SmI₂ による炭素-炭素結合生成反応

松田 冬彦*

C-C Bond Formation Reactions with SmI₂

Fuyuhiko Matsuda*

This review is intended to summarize the recent developments of the C-C bond formation reactions promoted by SmI₂, with special emphasis placed on (1) the chelation-controlled reactions, (2) the tandem reactions, (3) the medium-ring annulation reactions, and (4) the new synthetic reactions for N-compounds.

Key words: samarium(II) iodide, C-C bond formation reaction

はじめに

近年、ヨウ化サマリウム(SmI₂)が有機合成上極めて有用な反応剤であることが広く認識されるようになってきた¹⁾。SmI₂の有機合成への利用は1970年代後半に行われたKaganらの研究に始まる²⁾。KaganらはSmI₂のTHF溶液の簡便な調製法と有機合成への利用について第1報を1977年に報告している^{2a)}。その後、極めてユニークな有機合成反応が次々と見いだされ、急速に発展した。現在までにSmI₂に関して700報近い論文が発表されている。

ここで、SmI₂の特長を簡単にまとめたい。

(1) SmI₂が簡便に調製でき、その取り扱いも容易である。例えば、サマリウム金属粉末をTHFに懸濁し、ヨウ素、ジヨードメタン、あるいは1,2-ジヨードエタンを加えるのみでのSmI₂のTHF溶液が得られる^{1h,s,2,3)}。SmI₂のTHF溶液やアセトニトリル溶液なども容易に調製できる^{1q,v,4)}。

(2) 希土類金属元素に属するサマリウムは3価が安定で、2価のSmI₂は強い1電子還元剤になる。THFなどの有機溶媒に可溶で、有機化合物の1電子還元剤として優れている。しかも、適度な還元力を持つため、官能基選択的に1電子還元を起こすことができる。そのため、高度に官能基化された化合物の合成に頻繁に利用されている。

(3) SmI₂単独では反応が進まない場合、配位性溶媒の添加により反応が促進できる^{1e,m,s,u,5)}。特に、HMPAの添加効果は顕著である^{1e,s,5a,b)}。また、別種の活性化法としてNiI₂などの遷移金属触媒を用いる方法^{2b,6)}や照射による方法⁷⁾などが知られている。これらの方法を利用することでSmI₂の反応性を“ファイン・チューニング”できる。

(4) SmI₂による有機合成反応では立体選択性が高い場合が多い。サマリウムカチオンが強い酸素親和性、高配位数、長いイオン半径を持ち、配位圏に様々な官能基を集めるため、反応の立体化学が制御されると考えられる。

SmI₂による有機合成反応は大きく2種類に分けることができる。官能基選択的還元反応と炭素-炭素結合生成反応である。本総説では炭素-炭素結合生成反応を取り上げたい。SmI₂ならではのユニークな炭素-炭素結合生成反応が多数報告されているが、誌面の関係からそのすべてを紹介することはできない。そこで、1990年以降に発表された論文を中心に、(1)キレーション制御反応、(2)タンデム反応、(3)中員環閉環反応、(4)含窒素化合物合成反応の4つのトピックスを紹介させていただきたい。なお、SmI₂による有機合成反応に関しては優れた総説が多くあり、併読していただきたい¹⁾。また、SmI₂の性質や反応性については分光学⁸⁾、反応速度論^{1g,9)}、錯体化学¹⁰⁾、電気化学¹¹⁾などの面からも多くの研究が行われ、重要な知見が見いだされている。詳細は文献を参照いただきたい。

* 北海道大学大学院地球環境科学研究科物質環境科学専攻
()

* Division of Material Science, Graduate School of Environmental Earth Science, Hokkaido University
()

1. キレーション制御反応

SmI₂ による炭素-炭素結合生成反応が立体選択的に進む例が多数報告されている。特に、分子内反応ではこの傾向が著しい。サマリウムカチオンが強い酸素親和性、高配位数、長いイオン半径を持つためと考えられる。キレーションモデルにより生成物の立体化学が説明できる場合が多い。まず、ピナコール環化反応について紹介したい。ピナコールカップリングにより 5,6 員環を環化する例が数多く報告されている。ほとんどの場合、シス-1,2-ジオールが生成する¹²⁾。例えば、ケトアルデヒド 1 とジアルデヒド 3 からシス-ジオール 2 と 4 が各々ほぼ単一の生成物として得られる(スキーム 1)。有機合成上重要な糖誘導体の環化反応にも応用されている。例えば、ケトアルデヒド 5 とジアルデヒド 7 の環化反応でシス-ジオール 6 と 8 が各々生成する。これらの環化反応の立体選択性についてキレーションモデルが提唱されている(スキーム 2)。ジアルデヒド 3 と 7 の場合を例とし

