

パラジウム触媒を用いたアミノアレンのアジリジン化及び
アゼチジン化反応の開発

大野 浩章

大阪大学大学院薬学研究科, 〒565-0871 吹田市山田丘 1-6

Development of Aziridination and Azetization Reactions
of Amino Allenes Using a Palladium Catalyst

Hiroaki OHNO

Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Osaka University,
1-6 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

(Received June 11, 2001)

Palladium-catalyzed synthesis of alkenylaziridines and azetidines from α - and β -amino allenes are presented. Whereas palladium-catalyzed reaction of *N*-arylsulfonyl- α -amino allenes with an aryl iodide in the presence of potassium carbonate in DMF at around 70 °C affords the corresponding 3-pyrroline derivatives, the reaction in refluxing 1,4-dioxane under similar conditions yields exclusively or most predominantly the corresponding 2-alkenylaziridines bearing an aryl group on the double bond. Similarly, *N*-arylsulfonyl- β -amino allenes can be also cyclized into the corresponding alkenylazetidines bearing 2,4-*cis*-substituents under palladium-catalyzed cyclization conditions in DMF.

Key words—amino allene; palladium catalyst; aziridine; azetidine; intramolecular amination

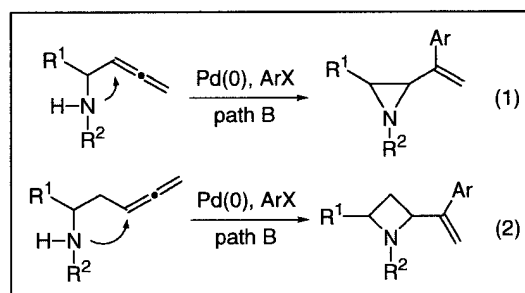
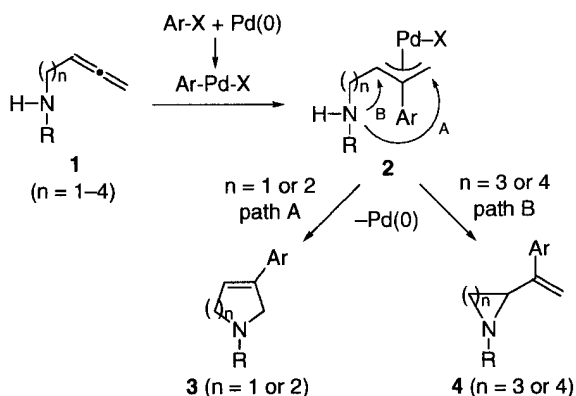
1. はじめに

遷移金属触媒を用いたアレンの環化反応は、有用な環構築法として近年特に注目されている。¹⁾ これまでに炭素,²⁾ 酸素,³⁾ または窒素^{4,5)} 求核部位を有するアレンの閉環反応が相次いで報告され、立体選択的な反応も多数開発されている。中でもアミノアレンの環化反応は、含窒素複素環を生成し得る極めて有用なプロセスであり、いくつかの研究グループはピロリン環構築反応を天然物合成に応用している。⁶⁾

パラジウム触媒によるアミノアレンの環化反応のメカニズムは以下のように考えられている (Scheme 1).⁵⁾ アリールハライドとパラジウム(0)からアリールパラジウム(II)ハライドが発生し、この錯体とアレン **1** が反応して π -アリール中間体 **2** を与え、引き続き窒素原子の求核攻撃により閉環体 **3** 又は **4** が得られる。このとき、比較的短い炭素鎖を有するアミノアレンを用いた場合 ($n=1$ 又は 2)、閉環は窒素原子と遠い側の炭素上で起こり (path A)、五員環又は六員環を生成する。一方長い炭素

鎖のアミノアレンを用いると ($n=3$ 又は 4)、窒素原子に近い炭素上で反応が進行し (path B)、同じく五員環又は六員環を与えることが知られている。著者らが研究を開始した当時、短い炭素鎖を有するアミノアレンから path B によりビニルアジリジン (式 1)、又はアゼチジン (式 2) を閉環する反応は皆無であった。

ビニルアジリジン類は、 β -ラクタム、アルカロイド、不斉配位子、含窒素複素環化合物、アルケンイソスター、アミノ酸等の合成鍵中間体として極めて重要な化合物である。⁷⁾ 我々は現在までに、非水解性擬ペプチドである (*E*)-アルケンジペプチドイソスターの立体選択的な合成ルートの確立を主要な目的として、ビニルアジリジン類の新規合成法の開発を行ってきた。^{7,8)} しかしながらこれらの方法では、ビニル基上に様々な置換基を有するアルケニルアジリジンを合成することは困難である。著者らは、アミノアレンの環化反応 (Scheme 1) によりアジリジンを合成できれば、オレフィン上に種々の置換基を導入したアルケニルアジリジンを合成でき



