

# 超高压有機合成化学における 最近の進歩

小槻日吉三\*

隈本 康司

*Recent Advances in High Pressure Organic Synthesis*

Hiyoshizo Kotsuki\* and Koji Kumamoto

The great utility of high-pressure technology to achieve the desired reactions which are not readily accessible by other means and its application in natural product or material synthesis have been reviewed. Newly developed methods especially atom-economic processes for functional group transformations, environment-friendly constructions of target molecules, and promotion of sterically-restricted organic reactions are described. These include (1) Diels-Alder reaction, (2) intramolecular Diels-Alder reaction, (3) hetero-Diels-Alder reaction, (4) 1,3-dipolar [3+2] cycloaddition reaction, (5) aldol condensation, (6) Friedel-Crafts-type alkylation, (7) Michael addition reaction, (8)  $S_N2$ -type substitution, (9) nucleophilic aromatic substitution, (10) epoxide ring-opening reaction, (11) organometallic reaction, (12) Lewis acid-catalyzed reaction.

**Key words:** high-pressure synthesis, cycloaddition, Diels-Alder reaction, aldol condensation, Friedel-Crafts reaction, Michael addition reaction, nucleophilic substitution, epoxide ring-opening reaction, organometallic reaction, natural product synthesis

## はじめに

有機合成化学者の最大の興味は、欲しいものだけを無駄なく作り上げることにある。そのことに対する限りない欲望が今日の隆盛をもたらした。しかし、それでもなお手に負えない反応は累積している。立体障害や反応性の低さ、熱的不安定性などのためである。これらの困難を克服するため、ありとあらゆる手法が開発されてきた。酸や塩基、熱や光、金属触媒等である。このような進歩のなかにあつて、圧力の利用は比較的未開拓のまま残されてきた。しかし、1970年代に入って、Daubenらは高圧力のもつ絶大な威力を明らかにすることに成功した。以来、この分野は少しずつその適用範囲を拡大しつつある。高圧反応研究の醍醐味は、既存の手法ではどうしてもうまくいかないとき、“力づくでも望みの反応を実現させる！”ことにある。

我々もこの分野の研究に着手してほぼ30年の歳月が経過した。その間の事情についてはすでに報告した総説を参照されたい<sup>1)</sup>。本稿では、合成化学的な見地から、我々の成果も含め最近10年間におけるこの分野の発展について紹介する。

\* 高知大学理学部天然物合成化学研究室  
(780-8520 高知曙町 2-5-1)

\* Laboratory of Natural Products Synthesis, Faculty of Science, Kochi University (2-5-1 Akebono-cho, Kochi 780-8520, Japan)

## 1. 有機化学反応に及ぼす圧力の効果

高圧下での有機化学反応を考えると、下の式で定義される  $\Delta V^\ddagger$  ( $\Delta V$ ) = 活性化体積 (反応体積) に注意を払う必要がある。活性化体積 (反応体積) とは、反応試剤が遷移状態 (生成物) へ移る際の反応系の体積変化を意味する。

$$(\partial \ln k / \partial P)_T = -\Delta V^\ddagger / RT \quad \Delta V^\ddagger = V_{\text{transition state}} - V_{\text{reactants}}$$

$$(\partial \ln k / \partial P)_T = -\Delta V / RT \quad \Delta V = V_{\text{product}} - V_{\text{reactants}}$$

ここで、例えば遷移状態 (生成物) での体積が反応試剤のそれよりも小さくなれば、活性化体積 (反応体積) は負の値をとることになり、反応は圧力をかければかけるほど加速されることになる。このような体積変化が起こる要因としては、主として、

① 化学結合の形成 (あるいは開裂)

② 溶媒と活性錯合体との相互作用

の2つが考えられる。種々の有機化学反応に対する活性化体積 (反応体積) の値や応用例については総説や成書に詳しい<sup>2)</sup>。有機合成化学的にみて、高圧力の利用が有効な系はおおよそ次のような場合である。

① 分子数の減少を伴う反応 (Diels-Alder 反応や Michael 反応)

② イオン性の中間体を經由する反応 (加溶媒分解反応や各種縮合反応)

③ 環状遷移状態を経由する反応 (Claisen 転位や Cope 転位)

④ 立体障害による反応速度の低下がみられる反応  
 一般に、温度が 10 °C 上昇すると反応速度は 2~4 倍加速されるが、圧力で同じ効果を得ようとすると非常に大きな圧力変化を必要とする。例えば、 $\Delta V^\ddagger$  が  $-40 \text{ cm}^3/\text{mol}$  であるような場合、反応速度を 3 倍にするためには約 700 気圧の加圧を必要とする。視点を変えると、この系に 1 万気圧の圧力をかけることができれば、常圧に比べて  $10^7$  倍も加速できることになる。実験室レベルでこれを実現するには高圧力を発生させる特殊な装置が必要となる。幸いにも、我が国は高圧装置開発に必要な高い技術力を有しており、高圧化学研究を推進する優れた環境にある。

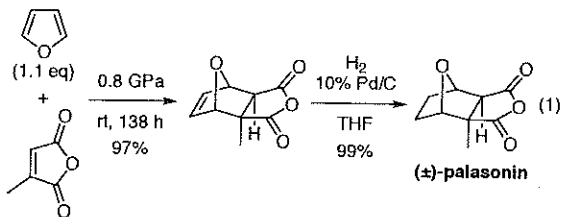
ところで、実際に高圧研究を進めるとき、しばしば溶媒の選択が重要なファクターとなる。高圧下では溶媒の物理的性質が大きく変化し、反応促進に大きな影響を及ぼすことがあるためである。最近、このような視点から高圧下での溶媒効果に関する研究が注目されているが、残念ながら情報量はそれほど多くはない<sup>3)</sup>。類似の系を参考に検討するのが得策であろう。

## 2. 環化付加反応

### 2.1 Diels-Alder 反応

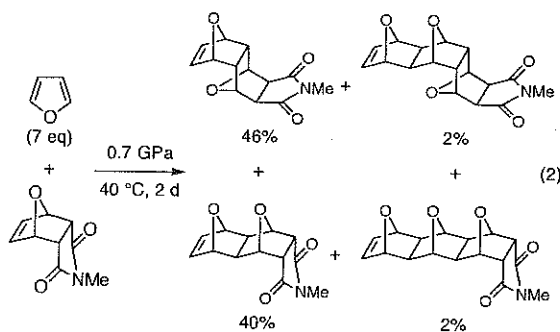
Diels-Alder (D-A) 反応に代表される環化付加反応の活性化体積は  $-30 \sim -45 \text{ cm}^3/\text{mol}$  と見積もられており、高圧反応が最も有効に働く系の 1 つである。この種の反応は合成化学的価値も高く、反応機構の考察を含めて広範囲な研究が展開されている。

例えば、フランに代表される複素環化合物の D-A 反応は、生成物の熱的不安定性のゆえに高圧の利用が有効であり<sup>4)</sup>、しばしば天然物合成のキーステップとして採用されている (式 1)<sup>5)</sup>。フランをジエン成分とする分子

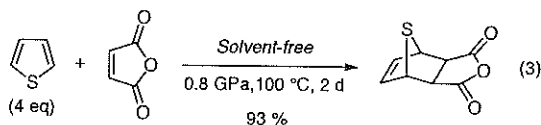


内反応への応用例も多数あり、天然物合成に必要な多環性化合物の合成に活用されている<sup>6)</sup>。我々は、この種の反応の応用展開として、domino-D-A 反応に対する高圧力の威力を明らかにしている (式 2)<sup>7)</sup>。得られた付加物は親水性部と疎水性部を併せ持つ興味ある構造を有しており、分子認識化学への展開が期待される。

高圧反応は、非常に高い芳香族性を有するチオフェン

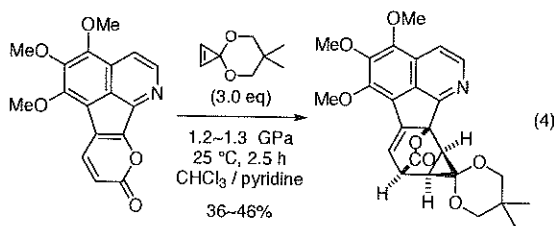


の D-A 反応に対しても絶大な威力を発揮する<sup>8)</sup>。我々は、この種の反応についてはほぼ四半世紀ほど前に、世界で最初の実現に成功している。この反応を再検討した結果、最近、チオフェンと無水マレイン酸との反応が、0.8 GPa / 無溶媒条件を適用することにより、ほぼ定量的収率で進行することを見つけた (式 3)<sup>9)</sup>。このシステ