Scheme 1

Scheme 2

て説明したい。3 や 7 の 2 つのカルボニル基のうち 1 つが SmI₂ により 1 電子還元を受け、ケチルラジカルが発生する。ケチルラジカルのサマリウムカチオンが残った未還元のアルデヒドに 9 や 10 のように配位し、活性化する。ラジカル中心がカルボニル基に付加するため、シス-ジオールが生成する。付加反応の結果、2 つの酸素原子とサマリウム原子に非局在化したラジカル 11 や 12 が発生するが、さらに 1 モル当量の SmI₂ で還元され、生成物を与える。トランス-1,2-ジオールのみが生成する場合もある¹³⁾。例えば、プラジミシンの全合成ではジアルデヒド 13 からトランス-ジオール 14 のみが生成している(スキーム 3)。この場合もサマリウムカチオンのキレーションが立体制御に重要と推定されている。

Reformatsky 型の環化反応も立体選択性良く進む¹⁴⁾。例えば、プロモ酢酸エステル 15, 17, 19 を SmI₂ と反応させると、各々 δ -ラクトン 16, 18, 20 が唯一の立体異性体として得られる(スキーム 4)。やはりキレーションモデルにより生成物の立体化学が説明できる(スキーム 5)。17 の場合、SmI₂ からの 1 電子移動で炭素-酸素結合が開裂し、ラジカル 21 が発生する。21 はもう 1 モル当量の SmI₂ で還元され、サマリウムエノレートになる。サマリウムカチオンのキレーションを含む 6 員環遷移状態 22 を経て求核付加反応が起こり、18 の 3 級水酸基の立体化学が制御される。

Scheme 3

Scheme 4

Scheme 5

分子間のケトンオレフィン-カップリング反応も高立体選択的に進行する場合がある¹⁵⁾。例えば、アルデヒド **23** とクロトン酸エチルとのカップリングで(±)- γ -ラクトン **24** のみが得られる(スキーム 6)。この立体選択性もキレーションモデルにより理解できる。 SmI_2 から **23** のアルデヒド部分に 1 電子移動が起き、ケチルラジカルが発生する。サマリウムカチオンに対してクロトン酸エチルが **25** のように配位しながら近づき、ケチルラジカル中心がオレフィン部分に付加するため、**24** の立体化学が制御される。生じたラジカル **26** はさらにもう 1 モル当量の SmI_2 によりサマリウムエノレートに還元され、共存するメタノールによるプロトン化と γ -ラクトン化を経て **24** となる。また、ノルエフェドリン由来の不斉源を持つクロトン酸エステル **27** を用いると、不斉誘導反応が起き、(-)-**24** が光学純度良く得られる(97 % e.e.)。

SmI_2 による炭素-炭素結合生成反応では配位性の隣接基を利用して立体制御が行える。スキーム 7 に示したように、 β -ケトエステル **28** では 5-exo 型のケトンオレフィン環化反応が進み、 β -ヒドロキシエステル **29** のみが得られる^{12b,16)}。**29** の立体化学はやはりキレーションモデルで無理なく理解できる(スキーム 8)。 SmI_2 から 1 電子移動が **28** のケトン部分に起こり、ケチルラジカルが発生する。 β 位のエステル基とのキレーションにより 6 員環ケチルラジカル **34** になる。この状態でラジカル中心がオレフィン部分に付加するため、**29** ではエステル基と水酸基がシスになる。生成したラジカル **35** はもう 1 モル当量の SmI_2 でサマリウムアニオンに還元され、共存する *t*-ブタノールでのプロトン化により **29** が生成する。同様に、 β -ケトエステル **30** と β -ケトアミド **32** から β -ヒドロキシエステル **31** と β -ヒドロキシアミド **33** が各々唯一の生成物として得られる(スキーム 7)。

アミド基の隣接基関与を利用した 1,5-不斉誘導反応が報告されている¹⁷⁾。酒石酸由来の不斉源をもつケトン **36**, **38**, **40** で 5-exo 型のケトンオレフィン環化反応が進

Scheme 6

Scheme 7

Scheme 8

み、アルコール **37**, **39**, **41** が各々ほぼ単一の生成物として得られる(スキーム 9)。この環化反応の立体選択性もキレーションモデルで無理なく理解できる。

配位性の隣接基として水酸基が有効に働く^{1v,18)}。 β -ヒドロキシケトン **42** では 6-exo 型ケトンオレフィン環化反応が高立体選択的に進行し、ジオール **43** のみが生成

Scheme 9

Scheme 10

Scheme 11

する(スキーム 10)。43 の立体化学はキレーションモデルでうまく説明できる(スキーム 11)。42 のケトン部分に SmI_2 から 1 電子移動が起こり、ケチルラジカルが生じる。水酸基とサマリウムカチオンとのキレーションのため 6 員環ケチルラジカル 48 になる。48 ではケチルラジカルの酸素原子の向きが規制されており、この状態でラジカル中心がオレフィン部分に付加し、ラジカル 49 を経て 43 が得られる。この立体制御法は分子内の他の官能基には影響されない(スキーム 10)。例えば、グラヤノトキシンの全合成では γ -ヒドロキシケトン 44 から 5-exo 型環化反応が進み、ジオール 45 のみが得られている。また、有機合成上重要な糖誘導体の環化反応にも

