなように、市販の不斉配位子を用いる研究を出発点として、ジアステレオメリックな遷移状態を考察して作業仮説をたて、積極的に不斉触媒をデザイン調製し、実際にテストしてゆくと有機化学者の手に委ねられている。均一系不斉水素化反応の開発においても経験したことであるが、一旦突破口が開かれると、短期間のうちに次々と新しい可能

性が生み出され、また積み重ねられた経験に基づく情報によりさらにその分野の急激な発展が行われるものである。特異な分子構造を持つ配位子の設計や、詳細な配位子の modification を行うのは有機化学者の仕事である。

高い不斉収率を得るためにはまず反応経路の単一化を目指すことが必要である¹⁰⁾。活性種が2種以上存在しているはその制御は困難であるのは言うまでもない。次に遷移状態の考察にあたって、古典的な立体障害の他に、水素結合のような電子的な誘引効果やあるいは電子的反発効果を考慮する必要がある。多座配位子を用いて不斉中心をキレート環の中に組み込み遷移状態の分子構造の自由度を小さくする方法が、一般的なアプローチである。これまでの成果が物語るように、基質上の官能基は不斉錯体との相互作用の多点化を促し、高い不斉収率を与える要因となることが多い点に注目すべきである。従って複雑な天然物合成の中間体の不斉合成も簡単な分子より高い不斉収率が得られるとも期待されるので、積極的にその不斉合成を試みるべきであろう。

有機金属を用いる立体選択的合成反応の開発研究が精力的に行われているが、炭素-金属結合を中心とした立体化学の解明もまた有機化学者の手に委ねられた課題である。図2に Pd-C 結合の例を示したが、炭素-金属結合が形成する場合や炭素-金属結合を変換する時の立体化学は、素反応のジアステレオメリックな遷移状態を考察する上で不可欠の基礎的知見である⁶⁰⁾。一方、不斉金属錯体の設計上、金属の価数や金属上の立体化学などの無機化学的知見⁶⁶⁾も重要な基礎的情報である。これらの新しい情報に立脚して不斉合成反応の開発研究が強力に推進され、“人工酵素”反応としての高度な不斉反応が開発されてゆくと期待される。

Fig. 2 Stereochemistry of the transformation of Pd-C bond.

将来の社会的ニーズに答えるために、日本はファインケミカルを中心とした発展を目指しているが、この点でもまた有機合成化学の基礎的知見を得るという点でも、光学活性金属錯体を用いる不斉合成は最も稔りの大きい分野の一つであろう。また、有機反応の電子的効果に対して立体効果の定量化は依然ブラックボックスの中にある。不斉触媒反応はこの点を解明する手法としても、また触媒反応そのものの解析手法としても強力であることは言うまでもない。

(昭和57年8月14日受理)