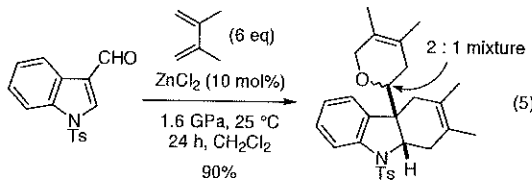


ムを用いれば、アクリル酸誘導体のジエノフィルとチオフェンとの反応さえ実現可能となる。

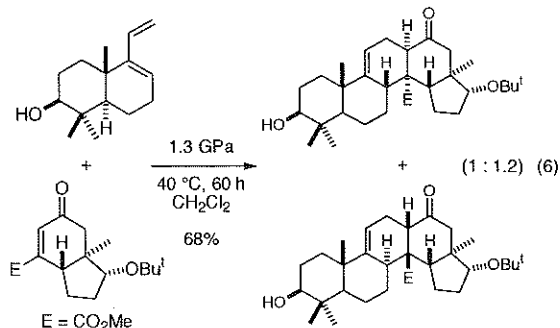
他の複素環化合物として、ピロールやビニルフラン、シロール類を用いる高圧 D-A 反応の例も報告されている<sup>10)</sup>。ピロン類も D-A における有効なジエン成分となる。この場合、高圧反応は穏和な反応条件を実現するのに有効である (式 4)<sup>11)</sup>。興味深い例として、インドール



の 3-位に電子求引基を有する化合物をジエノフィルとする高圧 D-A 反応の例も報告されており、カルバゾール系化合物が簡便に得られる (式 5)<sup>12)</sup>。

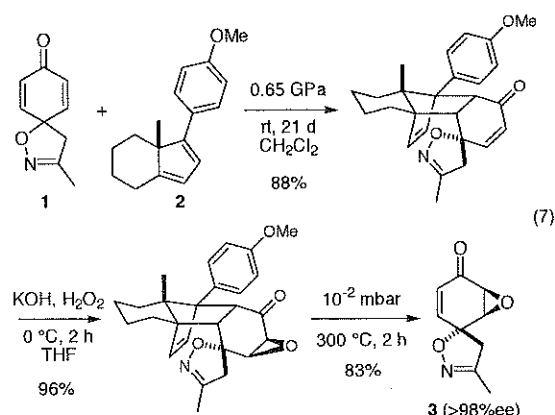


テルペンやステロイド骨格に共通するシクロヘキサン環が縮環した多環式化合物の合成においては、高圧 D-A 反応が多用される<sup>13)</sup>。例えば、式 6 の反応は通常の熱やルイス酸触媒条件では全く目的物を与えないが、



1.3 GPaの加圧下で行うと対応する付加物が68%収率で得られる<sup>13c)</sup>。

Winterfeldtらは、高圧D-A反応を利用するジエン成分の不斉識別反応に対する巧妙な方法論開発に成功している<sup>14)</sup>。例えば、式7の場合、1と光学活性ジエン2

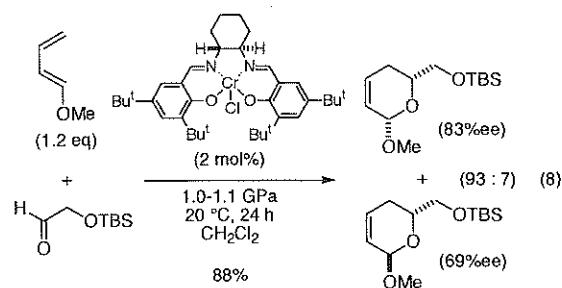


との高圧D-A反応により二重結合の保護を行い、続いて残る二重結合の不斉識別的エポキシ化の後、retro-D-A反応させることにより目的物3を光学純度よく得ている。その他にも、反応性の低いジエン<sup>15)</sup>あるいはジエノフィル<sup>16)</sup>を用いてD-A付加物を満足いく収率で合成するとき、高圧反応は最強の手段を提供する。この種の反応の特殊な例としては、フラレンを基質とするD-A反応がある<sup>17)</sup>。

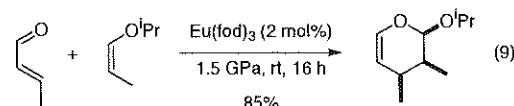
熱的に不安定なシステムを用いるD-A反応や不斉D-A反応に対しても高圧反応は有効であり、反応の選択性向上に絶大な威力を発揮する<sup>18)</sup>。分子間のD-A反応に比べて、分子内の場合には加圧による加速効果はそれほど顕著ではない。しかし、反応温度を下げることによって穏和な反応系が構築できるため、見かけ上の副反応を押さえるというメリットがある<sup>19)</sup>。

## 2.2 ヘテロ Diels-Alder 反応

カルボニル化合物をジエノフィルとするヘテロD-A反応は、ポリヒドロキシ系化合物、特に糖類の合成において有用なルートを提供する。この場合にも、圧力による劇的な反応加速効果が報告されており、サレン型不斉触媒を用いる不斉D-A反応への展開も報告されている



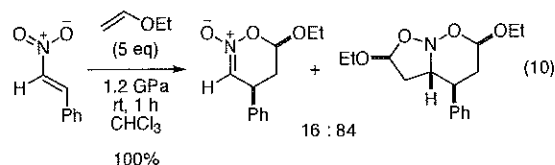
(式8)<sup>20)</sup>。一方、 $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物をジエン成分とするヘテロD-A反応からはジヒドロピラン誘導体を得られるが、この場合にも加圧による穏和な反応系の実現が報告されている(式9)<sup>21)</sup>。さらに、不飽和ジチ



オエステル類の高圧ヘテロD-A反応からは、対応するチオピラン誘導体が高収率で合成される<sup>22)</sup>。その他、ヘテロD-A反応を用いたピリジン関連誘導体の合成例も報告されている<sup>23)</sup>。

## 2.3 その他の環化付加反応

1,3-双極環化付加反応の活性化体積は $-18 \sim -24 \text{ cm}^3/\text{mol}$ と見積もられており、高圧下有効に促進される<sup>24)</sup>。式10に示す反応は、ヘテロD-A反応に続く1,3-双極



環化付加反応を連続的に行った例であり、高圧反応の適用によって劇的な反応時間の短縮と収率向上が達成されている。アジド化合物を用いる1,3-双極環化付加反応において、通常の条件ではうまくいかないとき、高圧下ではきれいに進む例が知られている<sup>25)</sup>。その他、ニトロノリ類とグリカルとの1,3-双極環化付加反応<sup>26)</sup>、カルボニル化合物の[3+2]環化付加反応<sup>27)</sup>の例も報告されている。

[2+2]環化付加反応も高圧条件下で促進され、活性化体積が $-20 \text{ cm}^3/\text{mol}$ に達する例もある<sup>28)</sup>。

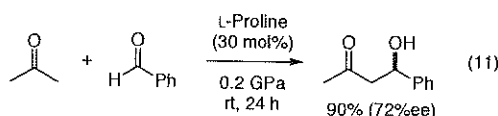
## 3. 縮合反応

### 3.1 Aldol タイプの反応

縮合反応の多くは大きな分子数の減少を伴う上に、多くの場合イオン性中間体の形成を含むため、高圧反応の適用が有利となる。

例えば、不安定な化学種であるケテンシリルアセターを用いる Mukaiyama タイプのアルドール縮合は、高

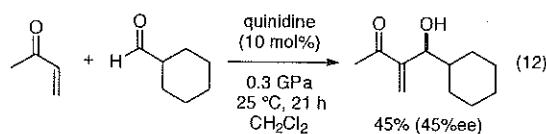
圧条件下無触媒でも有効に促進される<sup>29)</sup>。我々は、L-プロリン触媒不斉アルドール縮合の効率改善に高压反応が有効なことをみつけた(式 11)<sup>30a)</sup>。同様の結果は、氷化



高压法を用いた 200 MPa の加圧下でも認められている<sup>30b)</sup>。これに関連する反応として、Henry タイプの反応に高压条件を適用した例が報告されている<sup>31)</sup>。

林らは、カルボニル化合物に対する L-プロリン触媒不斉 Mannich 反応<sup>8)</sup>、氷化高压法を用いると効率的に進行することを報告している<sup>32)</sup>。また、立体障害の大きな基質を用いる Knoevenagel 縮合に高压反応を適用した例も報告されている<sup>33)</sup>。

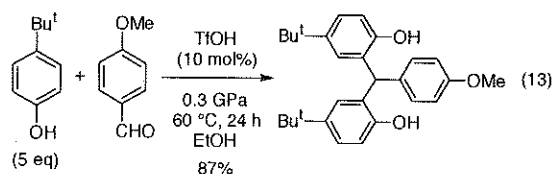
Morita-Baylis-Hillman 反応は、通常的手法では長時間を必要とする。この反応は平衡反応と考えられるが、イオン性中間体の形成や結合形成による分子数の減少を伴うため、高压条件下有効に促進される<sup>34)</sup>。また、これを利用した不斉合成反応への展開もみられる(式 12)<sup>35)</sup>。