Scheme 12

使える。 δ -ヒドロキシアリデヒド 46 からは 6 員環が環化でき、シス-ジオール 47 が立体選択性良く生成する。ピナコール環化反応もこの方法で立体制御できる(スキーム 12)。ケトアルデヒド 50 の 6 員環閉環反応ではトリオール 51 が唯一の生成物として得られる。また、グラヤノトキシンの全合成ではケトアルデヒド 52 のピナコール環化反応により 7 員環が高立体選択的に環化し、トリオール 53 のみが生成している。ピナコール環化反応の場合も立体選択性はキレーションモデルで理解できる。

2. タンデム反応

SmI_2 による反応をうまく組み合わせると、ワンポットで 2 つ以上の炭素-炭素結合を一挙に生成でき効率が良い^{1k, l, n})。例えば、ヨウ素体 54 を SmI_2 と反応させると、ヨウ素-炭素結合が開裂し、アリールラジカル 57 が発生する(スキーム 13)。5-exo 型のラジカル環化反応でベンゾフランラジカル 58 となり、もう 1 モル当量の SmI_2 により還元されアルキルサマリウム種 59 が生成する。3-ペンタノンを加えると、59 の求核付加反応が起こり、ベンゾフランアルコール 55 が高収率で生成する。

Scheme 13

また、フェニルイソシアナートではベンゾフランアミド 56 が得られる^{5d,19)}。

ケトンオレフィン環化反応で生成するサマリウムアニオンを適当な求電子剤を共存させることで捕捉できる²⁰⁾。例えば、 β -ケトエステル 60 の 5-exo 型環化反応をアセトン共存下で行うと、ジオール 61 が良好な収率で得られる(スキーム 14)。同様に、アルデヒド 62 とシクロヘキサノンからジオール 63 が生成する。いずれの場合も立体選択性が高く有用である。

ヨウ化アルキルや臭化アルキルと SmI_2 との反応で発生するアルキルサマリウム種は分子内でエステルに求核付加し、ケトンを与える²¹⁾。この反応を利用し、生成し

Scheme 14

Scheme 15

たケトンからケチルオレフィン環化反応をワンポットで起こすことができる²²⁾。例えば、エステル 64 から 2 環性アルコール 65 が良好な収率で得られる(スキーム 15)。まず、64 が 2 モル当量の SmI_2 で還元され、アルキルサマリウム種 66 が発生する。エステル部分への分子内求核付加によりケトン 67 となり、5-exo 型ケチルオレフィン環化反応で 65 が得られる。同様に、エステル 68 と 70 から 2 環性アルコール 69 と 71 が得られる。また、エステル 64 の反応をアセトン共存下で行うと、第 2 段階のケトンオレフィン環化反応の結果生成するサマリウムアニオンがさらにアセトンに求核付加し、2 環性ジオール 72 が収率良く生成する。この場合にはワンポットで一挙に 3 つの炭素-炭素結合が生成し、極めて効率的である。また、スキーム 15 に示したように、高立体選択的に反応が進む場合も多い。

イソシアニドを用いる 3 成分カップリング反応が報告されている^{4a,b,23)}。例えば、臭化エチルと SmI_2 から生じたアルキルサマリウム種とイソシアニド 73 が反応し、サマリウム種 75 が発生する(スキーム 16)。シクロヘキサノンを加えると、75 が求核付加し、 α -ヒドロキシ

Scheme 16

Scheme 17

ミン 74 が高収率で生成する。74 の酸加水分解により α -ヒドロキシケトン 76 が得られる。この方法を用いて官能基化された化合物の高立体選択的な合成が行われている (スキーム 17)。イソシアニド 73, 塩化ベンジルオキシメチル, アルデヒド 77 の 3 成分カップリングによりケトン 78 が合成されている。また, イソシアニド 79, 塩化ベンジルオキシメチル, アルデヒド 80 の 3 成分カップリングと生成した α -ヒドロキシイミンの立体選択的還元をワンポットで行い, アミノアルコール 81 が単一の生成物として得られている。78 からは D-リブローズが, 81 からはセラミド類が各々合成されている。

3. 中員環閉環反応

中員環を効率良く形成することは有機合成上大変重要である²⁴⁾。SmI₂ は中員環の形成にも有効に働く。例えば, スキーム 18 に示したように, ケトアルデヒド 82 のビナコール環化反応は収率良く進行し, タキソールの基本骨格を持つ 8 員環ジオール 83 が単一の生成物として得られる²⁵⁾。ビナコールカップリング反応以外にも様々なタイプの反応で中員環閉環が行われている。