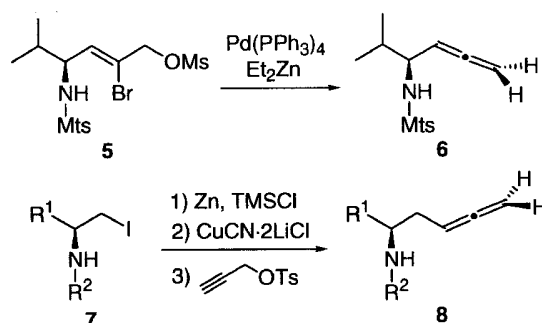
Scheme 1. Cyclization of Amino Allenes

るのではないかと考え、アミノアレンの分子内アミノ化反応の検討を行った。その結果、 α -アミノアレンに、アリール又はアルケニルハライド、炭酸カリウム、及び触媒量のパラジウム(0)を1,4-ジオキササン中で作用させると、効率よく path B の反応が進行し、立体選択的にアルケニルアジリジンが得られることを明らかにした(式1)。^{9,10} 同時に、 β -アミノアレンを用いたアルケニルアゼチジンの合成(式2)にも成功した。^{10,11} アゼチジン環形成反応については、筆者らの速報とほぼ同時期に2つの研究グループによって類似の反応が報告されたが、¹² アジリジン環の形成については現在においても筆者らの報告が唯一である。本稿ではそれらの詳細について述べる。

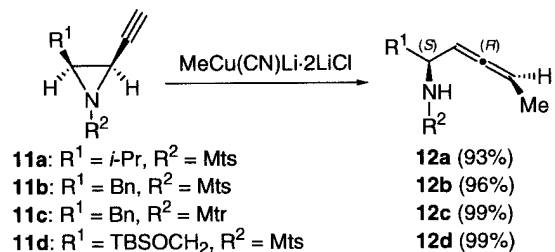
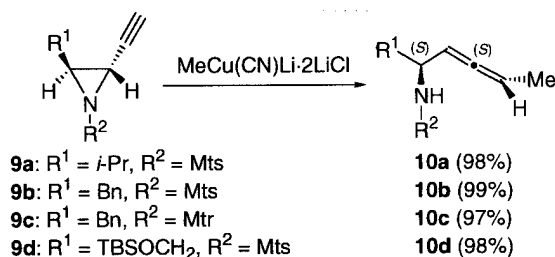
2. 基質となるアミノアレンの合成

末端無置換の α -アミノアレン**6**は、筆者らが見出したパラジウム-ジエチル亜鉛によるプロモメシラート**5**の還元によって合成し、¹³ β -アミノアレン**8**は有機銅-亜鉛複合試薬とプロパルギルトシラートのカップリング反応¹⁴により得ることができた(Scheme 2)。

アミノアレンの閉環反応において、アレン部分の軸不斉が閉環成績体にいかなる影響を与えるかを検討することは極めて重要である。そこで我々は、軸



Scheme 2. Preparation of Terminal Allenes Bearing a Protected Amino Group



Abbreviations: Mts = 2,4,6-trimethylbenzenesulfonyl; Mtr = 4-methoxy-2,4,6-trimethylbenzenesulfonyl.

Scheme 3. Organocopper-Mediated Ring-Opening Reaction of 2-Ethynylaziridines

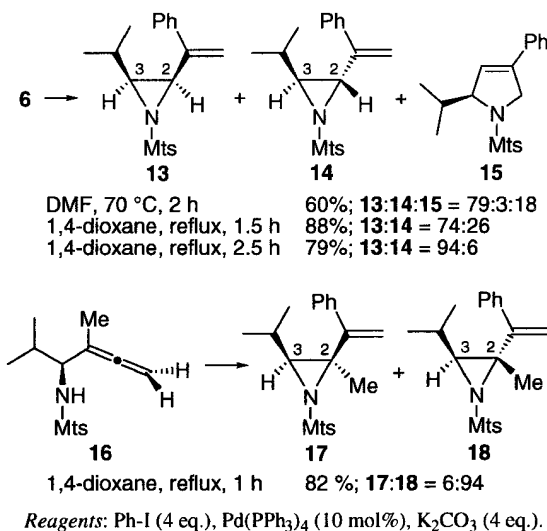
不斉を制御したアミノアレンの合成法の確立を行った。筆者らは、天然のアミノ酸から容易に合成できるエチニルアジリジン**9**, **11**¹⁵に有機銅試薬を作用させることにより、アミノアレンを合成することを計画した(Scheme 3)。反応条件を種々検討した結果、 Me_2CuLi 型や $\text{Me}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$ 型の銅試薬を用いると良好な結果は得られなかったが、 $\text{MeCu}(\text{CN})\text{Li}$ 型の試薬を用いると高収率で目的のアミノアレンを得ることができた。本反応は完全な $anti$ - S_N2' 型で進行し、2,3-トランス-2-エチニルアジリジン**9**からは(S_a, S)体のアミノアレン**10**のみが得られ、シスアジリジン**11**からは(S_a, R)体**12**のみが生成することが明らかとなった。メチル基の他にも、 i -プロピル基、 n -ブチル基、トリブチ

ルスタニル基なども立体選択的に導入することができた。このように、軸不斉を有するアミノアレンを高立体選択的かつ高収率で得る合成経路を確立することができた。¹⁶⁾

3. α -アミノアレンのアジリジン化反応

合成した α -アミノアレンを用いて、まずはじめに既知の反応条件⁵⁾における環化反応を検討した (Scheme 4)。末端無置換のアミノアレン **6** を、触媒量の Pd(PPh₃)₄ 存在下、K₂CO₃、ヨードベンゼンと DMF 中で加熱すると、目的のアジリジン体 **13**, **14** が得られたが、ピロリン **15** も生成した (**13** : **14** : **15** = 79 : 3 : 18)。この反応を 1,4-ジオキサン中で行うと、アジリジンの比率が向上し、シスアジリジン **13** とトランス体 **14** が 74 : 26 の比で得られた。反応をより長時間行くと、シス/トランス比が向上したため (**13** : **14** = 94 : 6)、立体選択性は熱力学的に制御されていることが示唆される。興味深いことに、二置換アレン **16** を用いると、トランスアジリジン **18** が高い選択性で得られた (**17** : **18** = 6 : 94)。