関連する縮合反応として、多成分連結法となる Passerini 反応<sup>36)</sup>や Biginelli 反応<sup>37)</sup>、Horner-Wadsworth-Emmons/Michael 縮合反応<sup>38)</sup>等へ高压条件を適用した例も報告されている。

### 3.2 Friedel-Crafts タイプの反応

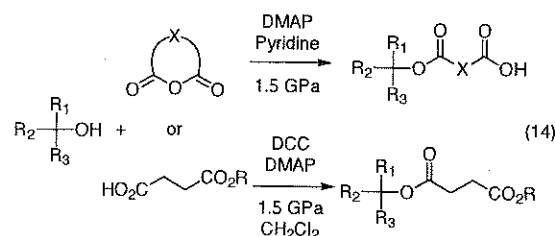
電子豊富な芳香族化合物と芳香族アルデヒドとの酸触媒縮合反応も、高压条件下有効に促進される<sup>39)</sup>。我々は、この種の反応が触媒量の TfOH 存在下で行うと、ほぼ定量的収率で進行することをみつけた(式 13)<sup>40)</sup>。



関連する反応として、フランを基質としてエナンチオ選択的アルキル化を達成した例も報告されている<sup>41)</sup>。

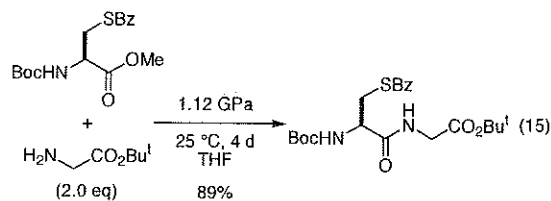
### 3.3 その他の縮合反応

高压反応は立体障害の克服に非常な威力を発揮する。例えば、式 14 で示す第三級アルコールのエステル化は、1.5 GPa の加圧下で行うと対応するエステルを高収率で与える<sup>42)</sup>。これを天然物合成に利用した例も知られて

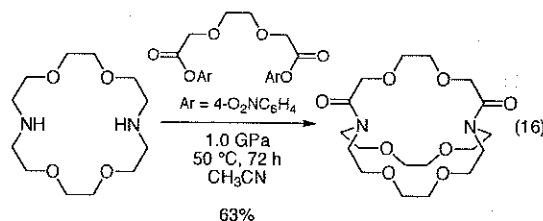


いる<sup>43)</sup>。

これと同様に、エステル類とアミンとの縮合によるアミド結合の形成も高压反応が有効に働く。この場合、ほとんど余分な試薬を必要としないため、目的ペプチドの精製が容易になるというメリットもある(式 15)<sup>44)</sup>。さ

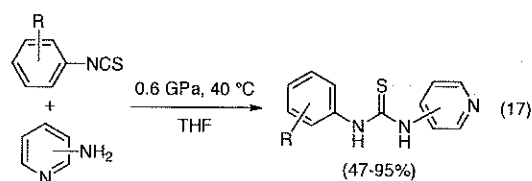


らに、この種の反応を大環状化合物に適用すると、分子認識能を有するホスト化合物の合成に適用できる(式 16)<sup>45)</sup>。関連する反応として、我々は天然物合成への応



用を目的として、N-Boc ラクトムとアミンとの無触媒的縮合反応を基軸とする ω-アミノカルボン酸アミド誘導体の簡便合成法の開発を報告している<sup>46)</sup>。

さらに我々は、イソチオシアナート類とアミンとの縮合反応によるチオ尿素誘導体合成に高压反応を適用し成功を取めている(式 17)<sup>47)</sup>。その他、ジケトンとジアミ

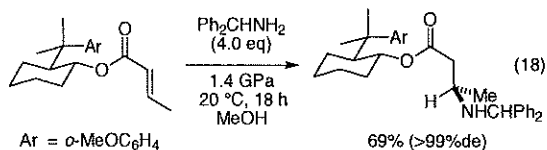


ンとの縮合によるキノキサリンの合成<sup>48)</sup>、アミジンと β-ケトエステルとの縮合によるピリミジノンの合成<sup>49)</sup>も高压条件下きれいに進行する。

## 4. 付加反応

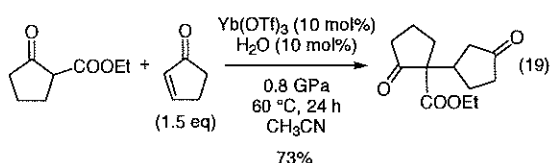
種々の付加反応も分子数の減少を伴うために圧力による反応促進効果が認められる。例えば、アミン類の不飽

和エステルへの共役付加反応がその例であり、重要な医薬品中間体である  $\beta$ -アミノカルボン酸エステルが直接的に合成される<sup>50)</sup>。この系の応用としては、式 18 で示

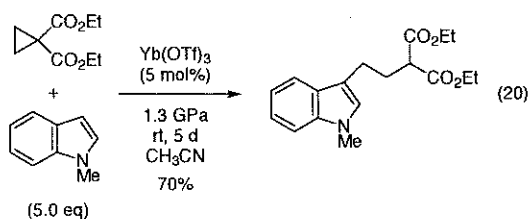


すキラル補助基をつけた  $\alpha, \beta$ -不飽和エステルを基質とする不斉アミノ化反応があり、高圧条件下、非常に高いジアステレオ選択性が達成されている<sup>51)</sup>。一方、 $\alpha$ -ハロ不飽和エステルに対するアミンの共役付加反応では、続く分子内求核置換反応を経て対応するアジリジン誘導体が収率よく得られる<sup>52)</sup>。圧力による同様の効果は、アルコール類の共役付加反応でも観測されている<sup>53)</sup>。

炭素求核種を用いる Michael 付加反応に対しても高圧条件は有効である。我々は、式 19 で示す  $\beta$ -ケトエ



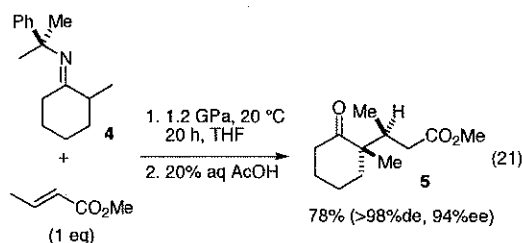
テル類の Michael 付加反応が、Yb(OTf)<sub>3</sub> 触媒存在下、高収率で進行することを見つけた<sup>54)</sup>。圧力による同様の効果はニトロ Michael 付加反応でも報告されている<sup>31a)</sup>。関連する反応として、式 20 で示すインドールを基質と



するシクロプロパン環の開裂を伴った付加反応の例も報告されている<sup>55)</sup>。この場合にも、Michael アクセプターの活性化に Yb(OTf)<sub>3</sub> 触媒の使用が不可欠である。

光学活性イミン 4 のクロトン酸エステルとの不斉 Michael 付加反応は、高圧条件下でのみ進行する。反応終了後生成物を酸処理することにより、対応する付加物 5 が非常に高いジアステレオおよびエナンチオ選択性で得られる(式 21)<sup>56)</sup>。

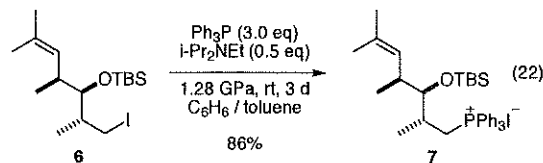
その他、立体障害の大きなカルボニル基への Wittig タイプの付加反応が高圧条件下有効に促進され、天然物合成に成功を収めた例も報告されている<sup>57)</sup>。さらに、カルボニル化合物の対応するシアノヒドリン誘導体への変換<sup>58)</sup>や Strecker 反応への適用<sup>59)</sup>が報告されている。



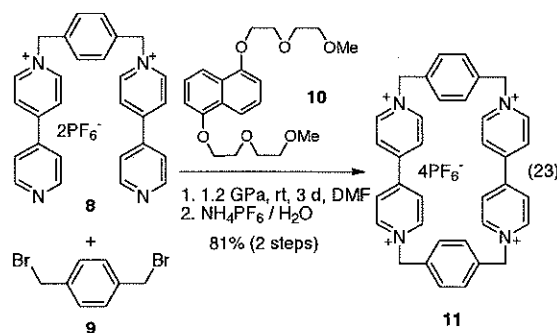
## 5. 置換反応

### 5.1 S<sub>N</sub>2 型置換反応

置換反応もイオン性中間体の形成と結合形成を伴うため、高圧の利用が適している。例えば、熱的に不安定なヨウ化物 6 のトリフェニルホスフィンとの反応による Wittig 試薬 7 の調製は、通常の加熱による条件では低収率に終わる。これを 1.28 GPa の加圧下で行うと、大幅な収率向上が達成される(式 22)<sup>60)</sup>。