Reformatsky 型の環化反応で中員環が収率良く形成されている例が多い²⁶⁾。プロモ酢酸エステル 84 の場合, 8

Scheme 18

Scheme 19

員環閉環反応が収率良く進み, アセチル化後, 8 員環ラクトン 85 が得られる (スキーム 19)。また, プロモ酢酸エステル 86 の反応では 11 員環が良好な収率で形成され, ベンゾイル化後, 11 員環ラクトン 87 が得られる。この方法は高度に酸素官能基化された系でもうまく使える。例えば, タキソールの全合成においてプロモケトン 88 から 8 員環アルコール 89 が高収率で生成している。同様に, プロモケトン 90 から 9 員環閉環反応が進み, アセチル化後, 9 員環エーテル 91 が得られる。この方法はシガトキシンなどポリエーテル化合物の全合成に利用可能である。

ヨウ化アルキルと SmI₂ との反応で発生するアルキルサマリウム種のエステルへの分子内求核付加²¹⁾を利用し, 中員環が効率良く形成されている²⁷⁾。例えば, δ -ラクトン 92 から 8 員環ジオール 93 が得られる (スキーム 20)。まず, 92 が 2 モル当量の SmI₂ で還元され, アルキルサマリウム種 94 が発生する。94 のラクトン部分へ

Scheme 20

Scheme 21

の求核付加により8員環ケトン95となる。さらに、95のケトンと塩化アルキル部分で分子内 Barbier 型反応が起き、ワンポットで93が生成する。同様の反応経路で δ -ラクトン96から8員環ジオール97が得られる。これら2つの環化反応ではワンポットで一挙に8-5縮環系が形成され、しかも立体選択性も高く、極めて効率的である。

ケトンオレフィン環化反応も中員環形成に利用できる^{20b, 27c, 28)}。例えば、ケトン98をSmI₂と反応させると、8-endo型の環化反応が進み、8員環アルコール99が得られる(スキーム21)。オレフィン部分にフェニル基を導入すると、収率が向上する。つまり、ケトン100から8員環アルコール101が高収率で得られる。同様に、ケトン102と104から8員環アルコール103と105が良好な収率で生成する。

アルデヒドやケトンと塩化アリルとの間で中員環閉環反応が高収率で進む²⁹⁾。反応機構の検討から塩化アリル部分をラジカル受容体とするケトンオレフィン環化反応であることが判明している。アルデヒド106の8-endo型環化反応では8員環アルコール107が定量的に閉環する(スキーム22)。また、ケトン108, 110, 112から8員環アルコール109, 111, 113がほぼ定量的な収率で得られる。9員環も形成できる。アルデヒド114, ケトン116と118から9員環アルコール115, 117, 119が高収率で生成する。他に酸素官能基がある場合も支障なく環化反応が進む。例えば、アルデヒド120と122から8員環アルコール121と9員環アルコール123が高収率で環化する。この環化反応には高希釈条件が必要ないという驚く

Scheme 22

べき特長がある。つまり、アルデヒドやケトンに THF に 2 M 程度の濃度で溶解し、SmI₂ の THF 溶液を 2 モル当量加えると、瞬時に反応が完了する。極めて簡便である。

4. 含窒素化合物合成反応

SmI₂ により炭素-窒素 2 重結合を利用するカップリング反応がスムーズに進む^{12g, 30, 31)}。含窒素化合物の合成に有用である。スキーム23とスキーム24に示したように、立体選択性が高い場合も多い。例えば、ヒドラゾン124では5-exo型のケチルラジカル環化反応が進み、ヒドラジン125が良好な収率で得られる(スキーム23)。この反応ではヒドラジンがケチルラジカル受容体として働く。オキシムエーテルもケチルラジカル受容体となる。オキシムエーテル126ではピロリジン環が閉環し、ベンジルオキシアミン127が生成する。トレハロシンの全合成ではオキシムエーテル128からアミン129が定量的に閉環している。この場合、生じたベンジルオキシアミノ基がSmI₂によりさらに還元され、ワンポットでアミノ基になる。

Scheme 23

Scheme 24

一方、ベンズトリアゾール 130 を SmI_2 と反応させると、アミン 131 が収率良く得られる(スキーム 24)。この反応では 130 と平衡状態にあるイミニウム塩 132 の炭素-窒素 2 重結合に SmI_2 から 1 電子移動が起こり、ラジカル 133 が発生する。ラジカルがオレフィン部分に 5-exo 型の付加反応を起こし、131 が生成する。また、ベンズトリアゾール 134 からはピロリジン 135 が得られる。

おわりに

SmI_2 を用いる炭素-炭素結合生成反応について 4 つのトピックスに焦点を絞り紹介させていただいた。 SmI_2 による炭素-炭素結合生成反応にはここで取り上げた以外にも有用な反応が数多く報告されている。また、 SmI_2 は官能基選択的な還元反応にも幅広く使われており、報告も大変多い^{1h)}。本総説では SmI_2 による有機合成反応のごく一部分を紹介したにすぎない。優れた総説が多く発表されており、参照いただきたい¹⁾。筆者の不勉強のため見落や誤りもあるかと思われる。ご指摘いただければ幸いである。

