

## 光学活性有機アンチモン化合物の合成とその性質に関する研究

安池 修之

## Synthesis and Properties of Optically Active Organoantimony Compounds

Shuji YASUIKE

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokuriku University, Kanagawa-machi, Kanazawa 920-1181, Japan

(Received April 15, 2003)

The chemistry of chiral ligands for transition metal-catalyzed asymmetric reactions is an interesting research field in synthetic chemistry and has recently been the focus of much attention. Although a number of chiral ligands containing phosphorus (P) and arsenic (As) have been widely studied and are well documented, asymmetric reactions with optically active organoantimony compounds have not been reported so far. We are interested in the synthesis and utilization of optically active organoantimony compounds for asymmetric synthesis. We present here the synthesis and resolution of Sb-chiral and  $C_2$ -symmetric compounds containing antimony as well as their physical and chemical properties. Resolution of ( $\pm$ )-1-phenyl-2-trimethylsilylstibindole (**1**), Sb(*R/S*)-(aryl) [2-(*S*)-(1-dimethylaminoethyl) phenyl] (*p*-tolyl) stibane (**9**), and ( $\pm$ )-2,2'-bis(diarylstibano)-1,1'-binaphthyl (**13**) can be achieved by the separation of a mixture of the diastereomeric antimony-palladium complexes. The optically pure Sb-chiral stibanes (**1**, **9**) isolated here were optically stable, and no racemization on the chiral antimony center was observed even when they were heated under a neutral or a basic condition. Single-crystal X-ray analysis of Sb-chiral triarylstibane **9b-B** revealed the presence of an intramolecular interaction between the antimony and nitrogen atoms. The optically active BINASb (**13**) can be used as powerful chiral ligand for the palladium-catalyzed asymmetric allylic alkylation of racemic 1,3-diphenyl-2-propen-1-yl acetate with dimethyl malonate. We also report the synthesis, molecular structure, and fluxional behavior of the (*R*)-(-)-7-*p*-tolyl-dinaphtho [2, 1-*b*; 1', 2'-*d*]stibole (**21c**) which is the first isolated example of optically active  $C_2$ -symmetric group 15 dinaphthoheteroles.

**Key words**—optically active organoantimony; Sb-chiral; BINASb; diastereomeric palladium complex; dinaphthoheterole; fluxional behavior

## 1. はじめに

ヘテロ原子化学の発展に伴って近年、周期表第3周期以降の典型元素（以下、重元素と略）の特性を利用した数多くの有機合成反応が開発されている。その代表に重元素から成る光学活性化合物をエナンチオ選択的な不斉誘導反応の触媒配位子として活用することが挙げられる。中でもリン (P) は優れた遷移金属に対する配位能を持ち、数多くの光学活性体が合成されるとともに、生理活性物質や天然物資源等の供給に有効利用されている。<sup>1)</sup>近年、これらとの比較や新しい配位子特性を見出すことを目的と

してリンと同族のヒ素 (As)<sup>2-5)</sup> や同周期の硫黄 (S)<sup>6)</sup> 化合物の合成も活発に行われている。これに対して周期表 15 族第 5 周期に位置するアンチモン (Sb) から成る化合物は光学活性体の存在すら最近に至るまでほとんど知られていなかった。そこで光学活性な有機アンチモン化合物を効率的に得ることができれば、これが新しい不斉素子の提供にもつながるものと考え、それら化合物群の一般合成法の開発並びに物理的、化学的諸性質の解明に取り組むことにした。本稿では Sb 上に不斉中心を持つ光学活性体並びにビナフチル骨格から成る  $C_2$  軸不斉型有機アンチモン化合物を中心にこれまでに得られた知見を紹介する。

## 2. Sb 上に不斉中心を持つ光学活性化合物の合成と構造化学

15 族重元素上に不斉中心を持つ化合物は置換基

北陸大学薬学部薬化学教室 (〒920-1181 金沢市金川町ホ-3)

e-mail: s-yasuike@hokuriku-u.ac.jp

\*本総説は、平成 14 年度日本薬学会北陸支部学術奨励賞の受賞を記念して記述したものである。

の1つを非共有電子対が占めるために14族元素化合物と比べて重元素上での異性化を当然起こし易い。このため、これまで報告されてきた光学活性なリン化合物の多くはC-キラルあるいは軸不斉を持つもので、P上に不斉中心を持つ化合物は数少なかった。それらの中にあつて BisP\* など幾つかのPキラル化合物が最近になって開発され、これらが良好な不斉触媒配位子能を示すことが報告されている。<sup>7-10)</sup> これに対してSb化合物はわずかにCampbellらによる一連のカルボキシル基やアミノ基を持つ不安定なスチバフルオレン誘導体のエフェドリンや酒石酸を用いた分割例が報告されているに過ぎなかった。<sup>11,12)</sup> したがってまず、光学活性なSbキラル化合物ではその効率的な合成法の開発とSb上の異性化に関する情報を得ることから始める必要があった。