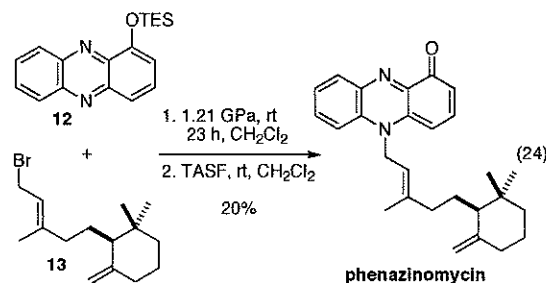


また、8 と 9 の環化反応において、3 当量の 10 をテンプレートとして使い、DMF 溶媒中 1.2 GPa、室温で 3 日間反応させると、分子シャトルシステムの車両となる 11 が 81% の収率で合成できる(式 23)<sup>61)</sup>。この反応を常



温・常圧下で 5 日間行っても、11 の収率は 62% でありである。類似の反応は他の系でも活用されている<sup>62)</sup>。

式 24 で示すフェナジン 12 の臭化アリル 13 による N-アルキル化は、既知の手法ではほとんど低収率でしか進行せず、むしろ 13 の脱 HBr 反応が優先する。この

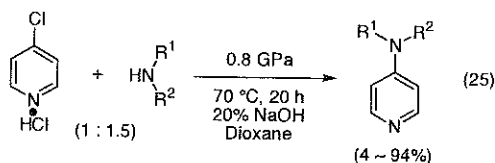


問題点は、高圧反応を適用することによって解決できる<sup>63)</sup>。

他にも、反応性の低い $S_N2$ 型置換反応を高圧条件下促進させた例が報告されている<sup>64)</sup>。

## 5.2 芳香族求核置換反応

電子吸引力置換基を有する芳香族ハロゲン化物の求核試薬による芳香族求核置換反応は、Meisenheimerタイプの間体を經由することが知られており、高圧条件下有効に促進される。例えば、芳香族ハロゲン化物とアミンとの反応による芳香族アミンの合成はその典型であり<sup>65)</sup>、オリゴアニリン系材料開発に利用されている<sup>66)</sup>。一方我々は、4-クロロピリジン誘導体とアミンとの高圧反応によって、DMAP関連誘導体が簡便に得られることを明らかにした(式25)<sup>67)</sup>。類似の例として、医薬品中間体となる複素芳香環塩化物のアミノ化反応も報告されている<sup>68)</sup>。

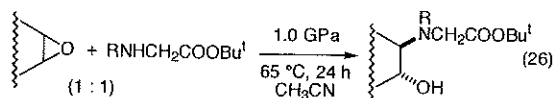


関連して、カチオン認識能を有するアームド・クラウンエーテルの合成に適用した例も報告されている<sup>69)</sup>。

## 6. エポキシ開環反応

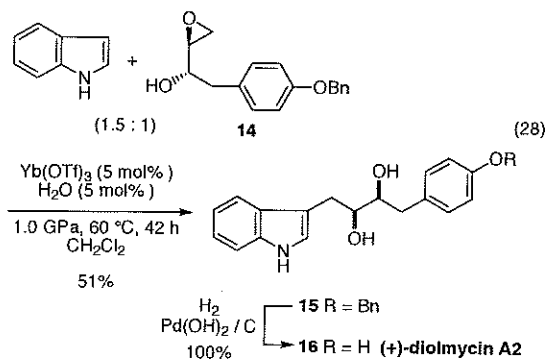
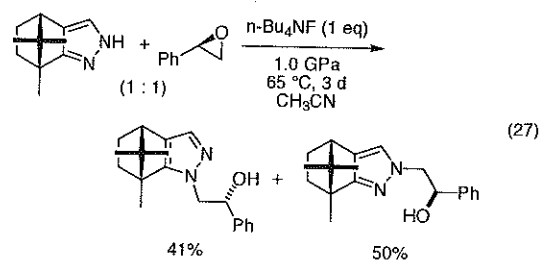
エポキシ化合物の反応の特徴は、種々の求核試薬との開環付加反応が容易に行える点にある。通常、この種の反応は酸あるいは塩基触媒の使用が必須とされている。しかし、この系に高圧条件を適用すれば極めて穏和な反応系の実現が可能となる<sup>70)</sup>。

例えば、アミノ酸誘導体を用いたアミノリシスでは、同一分子内にエステル基が存在していても、化学量論的かつ無触媒的の反応がきれいに進行する(式26)<sup>71)</sup>。



同様の開環反応は複素環化合物でも進行し、例えば、スチレンオキシドとインドールとの反応では、対応するトリプトフォール誘導体が好収率で得られる<sup>72)</sup>。我々は、この方法論を光学活性ピラゾール系不斉触媒の開発に展開し、成功を取っている(式27)<sup>73)</sup>。

我々はまた、エポキシ開環反応をキーステップとする天然物合成への応用も行っている(式28)<sup>74)</sup>。すなわち、インドールとエポキシアルコール14との高圧反応により、対応する付加物15を51%の収率で得た。この場合、収率向上のためには $Yb(OTf)_3$ 触媒の使用が必須で

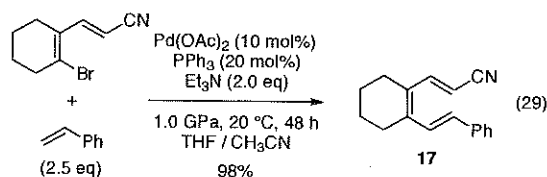


ある。得られた付加物を脱ベンジル保護することで(+)-ジオールマイシン16の合成が達成された。

## 7. その他

高圧反応は、金属触媒反応においても有用である。高圧下では、遷移状態のみられる錯形成や酸化的付加等のステップが促進され、平衡が生成系へずれるのに有利に働くものと考えられる。近年、このような知見に基づき、パラジウム触媒反応を中心として高圧反応を適用した例が多数報告されている。

例えば、式29に示すHeck反応は常圧下では全く進行しない。これに対して、同様の反応を1.0 GPaの加圧下で行うと、室温でも目的とするカップリング反応がきれいに進行し、トリエン17が高収率で得られる<sup>75)</sup>。これに関連して、分子間あるいは分子内のHeck反応において、高圧条件下高い選択性を実現した例も報告されている<sup>76)</sup>。



その他にも、有機金属試薬を用いる分子変換反応において高圧条件が有効となる系がいくつか報告されている<sup>77)</sup>。

上記以外に高圧反応が有効に働く系として、カルボニル化合物のエナミン誘導体への変換<sup>78)</sup>やオレフィン類のジヒドロキシル化<sup>79)</sup>、立体障害の大きなシリル基の脱保護<sup>80)</sup>、*N*-メチル化<sup>81)</sup>、Baeyer-Villiger酸化<sup>82)</sup>、

Wagner-Meerwein 型転位反応<sup>83)</sup>, 複素環合成<sup>84)</sup>, 酵素反応<sup>85)</sup>等が知られている。

## おわりに

以上示してきたように, 高压反応は, 圧力をかけるだけで反応の促進効果が期待でき, エネルギーの消費が少なく, 化学量論的変換が可能のためアトムエコノミーに優れ, 環境にも優しい理想的な合成手段となる。さらに, そこから得られる情報がヒントとなって, 新しい反応の開発につながることもある。このように, 高压反応は, 「困ったときのとっておきの手段」として有機合成化学者に福音をもたらす。しかし, 本反応が真の評価を獲得するためには, さらなる汎用性の拡張と応用展開が必要であろう。本拙文が高压有機合成への大いなる関心を呼び起こし, 他の研究者にとって少しでも有益となれば幸いである。

最後に, 本総説執筆の機会を与えていただいた鍋島達弥先生(筑波大学化学系)に感謝する。なお, 我々のこの分野における研究は, 引用文献に記載した共同研究者の協力と学生諸君の努力の賜であり, あらためて深く感謝いたします。特に, 高压装置の保守管理に強力なご支援をいただいた光高压(株)・小泉光男氏には厚くお礼申し上げます。さらに, 我々の研究の一部は, 文部科学省科研費, 地球環境産業技術研究機構(RITE)の財政的な援助によるところが大きく, 記してここに謝意を表します。  
(2005年1月19日受理)