1977 年に Kagan らが SmI_2 について第 1 報を報告してから 20 数年が経過し、 SmI_2 が有機溶媒に可溶性 1 電子還元剤として幅広く使われるようになった。今後も有機合成の様々な局面で SmI_2 は利用されていくと思われる³²⁾。本総説がその一助となれば望外の幸せである。

(2000 年 10 月 23 日受理)

文 献

- 1) 総説: (a) H. B. Kagan, J. L. Namy, P. Girard, *Tetrahedron*, 37 (Supplement No.1), 175 (1981); (b) H. B. Kagan, J. L. Namy, *Tetrahedron*, 42, 6573 (1986); (c) H. B. Kagan, M. Sasaki, J. Collin, *Pure Appl. Chem.*, 60, 1725 (1988); (d) H. B. Kagan, *New J. Chem.*, 14, 453 (1990); (e) J. Inanaga, *Rev. Heteroatom Chem.*, 3, 75 (1990); (f) J. A. Sonderquist, *Aldrichim. Acta*, 24, 15 (1991); (g) D. P. Curran, T. L. Fevig, C. P. Jasperse, M. J. Totleben, *Synlett*, 1992, 943; (h) G. A. Molander, *Chem. Rev.*, 92, 29 (1992); (i) *idem*, "Comprehensive Organic Synthesis," Vol.1, eds. by B. M. Trost, I. Fleming, Pergamon, Oxford, 1991, p 231; (j) *idem*, *Org. React.*, 46, 211 (1994); (k) G. A. Molander, R. H. Harris, *Chem. Rev.*, 96, 307 (1996); (l) *idem*, *Tetrahedron*, 54, 3321 (1998); (m) Y. Kamochi, T. Kudo, *Rev. Heteroatom Chem.*, 11, 165 (1994); (n) T. Skrydstrup, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36, 345 (1997); (o) "Lanthanides in Organic Synthesis," eds. by T. Imamoto, Academic Press, London, 1991; (p) A. Krief, A. M. Laval, *Chem. Rev.*, 99, 745 (1999); (q) M. Kunishima, *Rev. Heteroatom Chem.*, 21, 117 (1999); (r) 今本恒雄, 有合化, 46, 540 (1988); (s) 稲永純二, 有合化, 47, 200 (1989); (t) 稲永純二, 有合化, 48, 1024 (1990); (u) 蒲地保子, 工藤忠宏, 有合化, 52, 285 (1994); (v) 松田冬彦, 有合化, 53, 987 (1995); (w) 季刊化学総説 No.37, ランタノイドを利用する有機合成, 伊藤嘉彦, 藤原祐三, 山本隆一編, 日本化学会編, 学会出版センター, 東京, 1998; (x) 内本喜一郎, 松原誠二郎, 有合化, 56, 908 (1998); (y) 国嶋崇隆, 谷昇平, 有合化, 57, 127 (1999)
- 2) (a) J. L. Namy, P. Girard, H. B. Kagan, *Nouv. J. Chim.*, 1, 5 (1977); (b) P. Girard, J. L. Namy, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 2693 (1980)
- 3) T. Imamoto, M. Ono, *Chem. Lett.*, 1987, 501
- 4) (a) M. Murakami, M. Hayashi, Y. Ito, *J. Org. Chem.*, 57, 794 (1992); (b) *idem*, *Appl. Organometal. Chem.*, 9, 385 (1995); (c) J. L. Namy, M. Colomb, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.*, 35, 1723 (1994); (d) S. M. Ruder, *ibid.*, 33, 2621 (1992); (e) N. Akane, T. Hatano, H. Kusui, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *J. Org. Chem.*, 59, 7902 (1994); (f) B. Hamann, J. L. Namy, H. B. Kagan, *Tetrahedron*, 52, 14225 (1996)
- 5) (a) J. Inanaga, M. Ishikawa, M. Yamaguchi, *Chem. Lett.*, 1987, 1485; (b) K. Otsubo, K. Kawamura, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *ibid.*, 1987, 1487; (c) T. L. Fivig, R. C. Elliot, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 5064 (1988); (d) D. P. Curran, R. L. Wolin, *Synlett*, 1991, 317; (e) L. Crombie, L. J. Rainbow, *Tetrahedron Lett.*, 29, 6517 (1988); (f) E. Hasegawa, D. P. Curran, *J. Org. Chem.*, 58, 5008 (1993); (g) W. Carbi, I. Candiani, M. Colombo, L. Franzoi, A. Bedeschi, *Tetrahedron Lett.*, 36, 949 (1995)