### 2-1. (±)-1-ベンズチボール類の光学分割

著者は先にその一般合成法を確立していた(±)-1-ベンズチボール類(1)<sup>13,14)</sup>をモデル化合物として、その光学分割を種々検討した。その結果、1に対して等量の光学活性なPd試薬(2)を作用させると、3A及び3Bのジアステレオマー混合物を与え、両者はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離できることを見出した。得られた3Aと3Bのそれぞれにトリフェニルホスフィンを作用させると配位子交換反応が起こって、ほぼ定量的に-417°と+410°の比旋光度を示す光学活性体[(R/S)-1]を結晶として与えることが分かった。さらに得られたTMS体にテトラ-n-ブチルアンモニウムフルオライドを作用させることにより、母核の光学活性スチボール類[(R/S)-4]へとそれぞれを導けることも判明した。<sup>15)</sup> 得られた化合物の絶対配置はSb-Pd錯体(3A, 3B)のX線結晶解析により決定している(Chart 1)。

2-2. 窒素官能基を持つ非環状Sbキラル化合物の合成とその構造 環状Sb化合物の光学分割を達成できたことから、次に非環状Sbキラル化合物の合成に取り組んだ。この際、キラリティーを持つSb上での異性化に関する情報も得ることを目的として、スペクトル解析が容易なジアステレオマー化合物(9)を標的化合物とした。先に著者らの研究室では、ジエチルアンチモン類(5)のSb上のエチル基を緩やかな脱離基として用いた3つの置換

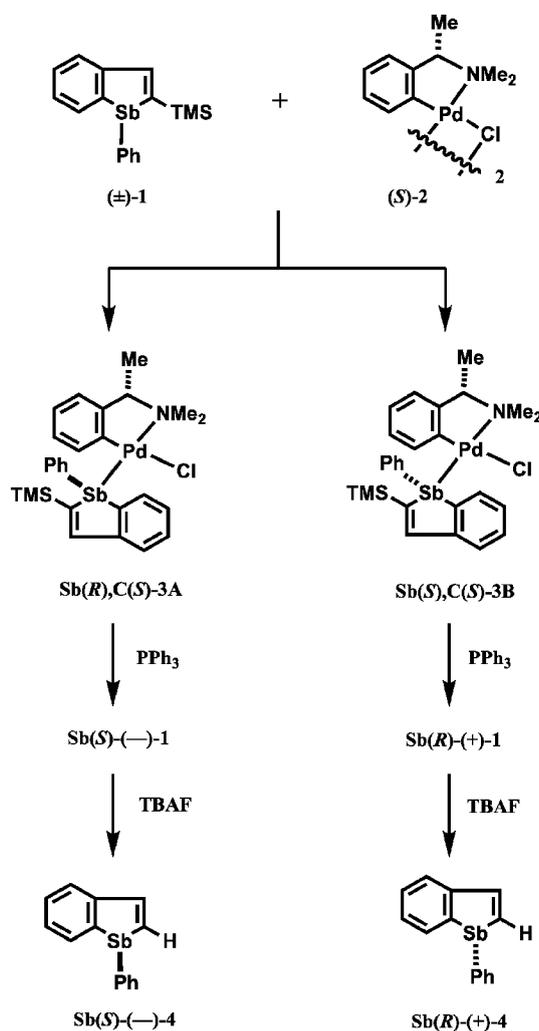


Chart 1

基のそれぞれ異なるSb化合物の一般合成法を見出している。<sup>16)</sup> この方法に従い、窒素官能基を持つ非環状化合物(9)の合成を検討した。すなわち、5に1等量のGrignard試薬(6a-c)を作用させて7a-cとした後、炭素上にキラリティーを持つリチウム化合物(8)と反応させる段階的な求核置換反応により、対応する9a-cを合成した。得られた9は<sup>1</sup>H-NMRよりほぼ1:1のジアステレオマー混合物であることが分かった。しかし、これらのジアステレオマー混合物を分別再結晶やカラムクロマトなどで直接分離することはできなかった。そこで、9bに対してキラリティーを持たないPd試薬(10)を用いてSb-Pd錯体[11b-A, B]に誘導したところ、両者を効率的に分離できることが明らかとなった。得られた11b-Aと11b-Bに対して、先と同様の配位子交換反応を施し、目的とする9b-Aと9b-B

をそれぞれ得た.<sup>17)</sup> なお, 本法は **9b** の他, **9c** の光学分割にも有効であった (Chart 2, Fig. 1).