## 文 献

- (a) 小槻日吉三, 科学と工業, 68, 265 (1994); (b) 小槻日吉三, 隈本康司, 高压力の科学と技術, 11, 220 (2001)
- (a) K. Matsumoto, M. Kaneko, H. Katsura, N. Hayashi, T. Uchida, R. M. Acheson, *Heterocycles*, 47, 1135 (1998); (b) A. Drljaca, C. D. Hubbard, R. van Eldik, T. Asano, M. V. Basilevsky, W. J. le Noble, *Chem. Rev.*, 98, 2167 (1998); (c) 松本澄, 井畑敏一編: 超高压有機合成, ナカニシヤ出版 (1999); (d) R. Winter, J. Jonas, eds., "High Pressure Molecular Science", Kluwer Academic Publishers (1999); (e) F.-G. Klärner, F. Wurche, *J. Prakt. Chem.*, 342, 609 (2000); (f) G. Jenner, *Tetrahedron*, 58, 5185 (2002); (g) R. van Eldik, F.-G. Klärner, Eds., "High Pressure Chemistry", Wiley-VCH (2002); (h) G. Jenner, *Tetrahedron*, 61, 3621 (2005); (i) 小槻日吉三, 実験化学講座(第5版), 第6巻, 11-6(印刷中)
- (a) G. Jenner, R. B. Salem, *Tetrahedron*, 53, 4637 (1997); (b) G. Jenner, B. Gacem, *J. Phys. Org. Chem.*, 16, 265 (2003)
- (a) G. Jenner, *Tetrahedron Lett.*, 35, 1189 (1994); (b) T. Suzuki, K. Kubomura, H. Takayama, *Heterocycles*, 38, 961 (1994); (c) R. N. Warrener, D. Margetic, E. R. T. Tiekink, R. A. Russell, *Synlett*, 1997, 196; (d) V. Breitkopf, P. Bubenitschek, H. Hopf, P. G. Jones, F.-G. Klärner, D. Schomburg, B. Witulski, B. Zimny, *Liebigs Ann./Recueil*, 1997, 127; (e) J. L. G. Ruano, C. Alemparte, A. M. M. Castro, H. Adams, J. H. R. Ramos, *J. Org. Chem.*, 65, 7938 (2000); (f) H. S. P. Rao, R. Murali, A. Taticchi, H. W. Scheeren, *Eur. J. Org. Chem.*, 2001, 2869; (g) K. Kubo, K. Hirowatari, N. Kato, A. Mori, *Heterocycles*, 59, 47 (2003); (h) N. Pichon, A. Harrison-Marchand, P. Mailliet, J. Maddaluno, *J. Org. Chem.*, 69, 7220 (2004)
- (a) Y. N. Yamakoshi, W.-Y. Ge, J. Sugita, K. Okayama, T. Takahashi, T. Koizumi, *Heterocycles*, 42, 129 (1996); (b) W. G. Dauben, J. Y. L. Lam, Z. R. Guo, *J. Org. Chem.*, 61, 4816 (1996); (c) C. Marchionni, P. Vogel, P. Roversi, *Tetrahedron Lett.*, 37, 4149 (1996); (d) L. Trembleau, L. Patiny, L. Ghosez, *ibid.*, 41, 6377 (2000); (e) T. Takahashi, Y. Yamakoshi, K. Okayama, J. Yamada, W.-Y. Ge, T. Koizumi, *Heterocycles*, 56, 209 (2002)
- (a) T. Heiner, S. Michalski, K. Gerke, G. Kuchta, M. Buback, A. de Meijere, *Synlett*, 1995, 355; (b) T. Heiner, S. I. Kozhushkov, M. Noltemeyer, T. Haumann, R. Boese, A. de Meijere, *Tetrahedron*, 52, 12185 (1996); (c) T. Butz, J. Sauer, *Tetrahedron: Asymmetry*, 8, 703 (1997); (d) M. Buback, T. Heiner, B. Hermans, C. Kowollik, S. I. Kozhushkov, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.*, 1998, 107; (e) A. C. Brickwood, M. G. B. Drew, L. M. Harwood, T. Ishikawa, P. Marais, V. Morisson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1999, 913; (f) M. G. B. Drew, L. M. Harwood, A. J. Macías-Sánchez, R. Scott, R. M. Thomas, D. Uguen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2311 (2001); (g) R. Murali, H. S. P. Rao, H. W. Scheeren, *Tetrahedron*, 57, 3165 (2001); (h) V. O. Rogatchov, H. Bernsman, P. Schwab, R. Fröhlich, B. Wibbeling, P. Metz, *Tetrahedron Lett.*, 43, 4753 (2002)
- (a) K. Asanuma, K. Kumamoto, M. Shiro, H. Kotsuki, 19th ICHC (Aug. 11, 2003); (b) 浅沼孝太, 隈本康司, 城始勇, 小槻日吉三, 第33回複素環化学討論会(10月15日2003年)
- (a) T. Thiemann, D. Ohira, Y. Li, T. Sawada, S. Mataka, K. Rauch, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2000, 2968; (b) D. Margetic, D. N. Butler, R. N. Warrener, *ARKIVOC*, 2002 (vi), 234
- K. Kumamoto, I. Fukada, H. Kotsuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 2015 (2004)
- (a) J. R. Malpass, G. Sun, J. Fawcett, R. N. Warrener, *Tetrahedron Lett.*, 39, 3083 (1998); (b) S. I. Kirin, F.-G. Klärner, M. Eckert-Maksic, *Synlett*, 1999, 351; (c) R. N. Warrener, J. R. Malpass, D. N. Butler, G. Sun, *Struct. Chem.*, 12, 291 (2001); (d) M. Ishikura, H. Uchiyama, A. Hino, N. Katagiri, *J. Heterocycl. Chem.*, 38, 675 (2001); (e) R. Bennes, M. S. Babiloni, W. Hayes, D. Philp, *Tetrahedron Lett.*, 42, 2377 (2001); (f) R. N. Warrener, D. Margetic, G. Sun, *ibid.*, 42, 4263 (2001); (g) A. Marrocchi, L. Minuti, A. Taticchi, H. W. Scheeren, *Tetrahedron*, 57, 4959 (2001); (h) M. G. B. Drew, A. Jahans, L. M. Harwood, S. A. B. H. Apoux, *Eur. J. Org. Chem.*, 2002, 3589
- (a) T. Hatsui, T. Hashiguchi, H. Takeshita, *Chem. Lett.*, 1994, 1415; (b) G. H. Posner, Y. Ishihara, *Tetrahedron Lett.*, 35, 7545 (1994); (c) D. L. Boger, K. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 12452 (1995); (d) G. H. Posner, H. Dai, D. S. Bull. J.-K. Lee, F. Eydoux, Y. Ishihara, W. Welsh, N. Pryor, S. Petr, Jr., *J. Org. Chem.*, 61, 671 (1996); (e) K. Matsumoto, M. Ciobanu, M. Yoshida, T. Uchida, *Heterocycles*, 45, 15 (1997); (f) G. H. Posner, R. H. Hutchings, B. T. Woodard, *Synlett*, 1997, 432; (g) H. Zhang, D. C. Appels, D. C. R. Hockless, L. N. Mander, *Tetrahedron Lett.*, 39, 6577 (1998); (h) I. G. C. Coutts, R. W. Allcock, H. W. Scheeren, *ibid.*, 41, 9105 (2000)
- (a) I. Chataigner, E. Hess, L. Toupet, S. R. Piettre, *Org. Lett.*, 3, 515 (2001); (b) B. Biolatto, M. Kneeteman, E. Paredes, P. M. E. Mancini, *J. Org. Chem.*, 66, 3906 (2001); (c) A. Chrétien, I. Chataigner, N. L'Hélias, S. R. Piettre, *ibid.*, 68, 7990 (2003)
- (a) S. Arseniyadis, R. Rodriguez, D. V. Yashunsky, J. Camara, G. Ourisson, *Tetrahedron Lett.*, 35, 4843 (1994); (b) J. Knol, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Tetrahedron: Asymmetry*, 6, 1069 (1995); (c) S. Arseniyadis, R. Rodriguez, J. Camara, J. F. Gallard, E. Guittet, L. Toupet, G. Ourisson, *Tetrahedron*, 51, 9947 (1995); (d) L. Minuti, A. Taticchi, E. Gacs-Baitz, E. Wenkert, *ibid.*, 51, 10033 (1995); (e) M. C. Carreno, J. Mahugo, A. Urbano, *Tetrahedron Lett.*, 38, 3047 (1997); (f) M. C. Car-