- 6) (a) G. A. Molander, J. B. Etter, *Tetrahedron Lett.*, 25, 3281 (1984); (b) *idem*, *J. Org. Chem.*, 51, 1778 (1986); (c) F. Machrouhi, B. Hamann, J. L. Namy, H. B. Kagan, *Synlett*, 1996, 633; (d) F. Machrouhi, J. L. Namy, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.*, 38, 7183 (1997); (e) G. A. Molander, C. R. Harris, *J. Org. Chem.*, 62, 7418 (1997)
- 7) (a) A. Ogawa, Y. Sumino, T. Nanke, S. Ohya, N. Sonoda, T. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 2745 (1997); (b) A. Ogawa, S. Ohya, T. Hirao, *Chem. Lett.*, 1997, 275
- 8) (a) J. L. Namy, P. Girard, H. B. Kagan, *Nouv. J. Chim.*, 5, 479 (1981); (b) Y. Okaue, T. Isobe, *Inorg. Chim. Acta*, 144, 143 (1988); (c) W. G. Skene, J. C. Scailano, F. L. Cozens, *J. Org. Chem.*, 61, 7918 (1996)
- 9) (a) E. Hasegawa, D. P. Curran, *Tetrahedron Lett.*, 34, 1717 (1993); (b) D. P. Curran, X. Gu, W. Zhang, P. Dowd, *Tetrahedron*, 53, 9023 (1997)
- 10) (a) Z. Hou, Y. Wakatsuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1205; (b) Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70, 149 (1997); (c) 侯召民, 若槻康雄, 有合化, 53, 906 (1995); (d) W. J. Evans, T. S. Gammersheimer, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 8999 (1995)
- 11) (a) M. Shabangi, R. A. Flowers, II, *Tetrahedron Lett.*, 38, 1137 (1997); (b) J. R. Fuchs, M. L. Michael, M. Shabangi, R. A. Flowers, II, *ibid.*, 38, 8157 (1997); (c) M. Shabangi, J. M. Sealy, J. R. Fuchs, R. A. Flowers, II, *ibid.*, 39, 4429 (1998); (d) J. B. Shotwell, J. M. Sealy, R. A. Flowers, II, *J. Org. Chem.*, 64, 5251 (1999); (e) M. Shabangi, M. L. Kuhlman, R. A. Flowers, II, *Org. Lett.*, 1, 2133 (1999); (f) R. S. Miller, J. M. Sealy, M. Shabangi, M. L. Kuhlman, J. R. Fuchs, R. A. Flowers, II, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 7718 (2000); (g) R. J. Enemærke, K. Daasbjerg, T. Skrydstrup, *Chem. Commun.*, 1999, 343; (h) H. L. Pedersen, T. B. Christensen, R. J. Enemærke, K. Daasbjerg, T. Skrydstrup, *Eur. J. Org. Chem.*, 1999, 565
- 12) (a) G. A. Molander, C. Kenny, *J. Org. Chem.*, 53, 2132 (1988); (b) *idem*, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 8236 (1989); (c) J. L. Chiara, W. Cabri, S. Hannessian, *Tetrahedron Lett.*, 32, 1125 (1991); (d) J. Uenishi, S. Masuda, S. Wakabayashi, *ibid.*, 32, 5097 (1991); (e) J. L. Chiara, L. Martín-Lomas, *ibid.*, 35, 2969 (1994); (f) J. L. Chiara, N. Valle, *Tetrahedron: Asymmetry*, 6, 1895 (1995); (g) I. S. de Gracia, H. Dietrich, S. Bobo, J. L. Chiara, *J. Org. Chem.*, 63, 5883 (1998); (h) J. P. Guidot, T. Le Gall, C. Mioskowski, *Tetrahedron Lett.*, 35, 6671 (1994); (i) C. Anies, A. Pancrazi, J. Y. Lallemand, T. Prangé, *ibid.*, 35, 7771 (1994); (j) T. Sawada, R. Shirai, S. Iwasaki, *ibid.*, 37, 885 (1996); (k) M. Adinolfi, G. Barone, A. Iadonisi, L. Mangoni, R. Manna, *Tetrahedron*, 53, 11767 (1997); (l) M. Adinolfi, G. Barone, A. Iadonisi, L. Mangoni, *Tetrahedron Lett.*, 39, 2021 (1998)