**9b-B** の X 線結晶解析から Sb は *S* 配置にあること, N と Sb との間の空間的な距離は 2.88 Å で, それぞれの元素の Van der Waals 半径の和 (3.74 Å) の 77% となり, 両ヘテロ原子間に強い非結合性相互作用が存在すること, N-Sb-C(1') の成す角度が 160° と 10-Sb-4 型の擬三方両錘構造にあり, Sb 原子が超原子価状態にあることなどが明らかとなった. 一般に超原子価化合物は重元素上での異性化を起こしやすくなると考えられている.<sup>18)</sup> したがって得られた **9** でも Sb 上での異性化の進行が予想された. しかし, **9b-A** 及び **9b-B** についてトルエン中及びピリジン溶液中, 110°, 48 時間の加熱を試みたが, <sup>1</sup>H-NMR の変化は全く認められなかった. このことから **9** は中性及び塩基性条件下, Sb 上やベンジル位での異性化を起こさない安定な化合物であることが判明した.

ここまで述べた結果は Sb に不斉中心を持つ光学

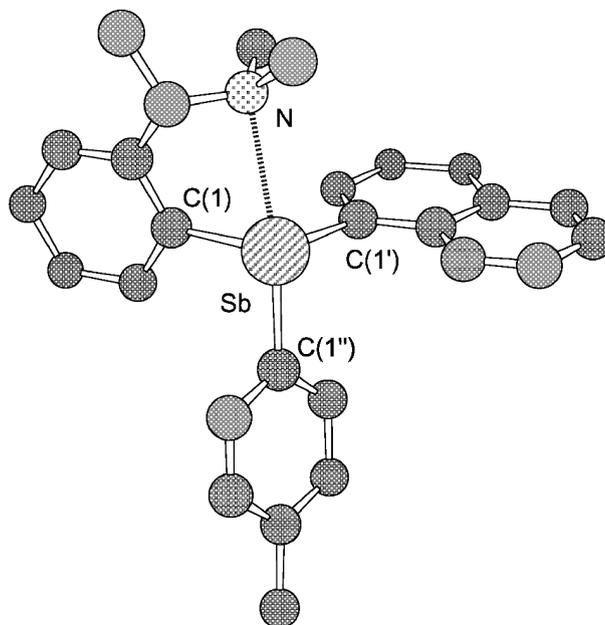


Fig. 1. Molecular Structure of the Triarylstibane **9b-B**  
All hydrogen atoms were omitted for clarity.