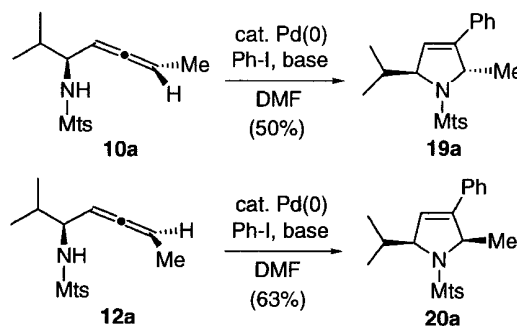
次に内部アレンの環化反応を検討した (Scheme 5)。10a 又は 12a を、触媒量の Pd(PPh₃)₄ 存在下、K₂CO₃、ヨードベンゼンと DMF 中で加熱すると、五員環成績体が選択的に得られた。本反応は完全に立体特異的に進行したが、目的のアジリジン体はほとんど得られなかった。しかしながら本反応を 1,4-ジオキサン中に行うと、この場合も良好な収率でア



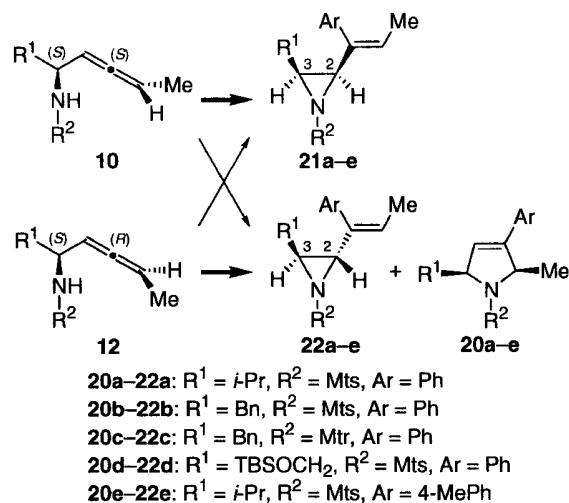
Scheme 4. Aziridination of Terminal Allenes

ルケニルアジリジン体を得られた。その結果を Scheme 6 と Table 1 に示す。(S,aS) 体のアミノアレン **10** を用いると 2,3-*cis*-(E) 体のアルケニルアジリジン **21** が優先的に得られ (Entry 1–5), 一方 (S,aR) 体のアミノアレン **12** を用いると *trans*-(E) 体 **22** が主生成物として得られた (Entry 6–10)。後者の場合、少量ながらピロリン **20** が副成した。**20a**, **21a** の構造は X 線結晶解析により確認した。ヨードベンゼン, ヨードトルエン (Entry 5, 10) をはじめとする種々のハライドを用いることができるため、本反応によりオレフィン上に様々な置換基を導入したアルケニルアジリジンの合成が可能となった。

反応の位置選択性 (三員環 vs 五員環生成) を左右するのは反応溶媒である。DMF がパラジウムに配位することで位置選択性が劇的に変化しているものと考えられるが、その詳細な理由は明らかではない。THF を用いてもアジリジン化反応が進行する



Scheme 5



Scheme 6

が、反応を完結させるためには長時間の還流が必要であった。

本反応の選択性については、アルケニルアジリジンの平衡化の影響を考慮する必要がある。アジリジン

Table 1. Aziridination of α -Amino Allenes^{a)}

Entry	Allene	ArI	Product ratio ^{b)}	Yield (%)
1	10a	PhI	21a : 22a = 82 : 18	80
2	10b	PhI	21b : 22b = 85 : 15	79
3	10c	PhI	21c : 22c = 80 : 20	79
4	10d	PhI	21d : 22d = 72 : 28	74
5	10a	4-MePhI	21e : 22e = 91 : 9	64
6	12a	PhI	21a : 22a : 20a = 2 : 90 : 8	79
7	12b	PhI	21b : 22b : 20b = 17 : 67 : 16	73
8	12c	PhI	21c : 22c : 20c = 17 : 78 : 5	77
9	12d	PhI	21d : 22d : 20d = 23 : 64 : 13	71
10	12a	4-MePhI	21e : 22e : 20e = 12 : 85 : 3	44

a) All reactions were carried out in 1,4-dioxane under reflux using Pd(PPh₃)₄ (4–20 mol%), K₂CO₃ (4 equiv), and ArI (4 equiv). b) Ratios were determined by ¹H NMR (270 MHz) or isolation.