文 献

- 1a) D. Valentine, Jr., J. W. Scott, *Synthesis*, **1978**, 329
- b) H. B. Kagan, J. C. Fiaud, *Top. Stereochem.*, **10**, 175 (1978)
- c) J. W. Apsimon, R. P. Seguin, *Tetrahedron*, **35**, 2797 (1979)
- d) S. Bosnich, M. D. Fryzuk, *Top. Stereochem.*, **12**, 119 (1981)
- e) 野依良治, 高谷秀高, 有合化, **39**, 522 (1981)
- f) 林 民生, 熊田 誠, 化学総説「有機金属錯体の化学」**32**, 235 (1981)
- g) 林 民生, 熊田 誠, 化学増刊91「高選択的反応」化学同人, (1981), p. 199
- h) 大塚斉之助, 化学と工業, **35**, 383 (1982)
- 2) F. H. Jardine, *Prog. Inorg. Chem.*, **28**, 63 (1981)
- 3a) L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **9**, 942 (1968); W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1968**, 1445
- b) V. Čaplar, G. Comisso, V. Šunjić, *Synthesis*, **1981**, 85
- 5a) L. Marko, J. Bakos, Aspects of Homogeneous Catalysis, Ed., R. Ugo, Reidel, **4**, 145 (1981)
- b) 田中正人, 有合化, **36**, 41 (1978)
- c) 杉 義弘, *ibid.*, **37**, 71 (1979)
- d) 阿知波一雄, *ibid.*, **37**, 119 (1979)
- e) 山本経二, 化学と工業, **32**, 392 (1979)
- 6) J. Halpern, D. P. Riley, A. S. C. Chan, J. J. Pluth, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8055 (1977)
- 7) A. S. C. Chan, J. J. Pluth, J. Halpern, *ibid.*, **102**, 5952 (1980)
- 8) B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *ibid.*, **99**, 5946 (1977)
- 9) M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *ibid.*, **99**, 6262 (1977)
- 10) M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *ibid.*, **100**, 5491 (1978)
- 11) H. B. Kagan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 481
- 12) K. Achiwa, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 8265 (1976)
- 13) T. Hayashi, T. Mise, M. Fukushima, M. Kagotani, N. Nagashima, Y. Hamada, A. Matsumoto, S. Kawakami, M. Konishi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1138 (1980)
- 14) A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7932 (1980)
- 15) Y. Kawabata, M. Tanaka, I. Ogata, *Chem. Lett.*, **1976**, 1213
- 16) U. Hengartner, D. Valentine, Jr., K. K. Johnson, M. E. Larscheid, F. Pigott, F. Scheidl, J. W. Scott, R. C. Sun, J. M. Townsend, T. H. Williams, *J. Org. Chem.*, **44**, 3741 (1979)
- 17) S. Törös, B. Heil, L. Markó, *J. Organomet. Chem.*, **159**, 401 (1978)
- 18a) K. Achiwa, T. Kogure, I. Ojima, *Chem. Lett.*, **1978**, 297
- b) I. Ojima, T. Kogure, T. Terasaki, K. Achiwa, *J. Org. Chem.*, **43**, 3444 (1978)
- 19) T. Hayashi, T. Mise, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 4351
- 20) T. Hayashi, A. Katsumura, M. Konishi, M. Kumada, *ibid.*, **1979**, 425
- 21) G. Giacomelli, L. Bertero, L. Lardicci, R. Menicagli, *J. Org. Chem.*, **46**, 3707 (1981)
- 22) K. Tani, T. Yamagata, S. Otsuka, S. Akutagawa, H. Kumabayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 600
- 23a) I. Ojima, K. Yamamoto, M. Kumada, "Aspects of Homogeneous Catalysis", Vol 3, R. Ugo Ed., Reidel, (1977) p. 186
- b) I. Ojima, T. Kogure, *Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Comp.*, **5**, 7 (1981)
- 24a) R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, *J. Organomet. Chem.*, **91**, C 27 (1975)
- b) R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, *Nouv. J. Chim.*, **1**, 71 (1977)
- 25) T. Hayashi, K. Tamao, Y. Katsuro, T. Nakae, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 187
- 26) I. Ojima, T. Kogure, M. Kumagai, *J. Org. Chem.*, **42**, 1671 (1977)
- 27) H. B. Kagan, N. Langlois, T. -P. Dang, *J. Organomet. Chem.*, **90**, 353 (1975)
- 28) 緒方郁映, 石油学会誌, **20**, 392 (1977)
- 29) C. F. Hobbs, W. S. Knowles, *J. Org. Chem.*, **46**, 4422 (1981)
- 30) Y. Becker, A. Eisenstadt, J. K. Stille, *ibid.*, **45**, 2145 (1980)
- 31) T. Hayashi, M. Tanaka, I. Ogata, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 3925