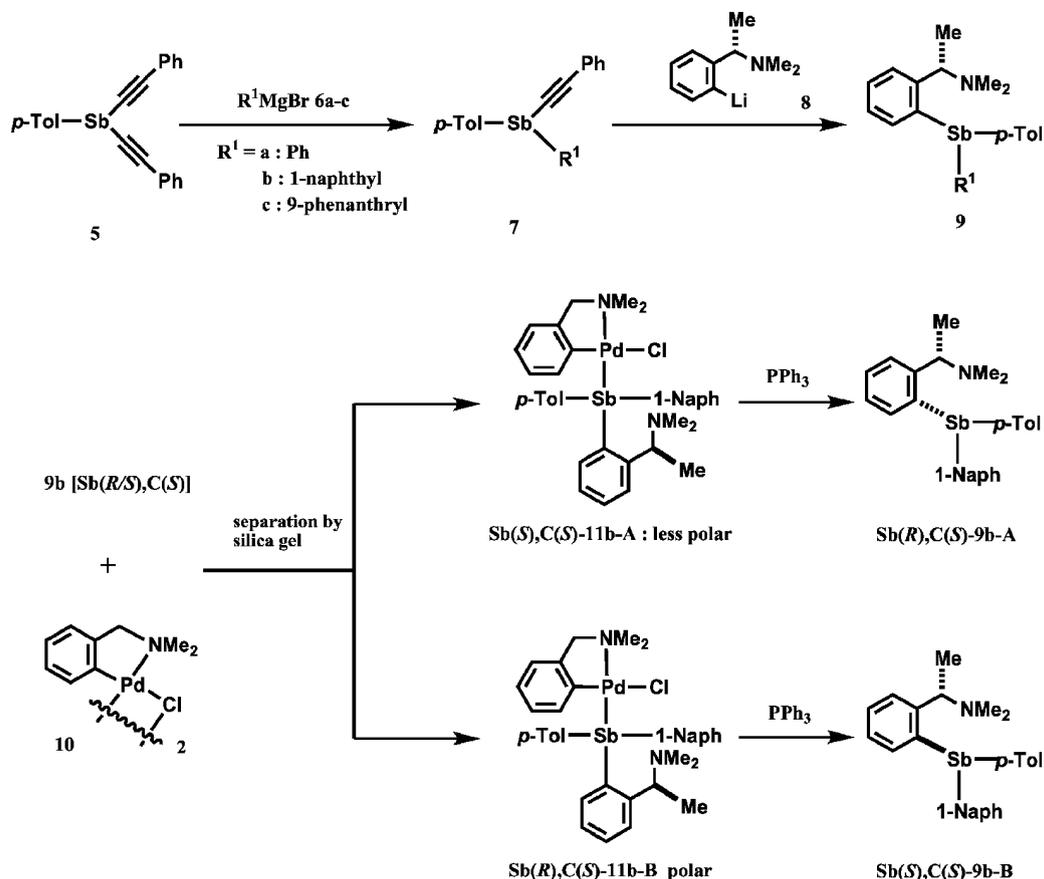


Chart 2

活性体は安定な化合物として各種の反応に利用できることを示唆している。現在、これら化合物群の不斉誘導素子としての応用を計画している。

### 3. ビナフチル骨格から成る光学活性有機アンチモン化合物の合成

**3-1. 光学活性な 2,2'-bis (diarylstibino) -1,1'-binaphthyl (BINASb) 類の合成と不斉誘導反応への応用** BINAP や MOP などビナフチル骨格から成る光学活性なリン化合物は様々な不斉誘導反応の触媒配位子として輝かしい成果を挙げている。<sup>1,19,20</sup> 1997 年には BINAP のヒ素類縁体となる BINAs や BINAPAs も合成され、これらが不斉 Heck 反応に極めて有効な配位子となることが報告されている。<sup>3-5</sup> しかし、同族の Sb や Bi から成る化合物に関するものは全くなかった。そこで、著者はこれらが不斉素子として機能するか、いなかに興味を持ち、2,2'-bis (diarylstibano) -1,1'-binaphthyl (**13**) すなわち BINASb を合成し、得られた光学活性体の不斉触媒配位子能の比較を試みた。

(±)-**12** の *t*-BuLi 処理により生成するジリチウム化合物に 2 当量の親電子試薬 (*p*-Tol<sub>2</sub>SbBr) を作用させ、(±)-BINASb (**13a**) を良好な収率で得た。次に (±)-**13a** にスチボール類 (**1**) の光学分割に用いた Pd 試薬 (**2**) を作用させてジアステレオマー混合物 (**14a-A, B**) に導びいたところ、先の場合と同様に容易に両者を分離することができた。得られた Sb-Pd 錯体 (**14a-A, B**) は TLC, <sup>35</sup>Cl-NMR<sup>21</sup>) 及び CSI-MS スペクトル<sup>22</sup>) から BINAP の場合と異なり単配位錯体であることが分かった。**14a-A** 及び **14a-B** は DPPE による配位子交換反応により定量的に光学活性体 {(+)-**13a**: [α]<sub>D</sub>+15.3°, (-)-**13a**: [α]<sub>D</sub>-15.3°} をそれぞれ与えた。<sup>23</sup> 得られた

BINASb の絶対配置は (-)-**13a** の X 線結晶構造解析を行い決定した。ほぼ同様の方法を用いることで、BINASb (Ph) (**13b**) の合成並びに光学分割もできることを明らかとしている。本法は得られる (±)-**13** の 80% 以上の分離ができ、10 g 以上のスケールでの合成、分割も可能となっている。さらに、同様の反応を Bi 試薬を用いて行ったところ、(±)-2,2'-bis [di (*p*-tolyl) bismuthano] -1,1'-binaphthyl (BINABi) は良好な収率で得られるものの、BINABi が Pd 試薬 (**2**) と錯体を形成しないためにラセミ体の光学分割はできなかった。この場合、(*R*)-**12** を出発原料に用いて直接 Bi 導入反応を行い、光学活性体 (*R*)-BINABi へと誘導した (Chart 3).<sup>24</sup>