ン類はエポキシドと異なり、テトラヘドラルな窒素原子上に置換基が存在するため、2,3-トランス体と2,3-シス体の相対的熱力学的安定性は容易には予測できない。著者らは以前の研究で、触媒量のパラジウム(0)により2,3-トランス-2-アルケニルアジリジン**24**がシス体**23**に異性化することを見出している (Fig. 1).^{7,8)} さらに、*ab initio* 法による分子軌道計算を行い、窒素原子上に置換基が存在する場合は、2,3-シス-2-ビニルアジリジンがトランス体よりも安定であることを明らかにした。N-メシル体の場合には、シス体**23**とトランス体**24**の最安定コンフォーマー (**23A**, **24A**) のエネルギー差は 1.43 kcal/mol であった (Fig. 1).⁷⁾ このようなアジリジンの平衡化が、アミノアレンのアジリジン化にいかなる影響を与えているかを調べるため、筆者らは閉環反応条件下におけるアルケニルアジリジンの異性化反応を検討した (Scheme 7)。その結果、オレフィン末端にメチル基を有するトランスアジリジン**22a**を閉環反応条件下で 2.5 時間攪拌しても、わずかな異性化が認められたのみであったが、末端無置換の**14**については、かなりの割合でシス体に異性化していた (トランス : シス = 15 : 85)。これは、**22a**

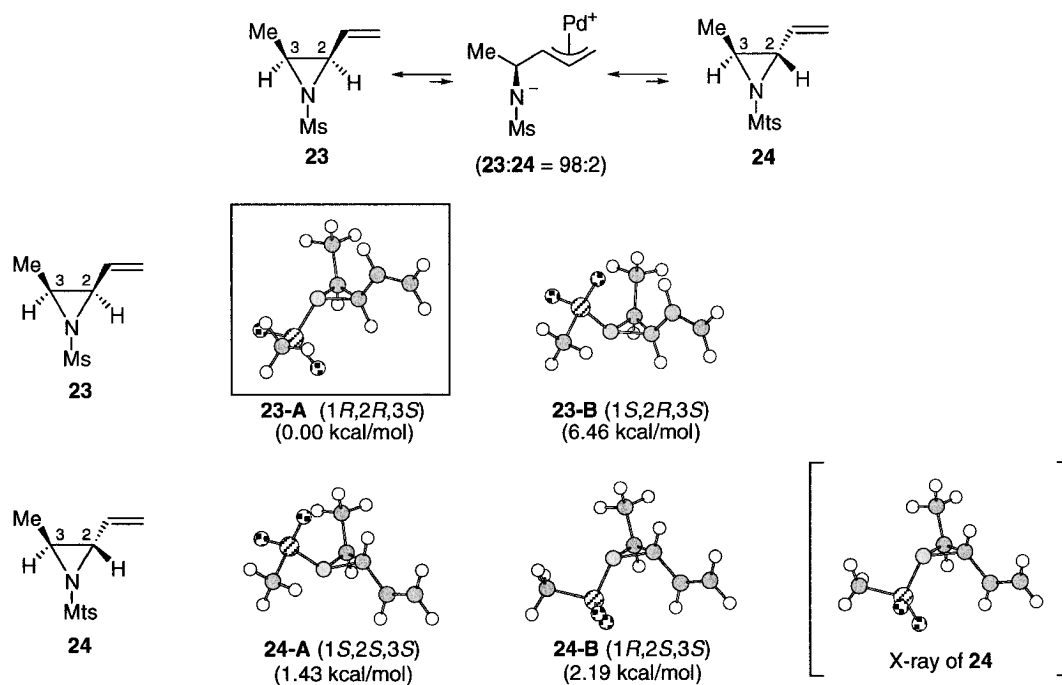


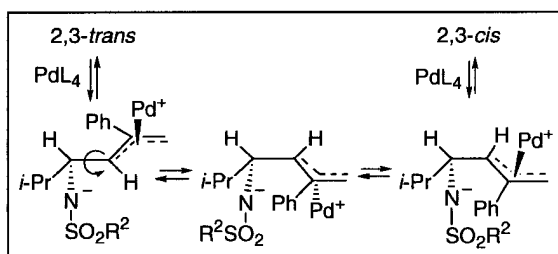
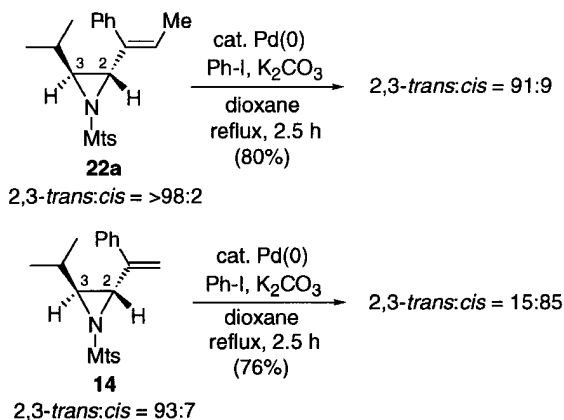
Fig. 1. RHF/6-31G** Optimized Geometries of 2,3-*cis*-N-mesyl-3-methyl-2-vinylaziridine **23** and its 2,3-*trans*-isomer **24**

Energies are relative to the lowest energy at the MP2/6-31G** level.

23-A: the lowest energy geometry of **23**. **23-B**: the optimized geometry of the nitrogen invertomer of **23-A**.

24-A: the lowest energy geometry of **24**. **24-B**: the optimized geometry of the nitrogen invertomer of **24-A**.