- 13) (a) M. Carpintero, A. Fernández-Mayoralas, C. Jaramillo, *J. Org. Chem.*, **62**, 1916 (1997); (b) K. Ohmori, M. Kitamura, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 1226 (1999); (c) M. Kitamura, K. Ohmori, T. Kawase, K. Suzuki, *ibid.*, **38**, 1229 (1999); (d) A. O. Larsen, R. A. Taylor, P. S. White, M. R. Gagné, *Organometallics*, **18**, 5157 (1999)
- 14) (a) G. A. Molander, J. B. Etter, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6556 (1987); (b) G. A. Molander, J. B. Etter, L. S. Harring, P. J. Thorel, *ibid.*, **113**, 8036 (1991)
- 15) (a) K. Otsubo, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 5763 (1986); (b) J. Inanaga, O. Ujikawa, Y. Handa, K. Otsubo, M. Yamaguchi, *J. Alloys Compd.*, **192**, 197 (1993); (c) S. Fukuzawa, K. Seki, M. Tatsuzawa, K. Mutoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1482 (1997)
- 16) G. A. Molander, C. Kenny, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4367 (1987)
- 17) G. A. Molander, J. C. McWilliams, B. C. Noll, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1265 (1997)
- 18) (a) T. Kan, F. Matsuda, M. Yanagiya, H. Shirahama, *Synlett*, **1991**, 391; (b) M. Kito, T. Sakai, K. Yamada, F. Matsuda, H. Shirahama, *ibid.*, **1993**, 158; (c) T. Kan, S. Hosokawa, S. Nara, M. Oikawa, S. Ito, F. Matsuda, H. Shirahama, *J. Org. Chem.*, **59**, 5532 (1994); (d) M. Kawatsura, F. Matsuda, H. Shirahama, *ibid.*, **59**, 6900 (1994); (e) M. Kawatsura, K. Hosaka, F. Matsuda, H. Shirahama, *Synlett*, **1995**, 729; (f) M. Kawatsura, F. Dekura, H. Shirahama, F. Matsuda, *ibid.*, **1996**, 373; (g) M. Kito, T. Sakai, N. Haruta, H. Shirahama, F. Matsuda, *ibid.*, **1996**, 1057; (h) M. Kawatsura, E. Kishi, M. Kito, T. Sakai, H. Shirahama, F. Matsuda, *ibid.*, **1997**, 479; (i) F. Matsuda, M. Kawatsura, F. Dekura, H. Shirahama, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1999**, 2371; (j) F. Matsuda, M. Kawatsura, K. Hosaka, H. Shirahama, *Chem. Eur. J.*, **5**, 3252 (1999); (k) T. Kan, S. Nara, T. Ozawa, H. Shirahama, F. Matsuda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 355 (2000); (l) G. A. Molander, C. del Pozo Losada, *J. Org. Chem.*, **62**, 2935 (1997)
- 19) (a) D. P. Curran, T. L. Fevig, M. J. Totleben, *Synlett*, **1990**, 773; (b) D. P. Curran, M. J. Totleben, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6050 (1992); (c) M. J. Totleben, D. P. Curran, P. Wipf, *J. Org. Chem.*, **57**, 1740 (1992); (d) G. A. Molander, L. S. Harring, *ibid.*, **55**, 6171 (1990)
- 20) (a) G. A. Molander, C. Kenny, *J. Org. Chem.*, **56**, 1439 (1991); (b) G. A. Molander, J. A. McKie, *ibid.*, **57**, 3132 (1992); (c) E. J. Enholm, A. Trivellas, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 1627 (1994)
- 21) (a) G. A. Molander, J. A. McKie, *J. Org. Chem.*, **58**, 7216 (1993); (b) G. A. Molander, S. R. Shaky, *ibid.*, **59**, 3445 (1994)
- 22) (a) G. A. Molander, C. R. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4059 (1996); (b) *idem*, *J. Org. Chem.*, **62**, 2944 (1997)
- 23) (a) M. Murakami, T. Kawano, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2437 (1990); (b) M. Murakami, H. Masuda, T. Kawano, H. Nakamura, Y. Ito, *J. Org. Chem.*, **56**, 1 (1991); (c) M. Murakami, T. Kawano, H. Ito, Y. Ito, *ibid.*, **58**, 1458 (1993); (d) M. Murakami, H. Ito, Y. Ito, *ibid.*, **58**, 6766 (1993); (e) M. Murakami, I. Komoto, H. Ito, Y. Ito, *Synlett*, **1993**, 511; (f) M. Murakami, H. Ito, Y. Ito, *Chem. Lett.*, **1996**, 185; (g) 伊藤嘉彦, 村上正浩, 有合化, **49**, 184 (1991)
- 24) (a) N. A. Petasis, M. A. Patene, *Tetrahedron*, **48**, 5757 (1992); (b) G. Mehta, V. Singh, *Chem. Rev.*, **99**, 881 (1999)
- 25) C. S. Swindell, W. Fan, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 2321 (1996)