- 32a) G. W. Parshall, *J. Mol. Catal.*, **4**, 256 (1978)
b) J. -E. Bäckvall, O. S. Andell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 1098
- 33) P. S. Elmes, W. R. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6128 (1979)
- 34) B. Bogdanović, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **12**, 954 (1973)
- 35) G. Buono, G. Peiffer, A. Mortrenx, F. Pettit, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 937
- 36) T. Hayashi, M. Konishi, M. Fukushima, T. Mise, M. Kagotani, M. Tajika, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 180 (1982)
- 37) T. Hayashi, K. Kanehira, T. Hioki, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, **1981**, 137
- 38) T. Hayashi, M. Fukushima, M. Konishi, M. Kumada, *ibid.*, **1980**, 79
- 39) T. Hayashi, M. Konishi, H. Ito, M. Kumada, *28th Symposium on Organometallic Chemistry, Japan*, Osaka, **1981**, p. 130
- 40) B. M. Trost, L. Weber, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1611 (1975)
- 41) B. M. Trost, P. T. Klum, *ibid.*, **103**, 1864 (1981)
- 42) B. M. Trost, T. B. Verhoeven, *ibid.*, **98**, 630 (1976)
- 43) B. Bosnich, P. B. McKenzie, *10th International Conference on Organometallic Chemistry*, Tronto, **1981**, p. 54
- 44) H. Nozaki, H. Takaya, S. Moriuchi, R. Noyori, *Tetrahedron*, **24**, 3655 (1968)
- 45a) T. Aratani, Y. Yoneyoshi, T. Nagase, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 1707
b) T. Aratani, Y. Yoneyoshi, T. Nagase, *ibid.*, **1977**, 2599
- 46a) A. Nakamura, A. Konishi, Y. Tatsuno, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3443 (1978)
b) A. Nakamura, A. Konishi, R. Tsujitani, M. Kudo, S. Otsuka, *ibid.*, **100**, 3449 (1978)
- 47a) K. B. Sharpless, T. R. Verhoeven, *Aldrichimia Acta*, **12**, 63 (1979)
b) 磯江幸彦, 化学増刊, **91**, 「高選択の反応」 化学同人 (1981), p. 31
- 48) K. B. Sharpless, R. C. Michaelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6136 (1973)
- 49) K. Takai, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 1657
- 50) T. Mashiko, S. Terashima, S. Yamada, *Yakugaku Zasshi*, **100**, 319 (1980)
- 51) S. Yamada, T. Mashiko, S. Terashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1988 (1977)
- 52) R. C. Michaelson, R. E. Palermo, K. B. Sharpless, *ibid.*, **99**, 1990 (1977)
- 53) T. Katsuki, K. B. Sharpless, *ibid.*, **102**, 5976 (1980)
- 54) B. E. Rossiter, T. Katsuki, K. B. Sharpless, *ibid.*, **103**, 464 (1981)
- 55a) D. J. Morgan, Jr., K. B. Sharpless, *ibid.*, **103**, 462 (1981)
b) 市川克彦, 井上正志, 有合化, **38**, 61 (1980)
- 56a) T. Katsuki, A. W. M. Lee, P. Ma, V. S. Martin, S. Masamune, K. B. Sharpless, F. J. Walker, *J. Org. Chem.*, **47**, 1378 (1982)
b) P. Ma, V. S. Martin, S. Masamune, K. B. Sharpless, S. Viti, *ibid.*, **47**, 1378 (1982)
c) A. W. M. Lee, V. S. Martin, S. Masamune, K. B. Sharpless, F. J. Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3515 (1982)
- 57) N. Minami, S. S. Ko, Y. Kishi, *ibid.*, **104**, 1109 (1982)
- 58) V. S. Martin, S. S. Woodard, T. Katsuki, Y. Yamada, M. Ikeda, K. B. Sharpless, *ibid.*, **103**, 6237 (1981)
- 59) Y. Tanigawa, H. Ohta, A. Sonoda, S. -I. Murahashi, *ibid.*, **100**, 4610 (1978)
- 60) 村橋俊一, 細川隆弘, 化学増刊 91 「高選択の反応」 化学同人 (1981), p. 129
- 61) J. E. Bäckvall, E. E. Björkman, S. E. Bystrom, A. Solladié-Cavallo, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 943
- 62) A. Solladié-Cavallo, J. L. Haesslein, J. E. Bäckvall, *ibid.*, **1982**, 939
- 63) T. Hosokawa, T. Uno, S. Inui, S. -I. Murahashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2318 (1981)
- 64) T. Hosokawa, Y. Imada, S. -I. Murahashi, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 3373
- 65a) 村橋俊一, 現代化学, **122**, 26 (1981)
b) 村橋俊一, 細川隆弘, 有合化, **39**, 933 (1981)
c) T. C. Flood, *Top. Stereochem.*, **14**, 37 (1981)
- 66) H. Brunner, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 250 (1979)