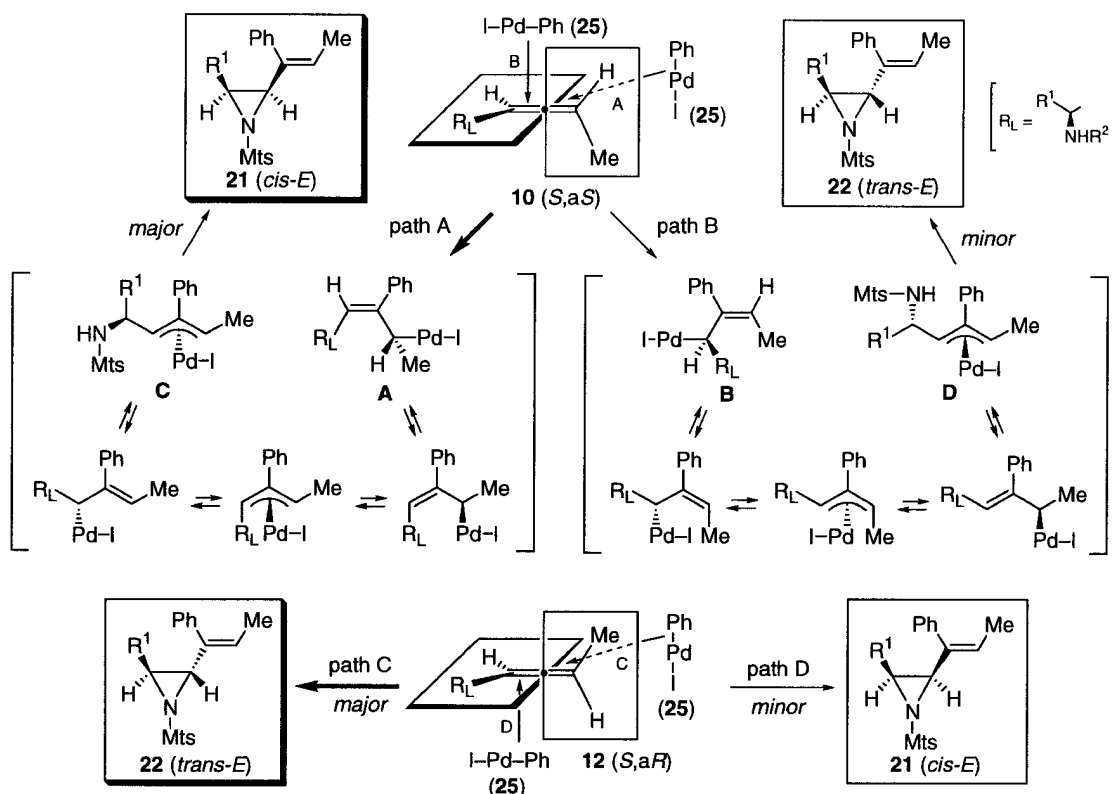
は立体障害のためパラジウム(0)との反応性が乏しくなり、パラジウム(0)はヨードベンゼンとのみ反応したものと考えられるが、それに対し **14** はパラ



Scheme 7

ジウム(0)と十分な反応性を有するため、Scheme 7に示すような π -アリルパラジウム錯体を形成し、異性化が進行したものと考えられる。これらのことから、オレフィン末端が無置換のアルケニルアジリジンは熱力学的支配により立体選択性が制御されているのに対し、末端にメチル基を有するアルケニルアジリジンの生成は、速度論的支配により選択性が制御されているものと考えられる。

速度論支配のアジリジン化反応の立体選択性は以下のように考えられる (Fig. 2)。パラジウム(0)とヨードベンゼンから系内で発生したフェニルパラジウム(II)ヨード (**25**) がアレンの π 電子に挿入する際に、パラジウム種はより立体障害の少ない方からアレンに接近すると考えられる。(S,aS)の立体化学を有するアミノアレン **10** について考えると、パラジウム種 **25** は置換基 (メチル基又は R_L 基) の反対側から接近するため、path A, Bの2通りが考えられる。これらの2つの経路のうち、より立体障害の小さいメチル基を有するオレフィン上への反応 (path A) の方が有利であるため、*syn*-カルボパラジウム化により σ 錯体 **A** が優先的に生成するものと考えられる。 π - σ - π 機構により、安定な *syn*

Fig. 2. One Plausible Rationale for the Stereoselective Aziridination of (S,aS)-**10** and (S,aR)-**12**

型 (W 型)¹⁷⁾の π 錯体 **C** に移行した後に閉環が進行し, *cis-E* 体の **21** が主成績体となったものと考えている. 不利と考えられる path B からの閉環では *trans-E* 体の **22** が生じる. (*S,aR*) 体のアミノアレン **12** から **22** が優先的に得られる選択性についても, 同様に機構により説明できる.

4. β -アミノアレンのアゼチジン化反応

α -アミノアレンをアルケニルアジリジンに変換する新たな手法を確立することができたので, 引き続き β -アミノアレンのアゼチジン化反応を検討した. α -アミノアレンの閉環反応の結果を考慮すると, ジオキサンが適当な溶媒と考えられたので, 筆者らはまずジオキサン中での閉環反応を検討した.