BINASb [(*R/S*)-**13**] の不斉配位子としての有用性を知る目的で、Pd 触媒を用いたアセテート類 (**15**) に対するマロン酸ジメチルの不斉アリル化反応をモデル実験に選び、検討した (Chart 4, Table 1)。その結果、entry 5 に示したように塩化メチレン溶液中、AcOK 共存下、塩基に BSA を用いて室温下で反応を行った場合、最も良好な化学収率 (70%) 並びに高いエナンチオ選択性 [(*S*):96% ee] でエステル体 (**16**) が得られた。<sup>25</sup> (*R*)-**13b** と PdCl<sub>2</sub> (COD) から得られるパラジウム錯体 (**17**) は X 線構造解析により 2 つの Sb 原子が Pd に配位し、7 員環キレートを形成していることが明らかになった (Fig. 2)。不斉アリル化反応に対する配位子能や BINASb-Pd 錯体の X 線解析より BINASb 類は BINAP 類と同様に二座型配位子として機能していることが示唆された。また、BINAP 類ではエナンチオ選択性が認められないアセトフェノン (**18**) の不斉ヒドロシリル化反応でも、低い光学収率ではあ

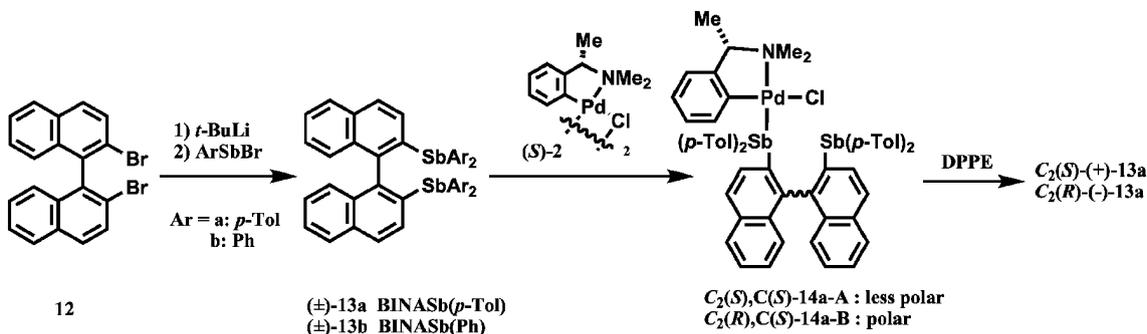


Chart 3

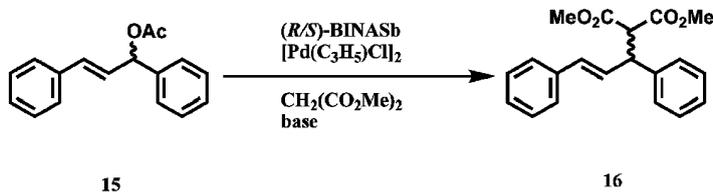
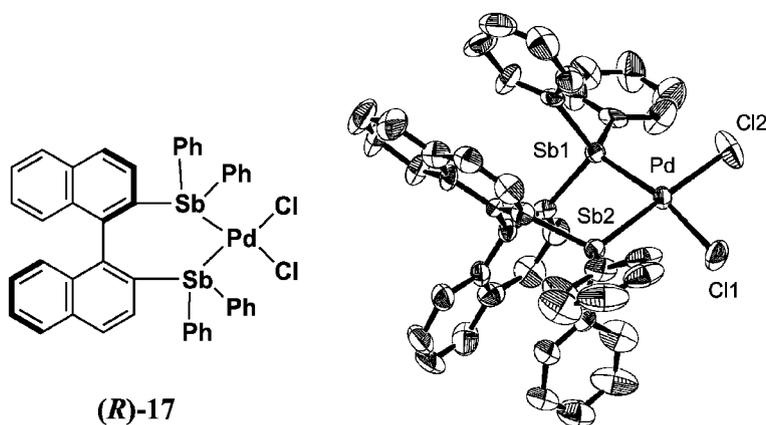