- reno, J. L. G. Ruano, M. A. Toledo, *Chem. Eur. J.*, 6, 288 (2000)
- 14) (a) C. Borm, F. Nerenz, E. Winterfeldt, *Adv. Asymm. Syn.*, 2, 1 (1997); (b) W. Beil, P. G. Jones, F. Nerenz, E. Winterfeldt, *Tetrahedron*, 54, 7273 (1998); (c) K. Goldenstein, T. Fendert, P. Proksch, E. Winterfeldt, *ibid.*, 56, 4173 (2000); (d) M.-E. Trân-Huu-Dâu, R. Wartchow, E. Winterfeldt, Y.-S. Wöng, *Chem. Eur. J.*, 7, 2349 (2001); (e) C. Knappwost-Gieseke, F. Nerenz, R. Wartchow, E. Winterfeldt, *ibid.*, 9, 3849 (2003); (f) D. Meibom, H. Weinmann, E. Winterfeldt, *ARKIVOC*, 2004 (ii), 4
- 15) (a) E. R. Hickey, L. A. Paquette, *Tetrahedron Lett.*, 35, 2309 (1994); (b) H. Takeshita, A. Mori, N. Kato, Y. Kurahashi, M. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68, 2669 (1995); (c) H. Tsuge, T. Nagai, T. Okano, S. Eguchi, H. Kimoto, *Synlett*, 1996, 1106; (d) R. N. Warrener, D. Margetic, R. A. Russell, *ibid.*, 1998, 585; (e) R. N. Warrener, M. R. Johnston, M. J. Gunter, *ibid.*, 1998, 593; (f) A. Mori, Y. Z. Yan, H. Takeshita, T. Nozoe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1998, 3219; (g) A. Guillam, L. Toupet, J. Maddaluno, *J. Org. Chem.*, 64, 9348 (1999); (h) K. Matsumoto, S. Kimura, T. Morishita, Y. Misumi, N. Hayashi, *Synlett*, 2000, 233; (i) E. P. Serebryakov, A. G. Nigmatov, M. A. Shcherbakov, *Mendeleev Commun.*, 2001, 174; (j) L. Minuti, A. Taticchi, D. Lanari, A. Marrocchi, E. Gacs-Baitz, *Tetrahedron: Asymmetry*, 14, 2387 (2003); (k) *idem*, *ibid.*, 14, 2775 (2003); (l) T. Lomberget, I. Chataigner, D. Bouyssi, J. Maddaluno, G. Balme, *Tetrahedron Lett.*, 45, 3437 (2004); (m) B. Grosch, C. N. Orlebar, E. Herdtweck, M. Kaneda, T. Wada, Y. Inoue, T. Bach, *Chem. Eur. J.*, 10, 2179 (2004); (n) A. Taticchi, L. Minuti, D. Lanari, A. Marrocchi, I. Tesci, E. Gacs-Baitz, *Tetrahedron*, 60, 11759 (2004)
- 16) (a) J. Benkhoff, R. Boese, F.-G. Klärner, A. E. Wigger, *Tetrahedron Lett.*, 35, 73 (1994); (b) E. R. Jarvo, S. R. Boothroyd, M. A. Kerr, *Synlett*, 1996, 897; (c) R. W. Bates, A. J. Pratt, P. M. Rendle, W. T. Robinson, *Aust. J. Chem.*, 51, 383 (1998); (d) A. C. Kinsman, M. A. Kerr, *Org. Lett.*, 2, 3517 (2000); (e) X. Lin, D. Stien, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.*, 41, 2333 (2000); (f) E. Paredes, B. Biolatto, M. Kneeteman, P. M. Mancini, *ibid.*, 41, 8079 (2000); (g) S. C. Banfield, M. A. Kerr, *Synlett*, 2001, 436; (h) R. Fujita, K. Watanabe, T. Yoshisui, C. Kabuto, H. Matsuzaki, H. Hongo, *Chem. Pharm. Bull.*, 49, 893 (2001); (i) R. Fujita, K. Watanabe, T. Yoshisui, H. Matsuzaki, Y. Harigaya, H. Hongo, *ibid.*, 49, 407 (2001); (j) R. Fujita, K. Watanabe, T. Yoshisui, H. Hongo, H. Matsuzaki, *ibid.*, 49, 900 (2001); (k) S. C. Banfield, D. B. England, M. A. Kerr, *Org. Lett.*, 3, 3325 (2001); (l) J.-H. Maeng, R. L. Funk, *ibid.*, 4, 331 (2002); (m) R. Fujita, K. Oikawa, T. Yoshisui, Y. Okuyama, H. Nakano, H. Matsuzaki, *Chem. Pharm. Bull.*, 51, 295 (2003); (n) N. Kaval, W. Dehaen, C. O. Kappe, E. Van der Eycken, *Org. Biomol. Chem.*, 2, 154 (2004); (o) M. G. Banwell, A. J. Edwards, G. J. Harfoot, K. A. Jolliffe, *Tetrahedron*, 60, 535 (2004); (p) L. Minuti, A. Taticchi, A. Marrocchi, A. Broggi, E. Gacs-Baitz, *Tetrahedron: Asymmetry*, 15, 1187 (2004)
- 17) (a) G. Torres-García, J. Mattay, *Tetrahedron*, 52, 5421 (1996); (b) S. Mori, T. Karita, K. Komatsu, N. Sugita, T. S. M. Wan, *Synth. Commun.*, 27, 1475 (1997)
- 18) (a) R. Hoffmann, J. Mattay, *Liebigs Ann.*, 1995, 1455; (b) J. C. Carretero, J. L. G. Ruano, L. M. M. Cabrejas, *Tetrahedron*, 51, 8323 (1995); (c) L. F. Tietze, C. Ott, U. Frey, *Liebigs Ann.*, 1996, 63; (d) M. Nakagawa, *J. Heterocycl. Chem.*, 37, 567 (2000)
- 19) (a) G. Galley, M. Pätzelt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1996, 2297; (b) B. Plietker, D. Seng, R. Fröhlich, P. Metz, *Tetrahedron*, 56, 873 (2000); (c) A. J. Phillips, J. C. Morris, A. D. Abell, *Tetrahedron Lett.*, 41, 2723 (2000); (c) Ref. 6 f
- 20) (a) J. Kiegiel, C. Chapuis, Z. Urbańczyk-Lipkowska, J. Jurczak, *Helv. Chim. Acta*, 81, 1672 (1998); (b) D. Ntirampapura, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.*, 40, 7079 (1999); (c) M. Malinowska, P. Salanski, J.-C. Caille, J. Jurczak, *Synthesis*, 2002, 2707; (d) C. Bataille, G. Bégin, A. Guillam, L. Lemiègre, C. Lys, J. Maddaluno, L. Toupet, *J. Org. Chem.*, 67, 8054 (2002); (e) P. Kwiatkowski, M. Asztemborska, J.-C. Caille, J. Jurczak, *Adv. Synth. Catal.*, 345, 506 (2003); (f) M. Malinowska, P. Kwiatkowski, J. Jurczak, *Tetrahedron Lett.*, 45, 7693 (2004)
- 21) (a) L. F. Tietze, T. Hübsch, C. Ott, G. Kuchta, M. Buback, *Liebigs Ann.*, 1995, 1; (b) M. Buback, J. Abeln, T. Hübsch, C. Ott, L. F. Tietze, *ibid.*, 1995, 9; (c) J.-C. Zhuo, H. Wyler, K. Schenk, *Helv. Chim. Acta*, 78, 151 (1995); (d) D. A. L. Vandeput, H. W. Scheeren, *Tetrahedron*, 51, 8383 (1995); (e) H. Al-Badri, J. Maddaluno, S. Masson, N. Collignon, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1999, 2255; (f) R. W. M. Aben, R. de Gelder, H. W. Scheeren, *Eur. J. Org. Chem.*, 2002, 3126
- 22) (a) A. Marchand, D. Mauger, A. Guingant, J.-P. Pradère, *Tetrahedron: Asymmetry*, 6, 853 (1995); (b) H. Al-Badri, N. Collignon, J. Maddaluno, S. Masson, *Chem. Commun.*, 2000, 1191; (c) *idem*, *Tetrahedron*, 56, 3909 (2000)
- 23) (a) Z. Bouaziz, P. Nebois, H. Fillion, J.-L. Lucche, G. Jenner, *Tetrahedron*, 51, 4057 (1995); (b) H. Junge, G. Oehme, *ibid.*, 54, 11027 (1998); (c) S. C. Schürer, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.*, 40, 1877 (1999); (d) D. C. Bland, B. C. Raudenbush, S. M. Weinreb, *Org. Lett.*, 2, 4007 (2000); (e) M. Shimizu, A. Oishi, Y. Taguchi, T. Sano, Y. Gama, I. Shibuya, *Heterocycles*, 55, 1971 (2001); (f) M. Shimizu, A. Oishi, Y. Taguchi, Y. Gama, I. Shibuya, *Chem. Pharm. Bull.*, 50, 426 (2002)
- 24) (a) Y. Yu, H. Fujita, M. Ohno, S. Eguchi, *Synthesis*, 1995, 498; (b) R. N. Warrener, A. B. B. Ferreira, E. R. T. Tiekink, *Tetrahedron Lett.*, 37, 2161 (1996); (c) J.-P. G. Seerden, M. M. M. Boeren, H. W. Scheeren, *Tetrahedron*, 53, 11843 (1997); (d) R. M. Uittenbogaard, J.-P. G. Seerden, H. W. Scheeren, *ibid.*, 53, 11929 (1997); (e) G. J. Kuster, H. W. Scheeren, *Tetrahedron Lett.*, 39, 3613 (1998); (f) G. J. Kuster, F. Kalmoua, R. de Gelder, H. W. Scheeren, *Chem. Commun.*, 1999, 855; (g) G. J. Kuster, H. W. Scheeren, *Tetrahedron Lett.*, 41, 515 (2000); (h) G. J. T. Kuster, R. H. J. Steeghs, H. W. Scheeren, *Eur. J. Org. Chem.*, 2001, 553; (i) I. Blanaříková-Hlobilová, Z. Kubánová, L. Fisera, M. K. Cyranski, P. Salanski, J. Jurczak, N. Prónayová, *Tetrahedron*, 59, 3333 (2003); (j) L. W. A. van Berkom, G. J. T. Kuster, F. Kalmoua, R. de Gelder, H. W. Scheeren, *Tetrahedron Lett.*, 44, 5091 (2003); (k) 総説: L. W. A. van Berkom, G. J. T. Kuster, H. W. Scheeren, *Mol. Diversity*, 6, 271 (2003)
- 25) (a) D. N. Butler, J. R. Malpass, D. Margetic, R. A. Russell, G. Sun, R. N. Warrener, *Synlett*, 1998, 588; (b) M. Ishikura, S. Kudo, A. Hino, N. Ohnuki, N. Katagiri, *Heterocycles*, 53, 1499 (2000); (c) D. Margetic, D. N. Butler, R. N. Warrener, *Aust. J. Chem.*, 53, 959 (2000)
- 26) F. Cardona, P. Salanski, M. Chmielewski, S. Valenza, A. Goti, A. Brandi, *Synlett*, 1998, 1444
- 27) H. Suga, X. Shi, T. Ibata, A. Kakehi, *Heterocycles*, 55, 1711 (2001)
- 28) (a) G. Jenner, M. Papadopoulos, *Tetrahedron Lett.*, 37, 1417 (1996); (b) R. W. M. Aben, S. Braverman, H. W. Scheeren, *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, 894
- 29) M. Bellassoued, E. Reboul, F. Dumas, *Tetrahedron Lett.*, 38, 5631 (1997)
- 30) (a) Y. Sekiguchi, A. Sasaoka, A. Shimamoto, S. Fujioka, H. Kotsuki, *Synlett*, 2003, 1655; (b) Y. Hayashi, W. Tsuboi, M. Shoji, N. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, 45, 4353 (2004)
- 31) (a) G. Jenner, *New. J. Chem.*, 23, 525 (1999); (b) Y. Misumi, R. A. Bulman, K. Matsumoto, *Heterocycles*, 56, 599 (2002); (c) Y. Misumi, K. Matsumoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 1031 (2002)
- 32) Y. Hayashi, W. Tsuboi, M. Shoji, N. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 11208 (2003)