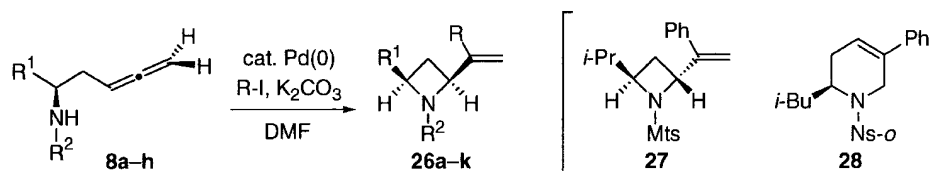
Table 2 に示すように, 触媒量のパラジウム (0) 存在下, アレン **8a**, ヨードベンゼン, 炭酸カリウムをジオキサン中で加熱すると, 2,4-シスアゼチジン **26a** とトランス体 **27** が高収率で得られた (**26a** : **27** = 82 : 18, Entry 1). 反応を DMF 中で行うと, 予想に反して, シスアゼチジン **26a** が単一の異性体として生成した (Entry 2). 同様に, 様々なアルキル基 (R^1) 及び窒素保護基 (R^2) を有するアレンとヨードベンゼンを用いてアゼチジン化反応を行うと,

Entry 5 を除いて, シスアゼチジン **26** のみが高収率で生成することが明らかとなった. 窒素の保護基として電子吸引性の強い *o*-ニトロベンゼンスルホニル (*o*-Ns) 基を用いた時には (Entry 5), 目的のアゼチジン **26d** に加え六員環成績体 **28** が得られた (**26d** : **28** = 62 : 38, Entry 5). これは, 筆者らと同時期にアゼチジン化の報告をした Hiemstra らの結果に類似している. 彼らは, 窒素の保護基にトシル基を有するアミノアレンを用いて類似の閉環反応を行うと, アルケニルアゼチジンが優先的に得られるのに対し, 電子吸引性の強い *p*-Ns 基を有する基質の場合には, 六員環成績体が選択的に得られることを報告している.^{12b)}

末端にメチル基を有する β -アミノアレン **29, 30** においては, 目的のアゼチジン化反応は進行しなかった (Scheme 8). 前述のアジリジン化反応の結果を考慮すると, 内部アレンからでも π -アリル錯体の形成は可能であると考えられる. そのため, π -アリル錯体からアゼチジンへの閉環が進行しにくいことが示唆されるが, その理由は定かではない.

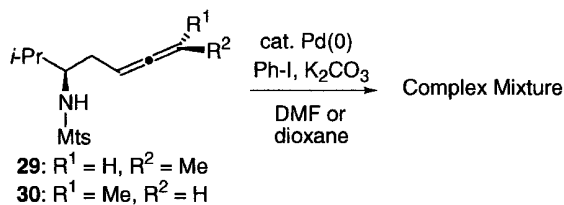
立体選択性が熱力学的に制御されているか否かを調べる目的で, 閉環反応条件下におけるトランスア

Table 2. Palladium (0)-Catalyzed Azetidine Synthesis from β -Amino Allenes^{a)}

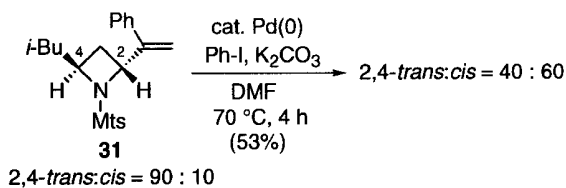


Entry	Allene	R^1	R^2	RI	Reaction time (h)	Product ratio ^{b)}	Yield ^{c)} (%)
1 ^{d)}	8a	<i>i</i> -Pr	Mts	PhI	4	26a : 27 = 82 : 18	91
2	8a	<i>i</i> -Pr	Mts	PhI	2	26a = 100	98
3	8b	<i>i</i> -Bu	Mts	PhI	3.5	26b = 100	84
4	8c	<i>i</i> -Bu	Ts	PhI	3	26c = 100	89
5	8d	<i>i</i> -Bu	<i>o</i> -Ns ^{e)}	PhI	0.75	26d : 28 = 62 : 38	87
6	8e	Bn	Ts	PhI	1	26e = 100	89
7	8f	TBSOCH ₂	Mts	PhI	1.5	26f = 100	53
8	8g	MeO ₂ C(CH ₂) ₂	Mts	PhI	1	26g = 100	67
9	8h	MeO ₂ C(CH ₂) ₂	Mtr	PhI	1.5	26h = 100	73
10	8b	<i>i</i> -Bu	Mts	3-NO ₂ PhI	1	26i = 100	22
11	8b	<i>i</i> -Bu	Mts	PhCH=CHBr	0.75	26j = 100	68
12	8f	Bn	Ts	4-MePhI	1.5	26k = 100	81

a) All reactions were carried out in DMF at 70 °C using Pd(PPh₃)₄ (10 mol%), K₂CO₃ (4 equiv), and RI (4 equiv) without otherwise stated. b) Ratios were determined by ¹H NMR (270 MHz) or isolation. c) Combined isolated yields. d) Reaction was conducted in 1,4-dioxane under reflux. e) *o*-Ns = 2-nitrobenzenesulfonyl.