- 26) (a) T. Tabuchi, K. Kawamura, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 3889 (1986); (b) T. Moriya, Y. Handa, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *ibid.*, **29**, 6947 (1988); (c) J. Inanaga, Y. Yokoyama, Y. Handa, M. Yamaguchi, *ibid.*, **32**, 6371 (1991); (d) E. Vedejs, A. Ahmad, *ibid.*, **29**, 2291 (1988); (e) I. Shiina, K. Uoto, N. Mori, T. Kosugi, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.*, **1995**, 181; (f) K. Yamada, T. Tozawa, K. Saitoh, T. Mukaiyama, *Chem. Pharm. Bull.*, **45**, 2113 (1997); (g) T. Mukaiyama, I. Shiina, H. Iwadare, M. Saitoh, T. Nishimura, N. Ohkawa, H. Sakoh, K. Nishimura, Y. Tani, M. Hasegawa, K. Yamada, K. Saitoh, *Chem. Eur. J.*, **5**, 121 (1999); (h) M. Inoue, M. Sasaki, K. Tachibana, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 1611 (1997); (i) *idem*, *Tetrahedron*, **55**, 10949 (1999)
- 27) (a) G. A. Molander, C. R. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3705 (1995); (b) G. A. Molander, C. Alonso-Alija, *J. Org. Chem.*, **63**, 4366 (1998); (c) G. A. Molander, *Acc. Chem. Res.*, **31**, 603 (1998)
- 28) (a) G. A. Molander, J. A. McKie, *J. Org. Chem.*, **59**, 3186 (1994); (b) F. A. Khan, R. Czerwonka, R. Zimmer, H. U. Reissig, *Synlett*, **1997**, 995; (c) C. U. Dinesh, H. U. Reissig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 789 (1999)
- 29) (a) M. Kito, T. Sakai, H. Shirahama, M. Miyashita, F. Matsuda, *Synlett*, **1997**, 219; (b) F. Matsuda, T. Sakai, N. Okada, M. Miyashita, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 863 (1998); (c) F. Matsuda, M. Kito, T. Sakai, N. Okada, M. Miyashita, H. Shirahama, *Tetrahedron*, **55**, 14369 (1999)
- 30) (a) T. Hanamoto, J. Inanaga, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 3555 (1991); (b) C. F. Sturino, A. G. Fallis, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7447 (1994); (c) *idem*, *J. Org. Chem.*, **59**, 6514 (1994); (d) J. L. Chiara, J. Marco-Contelles, N. Khiar, P. Gallego, C. Destabel, M. Bernabé, *ibid.*, **60**, 6010 (1995); (e) J. Marco-Contelles, P. Gallego, M. Rodríguez-Fernández, N. Khiar, C. Destabel, M. Bernabé, A. Martínez-Grau, J. L. Chiara, *ibid.*, **62**, 7397 (1997); (f) S. Bobo, I. S. de Gracia, J. L. Chiara, *Synlett*, **1999**, 1551; (g) I. S. de Gracia, S. Bobo, M. D. Martín-Ortega, J. L. Chiara, *Org. Lett.*, **1**, 1705 (1999); (h) H. Miyabe, M. Torieda, T. Kiguchi, T. Naito, *Synlett*, **1997**, 580; (i) H. Miyabe, M. Torieda, K. Inoue, K. Tajiri, T. Kiguchi, T. Naito, *J. Org. Chem.*, **63**, 4397 (1998); (j) H. Miyabe, S. Kanehira, K. Kume, H. Kandori, T. Naito, *Tetrahedron*, **54**, 5883 (1998); (k) A. Boiron, P. Zillig, D. Faber, B. Giese, *J. Org. Chem.*, **63**, 5877 (1998); (l) D. Riber, R. Hazell, T. Skrydstrup, *ibid.*, **65**, 5382 (2000)
- 31) (a) S. F. Martin, C. P. Yang, W. L. Laswell, H. Rüeger, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 6685 (1988); (b) J. M. Aurrecoechea, A. Fernández-Acebes, *ibid.*, **33**, 4763 (1992); (c) *idem*, *ibid.*, **34**, 549 (1993); (d) *idem*, *Synlett*, **1996**, 39; (e) J. M. Aurrecoechea, B. López, A. Fernández, A. Arrieta, F. P. Cossío, *J. Org. Chem.*, **62**, 1125 (1997); (f) J. M. Aurrecoechea, A. Fernández, J. M. Gorgojo, C. Saornil, *Tetrahedron*, **55**, 7345 (1999)
- 32) 本総説で取り上げた有機合成反応では量論量(2ないし4モル当量)のSmI₂を必要とする。SmI₂を触媒化することが今後の重要な課題の1つである。幾つかの成功例が報告されている。(a) R. Nomura, T. Matsuno, T. Endo, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11666 (1996); (b) E. J. Corey, G. Z. Zheng, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 2045 (1997); (c) R. Annunziata, M. Benaglia, M. Cinquini, F. Cozzi, L. Raimondi, *ibid.*, **39**, 3333 (1998); (d) F. Hélon, J. L. Namy, *J. Org. Chem.*, **64**, 2944 (1999); (e) A. Ogawa, N. Takami, M. Sekiguchi, I. Ryu, N. Kambe, N. Sonoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8729 (1992); (f) M. Murakami, M. Hayashi, Y. Ito, *Synlett*, **1994**, 179; (g) 柳田玲子, 井深俊郎, 有合化, **55**, 597 (2000)

PROFILE

松田冬彦 北海道大学大学院地球環境科学研究科教授 理学博士
 [経歴] 1984年北海道大学大学院理学研究科博士課程修了, 同年相模中央化学研究所研究員, 1989年北海道大学理学部助手, 1995年同大学大学院理学研究科助教授, 1998年同大学大学院地球環境科学研究科助教授, 2000年より現職。[専門] 有機合成化学