- 33) G. Jenner, *Tetrahedron Lett.*, 42, 243 (2001)
- 34) (a) J. Augé, N. Lubin, A. Lubineau, *Tetrahedron Lett.*, 35, 7947 (1994); (b) R. J. W. Schuurman, A. v. d. Linden, R. P. F. Grimbergen, R. J. M. Nolte, H. W. Scheeren, *Tetrahedron*, 52, 8307 (1996); (c) G. Jenner, *High Press. Res.*, 16, 243 (1999); (d) G. Jenner, *Tetrahedron Lett.*, 41, 3091 (2000); (e) Y. Hayashi, K. Okado, I. Ashimine, M. Shoji, *ibid.*, 43, 8683 (2002)
- 35) (a) T. Oishi, H. Oguri, M. Hirama, *Tetrahedron: Asymmetry*, 6, 1241 (1995); (b) I. E. Markó, P. R. Giles, N. J. Hindley, *Tetrahedron*, 53, 1015 (1997)
- 36) G. Jenner, *Tetrahedron Lett.*, 43, 1235 (2002)
- 37) G. Jenner, *Tetrahedron Lett.*, 45, 6195 (2004)
- 38) S. Has-Becker, K. Bodmann, R. Kreuder, G. Santoni, T. Rein, O. Reiser, *Synlett*, 2001, 1395
- 39) (a) S. Ito, S. Kikuchi, N. Morita, T. Asao, *Chem. Lett.*, 1996, 175; (b) *idem*, *J. Org. Chem.*, 64, 5815 (1999)
- 40) T. Ohishi, T. Kojima, T. Matsuoka, M. Shiro, H. Kotsuki, *Tetrahedron Lett.*, 42, 2493 (2001)
- 41) (a) E. Kobrzycka, D. Gryko, J. Jurczak, *Tetrahedron: Asymmetry*, 13, 2133 (2002); (b) P. Kwiatkowski, E. Wojczynska, J. Jurczak, *ibid.*, 14, 3643 (2003)
- 42) (a) T. Shimizu, R. Kobayashi, H. Ohmori, T. Nakata, *Synlett*, 1995, 650; (b) T. Shimizu, K. Hiramoto, T. Nakata, *Synthesis*, 2001, 1027
- 43) M. El Sous, D. Ganame, P. A. Tregloan, M. A. Rizzacasa, *Org. Lett.*, 6, 3001 (2004)
- 44) F.-G. Klärner, U. Kalthof, J. Gante, *J. Prakt. Chem.*, 339, 359 (1997)
- 45) (a) D. T. Gryko, P. Piatek, P. Salanski, J. Jurczak, *Tetrahedron: Asymmetry*, 9, 1771 (1998); (b) D. T. Gryko, P. Piatek, A. Pecak, M. Palys, J. Jurczak, *Tetrahedron*, 54, 7505 (1998); (c) D. T. Gryko, P. Piatek, J. Jurczak, *Synthesis*, 1999, 336; (d) A. Szczepanska, P. Salanski, J. Jurczak, *Heterocycles*, 52, 537 (2000); (e) P. Piatek, M. M. Gruza, J. Jurczak, *Tetrahedron: Asymmetry*, 12, 1763 (2001); (f) T. Zielinski, M. Achmatowicz, J. Jurczak, *ibid.*, 13, 2053 (2002); (g) A. Szczepanska, P. Salanski, J. Jurczak, *Tetrahedron*, 59, 4775 (2003); (h) A. Tarnowska, M. Jarosz, J. Jurczak, *Synthesis*, 2004, 369
- 46) H. Kotsuki, M. Iwasaki, M. Ochi, *Heterocycles*, 38, 17 (1994)
- 47) K. Kumamoto, Y. Misawa, S. Tokita, Y. Kubo, H. Kotsuki, *Tetrahedron Lett.*, 43, 1035 (2002)
- 48) R. Warren, M. R. Johnston, A. C. Schultz, M. Golic, M. A. Houghton, M. J. Gunter, *Synlett*, 1998, 590
- 49) A. Jezewski, J. Jurczak, Z. Lidert, C. M. Tice, *J. Heterocycl. Chem.*, 38, 645 (2001)
- 50) (a) G. Jenner, *Tetrahedron Lett.*, 36, 233 (1995); (b) *idem*, *Tetrahedron*, 52, 13557 (1996)
- 51) (a) B. Merzhab, F. Dumas, J. d'Angelo, C. Riche, *J. Org. Chem.*, 59, 500 (1994); (b) F. Dumas, B. Merzhab, J. d'Angelo, C. Riche, A. Chiaroni, *ibid.*, 61, 2293 (1996); (c) F. Dumas, C. Fressigné, J. Langlet, C. Giessner-Prettre, *ibid.*, 64, 4725 (1999)
- 52) (a) A. Yu. Rulev, J. Maddaluno, G. Plé, J.-C. Plaquevent, L. Duhamel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1998, 1397; (b) A. Rulev, J. Maddaluno, *Eur. J. Org. Chem.*, 2001, 2569; (c) A. Y. Rulev, J. Maddaluno, *J. Phys. Org. Chem.*, 15, 590 (2002)
- 53) (a) G. Jenner, *Tetrahedron Lett.*, 42, 4807 (2001); (b) *idem*, *Tetrahedron*, 58, 4311 (2002); (c) Y. Hayashi, K. Nishimura, *Chem. Lett.*, 2002, 296
- 54) H. Kotsuki, K. Arimura, *Tetrahedron Lett.*, 38, 7583 (1997)
- 55) (a) P. Harrington, M. A. Kerr, *Tetrahedron Lett.*, 38, 5949 (1997); (b) *idem*, *Can. J. Chem.*, 76, 1256 (1998); (c) M. A. Kerr, R. G. Keddy, *Tetrahedron Lett.*, 40, 5671 (1999); (d) H. Kotsuki, K. Arimura, R. Maruzasa, R. Ohshima, *Synlett*, 1999, 650; (e) D. B. England, T. D. O. Kuss, R. G. Keddy, M. A. Kerr, *J. Org. Chem.*, 66, 4704 (2001)
- 56) C. Camara, D. Joseph, F. Dumas, J. d'Angelo, A. Chiaroni, *Tetrahedron Lett.*, 43, 1445 (2002)
- 57) G. Han, M. G. LaPorte, J. J. Folmer, K. M. Werner, S. M. Weinreb, *J. Org. Chem.*, 65, 6293 (2000)
- 58) (a) M. C. K. Choi, S. S. Chan, K. Matsumoto, *Tetrahedron Lett.*, 38, 6669 (1997); (b) G. Jenner, *ibid.*, 40, 491 (1999); (c) M. C. K. Choi, S.-S. Chan, M.-K. Chan, J. C. Kim, H. Iida, K. Matsumoto, *Heterocycles*, 62, 643 (2004)
- 59) (a) K. Matsumoto, J. C. Kim, N. Hayashi, G. Jenner, *Tetrahedron Lett.*, 43, 9167 (2002); (b) G. Jenner, R. B. Salem, J. C. Kim, K. Matsumoto, *ibid.*, 44, 447 (2003); (c) K. Matsumoto, J. C. Kim, H. Iida, H. Hamana, K. Kumamoto, H. Kotsuki, G. Jenner, *Helv. Chim. Acta*, in press
- 60) (a) A. B. Smith III, T. J. Beauchamp, M. J. LaMarche, M. D. Kaufman, Y. Qiu, H. Arimoto, D. R. Jones, K. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 8654 (2000); (b) A. B. Smith III, B. S. Freeze, I. Brouard, T. Hirose, *Org. Lett.*, 5, 4405 (2003)
- 61) (a) D. B. Amabilino, P.-L. Anelli, P. R. Ashton, G. R. Brown, E. Córdova, L. A. Godínez, W. Hayes, A. E. Kaifer, D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 11142 (1995); (b) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Belohradsky, M. T. Gandolfi, D. Philp, L. Prodi, F. M. Raymo, M. V. Reddington, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *ibid.*, 118, 4931 (1996); (c) M. Asakawa, W. Dehaen, G. L'abbé, S. Menzner, J. Nouwen, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Org. Chem.*, 61, 9591 (1996); (d) D. B. Amabilino, P. R. Ashton, V. Balzani, S. E. Boyd, A. Credi, J. Y. Lee, S. Menzner, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 4295 (1998)
- 62) (a) R. Ostaszewski, J. Jurczak, *Tetrahedron*, 53, 7967 (1997); (b) M. B. Nielsen, N. Thorup, J. Becher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1998, 1305; (c) A. Ploug-Sørensen, M. B. Nielsen, J. Becher, *Tetrahedron Lett.*, 44, 2979 (2003); (d) A. Tarnowska, P. Tarnowski, J. Jurczak, *ibid.*, 45, 9553 (2004)
- 63) (a) Y. Kinoshita, H. Watanabe, T. Kitahara, K. Mori, *Synlett*, 1995, 186; (b) Y. Kinoshita, T. Kitahara, *Tetrahedron Lett.*, 38, 4993 (1997)
- 64) R. J. H. Hafkamp, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 33, 986 (1994)
- 65) (a) T. Ibata, M. Shang, T. Demura, *Chem. Lett.*, 1994, 359; (b) T. Ibata, X. Zou, T. Demura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68, 2717 (1995); (c) T. Ibata, M.-H. Shang, T. Demura, *ibid.*, 68, 2941 (1995); (d) T. Ibata, X.-Z. Zou, T. Demura, *ibid.*, 68, 3227 (1995)
- 66) C. L. Brown, I. W. Muderawan, D. J. Young, *Synthesis*, 2003, 2511
- 67) H. Kotsuki, H. Sakai, T. Shinohara, *Synlett*, 2000, 116
- 68) (a) I. C. Barrett, M. A. Kerr, *Tetrahedron Lett.*, 40, 2439 (1999); (b) S.-A. Poulsen, D. J. Young, R. J. Quinn, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 11, 191 (2001)
- 69) (a) K. Matsumoto, S. Okuno, H. Iida, J. W. Lown, *Heterocycles*, 40, 521 (1995); (b) K. Matsumoto, M. Nogami, M. Toda, H. Katsura, N. Hayashi, R. Tamura, *ibid.*, 47, 101 (1998)
- 70) 総説: (a) 小槻日吉三, 化学工業, 47, 845 (1996); (b) H. Kotsuki, *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, 7, 1250 (1998)
- 71) (a) H. Kotsuki, T. Shimanouchi, M. Teraguchi, M. Kataoka, A. Tatsukawa, H. Nishizawa, *Chem. Lett.*, 1994, 2159; (b) M. Meguro, N. Asao, Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1994, 2597
- 72) H. Kotsuki, K. Hayashida, T. Shimanouchi, H. Nishizawa, *J. Org. Chem.*, 61, 984 (1996)
- 73) (a) H. Kotsuki, H. Hayakawa, M. Wakao, T. Shimanouchi, M. Ochi, *Tetrahedron: Asymmetry*, 6, 2665 (1995); (b) H. Kotsuki, M. Wakao, H. Hayakawa, T. Shimanouchi, M. Shiro, *J. Org. Chem.*, 61, 8915 (1996)
- 74) H. Kotsuki, M. Teraguchi, N. Shimomoto, M. Ochi, *Tetrahe-*