Scheme 8



Scheme 9

ゼチジン **31** の異性化反応を検討した (Scheme 9)。トランス体 **31** を閉環反応条件下で 4 時間加熱すると、シス体への異性化が認められたが (トランス : シス = 40 : 60)、この結果からはアゼチジン化における 100% のシス選択性を説明することは困難である。このことから、筆者らは本反応のシス選択性を以下のように考えた (Fig. 3)。β-アミノアレン **8** とフェニルパラジウム (II) ヨージドが反応すると、アリルパラジウム錯体 **E-G** が生成し、それらは相互変換が可能である。コンフォーマー **I, J** からはトランスアゼチジン **27** が得られるが、これらにはアリールスルホニル基とアリル基、又はアリールスルホニル基とアルキル基 (R^1) との間に立体障害が存在するため、**H** を経由してシスアゼチジン **26** が得られたものと考えられる。

5. おわりに

筆者らは、ビニル基上にアリール基を導入したアルケニルアジリジン及びアゼチジンの新しい合成法を開発することに成功した。これは、アミノアレンをアジリジンに変換したはじめての例である。今回合成した多置換アルケニルアジリジン類を利用することで、オレフィン上に種々の置換基を有する (**E**)-アルケンジペプチドイソスターや、インジウム (**I**) を用いた極性転換による 1,3-アミノアルコール類の合成¹⁸⁾をはじめとして、高度に置換された含窒素化合物合成への展開が期待できる。

謝辞 本研究を行うにあたり、御指導とご支援

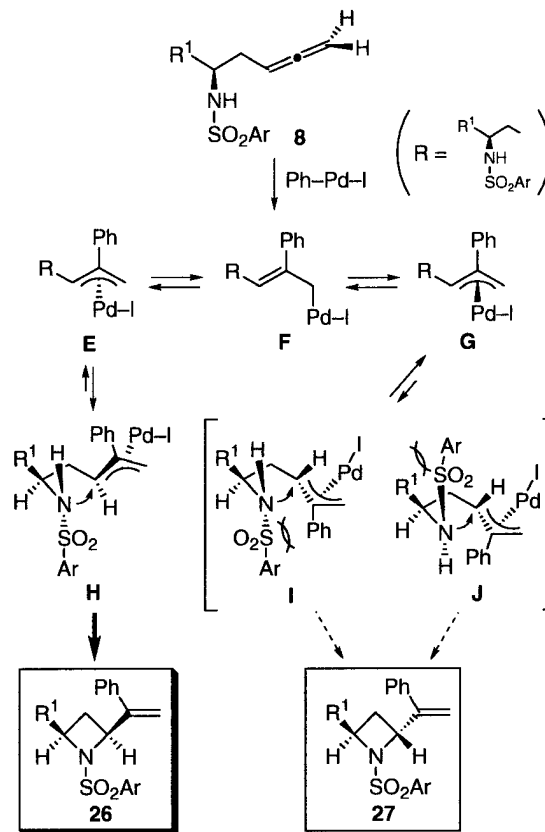


Fig. 3. Palladium-Catalyzed Stereoselective Formation of 2,4-cis-Azetidine **26** from β-Amino Allene **8**

を賜りました京都大学薬学研究科・故井深俊郎教授に厚くお礼申し上げます。本研究を進めるにあたり、有益な御指導とご助言を頂きました大阪大学薬学研究科・田中徹明教授、並びに京都大学薬学研究科・竹本佳司教授に心より感謝いたします。また、本研究の推進に際し苦楽をともにした京都大学薬学研究科薬品分子化学分野卒業生の諸氏に深く感謝いたします。本研究は文部省科学研究費の援助により行われたものであり、ここにお礼申し上げます。最後に、井深先生のご冥福を心よりお祈り申し上げます。

REFERENCES

- Reviews: a) Zimmer R., Dinesh C. U., Nandan E., Khan F. A., *Chem. Rev.*, **100**, 3067–3125 (2000); b) Hashmi A. S. K., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **39**, 3590–3593 (2000); c) Yamamoto Y., Radhakrishnan U., *Chem. Soc. Rev.*, **28**, 199–207 (1999).
- Walkup R. D., Park, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1597–1603 (1990); Trost B. M., Gerusz