Chart 4

Table 1. Palladium-Catalyzed Asymmetric Alkylation of **15** with BINASb (**13a**, **b**)<sup>a)</sup>

No.	Ligand	Base	Additive <sup>b)</sup>	Solvent	Temp.	hr	% <sup>c)</sup>	E.e.% <sup>d)</sup>
1	( <i>R</i> )- <b>13a</b>	NaH	—	THF	50°C	30	56	74( <i>S</i> )
2	( <i>R</i> )- <b>13a</b>	ZnEt <sub>2</sub>	—	THF	rt	24	—	—
3	( <i>R</i> )- <b>13a</b>	BSA	AcOK	THF	rt	24	37	85( <i>S</i> )
4	( <i>R</i> )- <b>13a</b>	BSA	AcOK	CH <sub>3</sub> CN	rt	24	33	84( <i>S</i> )
5	( <i>R</i> )- <b>13a</b>	BSA	AcOK	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	rt	24	70	96( <i>S</i> )
6 <sup>e)</sup>	( <i>R</i> )- <b>13a</b>	BSA	AcOK	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	rt	24	68	81( <i>S</i> )
7	( <i>R</i> )- <b>13a</b>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	rt	24	64	80( <i>S</i> )
8	( <i>S</i> )- <b>13a</b>	BSA	AcOK	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	rt	24	73	93( <i>R</i> )
9	( <i>R</i> )- <b>13b</b>	BSA	AcOK	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	rt	24	73	84( <i>S</i> )
10	( <i>R</i> )-BINAP	BSA	AcOK	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	rt	24	48	49( <i>S</i> )

<sup>a)</sup> The ratios of allyl acetate, dimethyl malonate, base, ligand and [Pd(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Cl]<sub>2</sub> in entries 2—10 were 1 : 3 : 3 : 0.04 : 0.02, and other 1 : 1.5 : 1.2 : 0.04 : 0.02. <sup>b)</sup> Additive 0.02 mol eq. <sup>c)</sup> Isolated yield. <sup>d)</sup> The optical purity was determined by HPLC (Daicel Chiralpak AD-H). <sup>e)</sup> Pd cat. : ligand = 1 : 2.

Fig. 2. ORTEP Drawing of **17**

るが、対応する光学活性なアルコール体 (**19**: 32% ee) を良好な化学収率 (78%) で得ることができている (Chart 5)。上記に示したような不斉誘導反応への応用により、BINASb 類は他の C<sub>2</sub> 軸不斉型化合物と同様に不斉素子としての機能を有することが明らかとなった。

**3-2. ジナフトスチポール類並びにその類縁化合物の合成と動力学的性質** Dinaphtho[2,1-*b*; 1',2'-*d*]heterole 類は C<sub>2</sub> 対称軸に基づく分子不斉の存在が期待されることから、不斉配位子として利用しよ

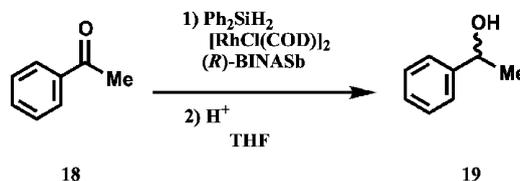


Chart 5

うとする試みが、P や As を含む化合物を中心に研究されてきた。<sup>26-29)</sup>しかし、P や As を含むヘテロール類は室温下で容易に異性化を起こす化合物

で、光学活性体の単離例はこれまでなかった。そこで、より炭素と重元素間の結合距離の長い Sb を利用すれば光学活性なジナフトスチポール類へ誘導できるのではないかと考えた。まずこれに先駆けて、ジナフトヘテロール類 (**21**) の合成を BINASb 類の合成に用いた (±)-**12** を共通の出発原料に用いて行うとともに、(±)-**21** の C<sub>2</sub> 対称軸に基づく動力学的性質を調べた。(±)-**12** より誘導されるジリチウム化合物 (**20**) にアンチモンから成るジハライド類を作用させたところ、期待した閉環反応が進行して対応するスチポール類 (**21c**) を 48% の収率で得ることができた。本反応は親電子試薬を 14 族から成るジハライド類に代えて行っても同様に進行し、Si や Ge を含むヘテロール類 (**21d-h**) を与える。なお、メチルゲルモール類 (**21i**) は試薬の都合上、MeGeCl<sub>3</sub> を用いて **22** に誘導した後、LiAlH<sub>4</sub> 還元により合成した (Chart 6)。