*dron Lett.*, 37, 3727 (1996)

- 75) K. Voigt, U. Schick, F. E. Meyer, A. de Meijere, *Synlett*, 1994, 189
- 76) (a) T. Sugihara, M. Takebayashi, C. Kaneko, *Tetrahedron Lett.*, 36, 5547 (1995); (b) S. Hillers, S. Sartori, O. Reiser, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 2087 (1996); (c) L. F. Tietze, O. Burkhardt, M. Henrich, *Liebigs Ann./Recueil*, 1997, 887; (d) *idem, ibid.*, 1997, 1407; (e) M. Buback, T. Perkovic, S. Redlich, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, 2375
- 77) (a) R. W. Hoffman, U. Rolle, *Tetrahedron Lett.*, 35, 4751 (1994); (b) B. M. Trost, J. R. Parquette, A. L. Marquart, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 3284 (1995); (c) M. Gómez, J. Granell, M. Martínez, *Organometallics*, 16, 2539 (1997); (d) B. M. Trost, G. D. Probst, A. Schoop, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 9228 (1998); (e) M. Nakamura, T. Inoue, A. Sato, E. Nakamura, *Org. Lett.*, 2, 2193 (2000); (f) A. Schlapbach, R. W. Hoffmann, *Eur. J. Org. Chem.*, 2001, 323; (g) S. Jarosz, K. Szewczyk, A. Gawel, R. Luboradzki, *Tetrahedron: Asymmetry*, 15, 1719 (2004)
- 78) G. Jenner, *Tetrahedron Lett.*, 37, 3691 (1996)
- 79) C. E. Song, C. R. Oh, E. J. Roh, J. H. Choi, *Tetrahedron: Asymmetry*, 12, 1533 (2001)
- 80) I. Matsuo, M. Wada, Y. Ito, *Tetrahedron Lett.*, 43, 3273 (2002)
- 81) D. Desmaële, *Tetrahedron Lett.*, 37, 1233 (1996)
- 82) G. Jenner, *Tetrahedron Lett.*, 42, 8969 (2001)
- 83) U. P. Spitz, P. E. Eaton, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 34, 2030 (1995)
- 84) 総説: (a) 田口洋一, 安本昌彦, 高圧力の科学と技術, 4, 76 (1995); (b) 田口洋一, 化学工業, 47, 889 (1996)
- 85) (a) G. Fantin, M. Fogagnolo, M. E. Guerzoni, R. Lanciotti, A. Medici, P. Pedrini, D. Rossi, *Tetrahedron: Asymmetry*, 7,

2879 (1996); (b) N. Katagiri, M. Yamaguchi, C. Kaneko, *Heterocycles*, 48, 1023 (1998); (c) T. Matsuda, R. Kanamaru, K. Watanabe, T. Harada, K. Nakamura, *Tetrahedron Lett.*, 42, 8319 (2001)

## PROFILE



小槻日吉三 高知大学理学部物質科学科・教授 理学博士

〔経歴〕 1975年3月大阪市立大学大学院理学研究科修士課程修了, 1975年4月高知大学文理学部助手, 1977年5月同理学部助手, 1984年10月同講師, 1986年4月同助教授, 1999年4月より現職。1984-85年カリフォルニア大学サンタ・バーバラ校博士研究員, 1991-93年分子科学研究所客員助教授。〔専門〕有機合成化学, 高圧有機化学, 天然物合成化学。〔連絡先〕 e-mail: kotsuki@cc.kochi-u.ac.jp



隈本康司 高知大学大学院理学研究科応用理学専攻・博士後期課程3年

〔経歴〕 2001年高知大学理学部化学科卒業, 2003年高知大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了, 同年より同博士後期課程在籍。2005年より日本学術振興会特別研究員。〔専門〕有機合成化学, 高圧有機化学。