- V. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5156–5157 (1995); Meguro M., Kamijo S., Yamamoto Y., *Tetrahedron Lett.*, **37**, 7453–7456 (1996); Trost B. M., Michellys P.-Y., Gerusz V. J., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1750–1753 (1997); Meguro M., Yamamoto Y., *J. Org. Chem.*, **64**, 694–695 (1999); Ma S., Zhao S., *Org. Lett.*, **2**, 2495–2497 (2000).
- 3) Olsson L.-I., Claesson A., *Synthesis*, 743–745 (1979); Walkup R. D., Park G., *Tetrahedron Lett.*, **28**, 1023–1026 (1987); Walkup R. D., Guan L. G., Mosher M. D., Kim S. W., Kim Y. S., *Synlett*, 88–90 (1993); Marshall J. A., Bartley G. S., *J. Org. Chem.*, **59**, 7169–7171 (1994); Kang S.-K., Yamaguchi T., Pyun S.-J., Lee Y.-T., Baik T.-G., *Tetrahedron Lett.*, **39**, 2127–2130 (1998); Ma S., Zhao S., *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7943–7944 (1999); Labrosse J.-R., Lhoste P., Sinou D., *Org. Lett.*, **2**, 527–529 (2000); Hashmi, A. S. K., Schwarz L., Choi J.-H., Frost T. M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **39**, 2285–2288 (2000).
 - 4) Claesson A., Sahlberg C., Luthman K., *Acta Chem. Scand.*, **B33**, 309–310 (1979); Kinsman R., Lathbury D., Vernon P., Gallagher T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 243–244 (1987); Arredondo V. M., Tian S., McDonald F. E., Marks T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3633–3639 (1999).
 - 5) Lathbury D., Vernon P., Gallagher T., *Tetrahedron Lett.*, **27**, 6009–6012 (1986); Davies I. W., Scopes D. I. C., Gallagher T., *Synlett*, 85–87 (1993); Kimura M., Tanaka S., Tamaru Y., *J. Org. Chem.*, **60**, 3764–3772 (1995); Laroche R. C., Zenner J. M., *J. Org. Chem.*, **60**, 482–483 (1995); Karstens W. F. J., Rutjes F. P. J. T., Hiemstra H., *Tetrahedron Lett.*, **38**, 6275–6278 (1997); Meguro M., Yamamoto Y., *Tetrahedron Lett.*, **39**, 5421–5424 (1998); Grigg R., MacLachlan W. S., MacPherson D. T., Sridharan V., Suganthan S., Thornton-Pett M., Zhang J., *Tetrahedron*, **56**, 6585–6594 (2000); Kang S.-K., Kim K.-J., *Org. Lett.*, **3**, 511–514 (2001).
 - 6) Arseniyadis S., Sartoretti J., *Tetrahedron Lett.*, **26**, 729–732 (1985); Fox D. N. A., Lathbury D., Mahon M. F., Molloy K. C., Gallagher T., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2652–2656 (1991); Ha J. D., Cha J. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10012–10020 (1999).
 - 7) Ibuka T., Mimura N., Aoyama H., Akaji M., Ohno H., Miwa Y., Taga T., Nakai K., Tamamura, H., Fujii N., Yamamoto Y., *J. Org. Chem.*, **62**, 999–1015 (1997); Ibuka T., Mimura N., Ohno H., Nakai K., Akaji M., Habashita H., Tamamura H., Miwa Y., Taga T., Fujii N., Yamamoto Y., *J. Org. Chem.*, **62**, 2982–2991 (1997), and references cited therein.
 - 8) Ohno H., Ishii K., Honda A., Tamamura H., Fujii N., Takemoto Y., Ibuka T., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3703–3716 (1998); Ohno H., Toda A., Fujii N., Miwa Y., Taga T., Yamaoka Y., Osawa E., Ibuka T., *Tetrahedron Lett.*, **40**, 1331–1334 (1999).
 - 9) Ohno H., Toda A., Miwa Y., Taga T., Fujii N., Ibuka T., *J. Org. Chem.*, **64**, 2992–2993 (1999).
 - 10) Ohno H., Anzai M., Toda A., Ohishi S., Fujii N., Tanaka T., Takemoto Y., Ibuka T., *J. Org. Chem.*, **64**, 4904–4914 (2001).
 - 11) Anzai M., Toda A., Ohno H., Takemoto Y., Fujii N., Ibuka T., *Tetrahedron Lett.*, **40**, 7393–7397 (1999).
 - 12) a) Kang S.-K., Baik T.-G., Kulak A. N., *Synlett*, 324–326 (1999); b) Rutjes F. P. J. T., Tjen K. C. M. F., Wolf L. B., Karstens W. F. J., Schoemaker H. E., Hiemstra H., *Org. Lett.*, **1**, 717–720 (1999).
 - 13) Ohno H., Toda A., Oishi S., Tanaka T., Takemoto Y., Fujii N., Ibuka T., *Tetrahedron Lett.*, **41**, 5131–5134 (2000).
 - 14) Ochiai H., Tamaru Y., Tsubaki K., Yoshida Z., *J. Org. Chem.*, **52**, 4418–4420 (1987); Dunn M. J., Jackson R. F. W., Pietruszka J., Turner D., *J. Org. Chem.*, **60**, 2210–2215 (1995).
 - 15) Ohno H., Toda A., Fujii N., Ibuka T., *Tetrahedron: Asymmetry*, **9**, 3929–3933 (1998); Ohno H., Toda A., Takemoto Y., Fujii N., Ibuka T., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2949–2962 (1999).
 - 16) Ohno H., Toda A., Miwa Y., Taga T., Fujii N., Ibuka T., *Tetrahedron Lett.*, **40**, 349–352 (1999); Ohno H., Toda A., Fujii N., Takemoto Y., Tanaka T., Ibuka T., *Tetrahedron*, **56**, 2811–2820 (2000).
 - 17) It is known that *syn-π*-allylpalladium com-

plexes are relatively more stable than other isomers, even if the central carbon of the allyl group is substituted.^{1a)}

- 18) Takemoto Y., Anzai M., Yanada R., Fujii N., Ohno H., Ibuka T., *Tetrahedron Lett.*, **42**,

1725–1728 (2001); Ohno H., Hamaguchi H., Tanaka T., *Org. Lett.*, **2**, 2161–2163 (2000); Ohno H., Hamaguchi H., Tanaka T., *J. Org. Chem.*, **66**, 1867–1875 (2001).