Figure 3 にスチポール類 (**21c**) の ORTEP 図を示した。C<sub>2</sub> 軸のねじれの指標となる二面角 ∠C(13a)-C(13b)-C(13c)-C(13d) は 37.6° で、対応するリン化合物 (24.2°) 及びヒ素化合物 (26.4°) と比べて大きな値にあることが明らかとなった。また、5 員環部の平面性 [∠C(6a)-C(13c)-C(13b)-C(7a)] も **21a** (P: 13.6°) < **21b** (As: 15.3°) < **21c** (Sb: 21.1°) の順と、構成元素の周期が増すに従って大きくなることが判明した。このようにスチポール類

がこれまでの同族化合物の中で最もねじれた構造を取ることから、ピナフトル環の C<sub>2</sub> 軸に基づく自由活性化エネルギーも大きくなっていることが予想された。スチポール類 (**21c**) の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルでは、いずれもナフトル環上の水素が非等価に観測された。そこで、温度可変 NMR を利用して 1 位及び 13 位水素の温度依存性に基づくスペクトル変化を調べ、C<sub>2</sub> 軸の回転に基づく自由活性化エネルギー (ΔG<sup>‡</sup>) を求めた (Fig. 4)。その結果、ΔG<sup>‡</sup> 値は 87 kJ/mol となり、いずれも対応する P や As を含むヘテロール類 [(P): 56 kJ/mol, (As): 59 kJ/mol] より大きな値を持つことが判明した。同様に 14 族ヘテロール類 (**21e-g, i**) の ΔG<sup>‡</sup> 値を求めた。その結果、シロール類 (**21e-g**) では 76–77 kJ/mol、ゲルモール類 (**21i**) では 80 kJ/mol を示し、ゲルモール類の方がシロール類よりも高い値を示すこと、ケイ素上の置換基の種類の違いはその ΔG<sup>‡</sup> 値にほとんど影響しないこと、さらに同周期の P や As よりは約 20 kJ/mol 程高くなることなどが明らかとなった。

上記の X 線解析や ΔG<sup>‡</sup> 値から光学活性なスチポール類も得られるのではないかと考え、(R)-**12** を用いて Sb 導入反応を行ったところ、初めて光学活性なジナフトスチポール類 {(R)-**21c**: [α]<sub>D</sub>+15.3°} を単離することができた。本品は室温下で旋光度の減少が認められ、その半減期はベンゼン溶

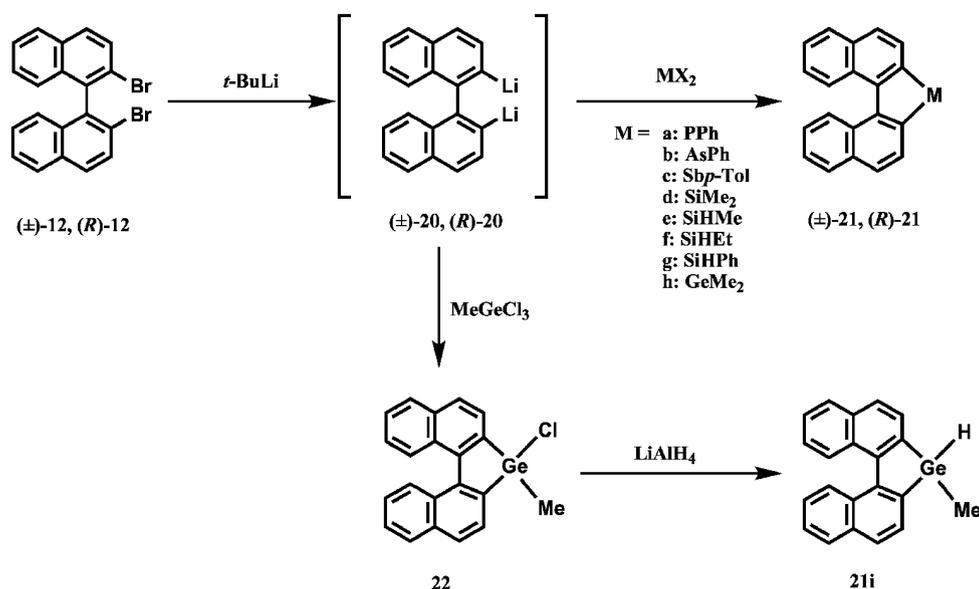


Chart 6

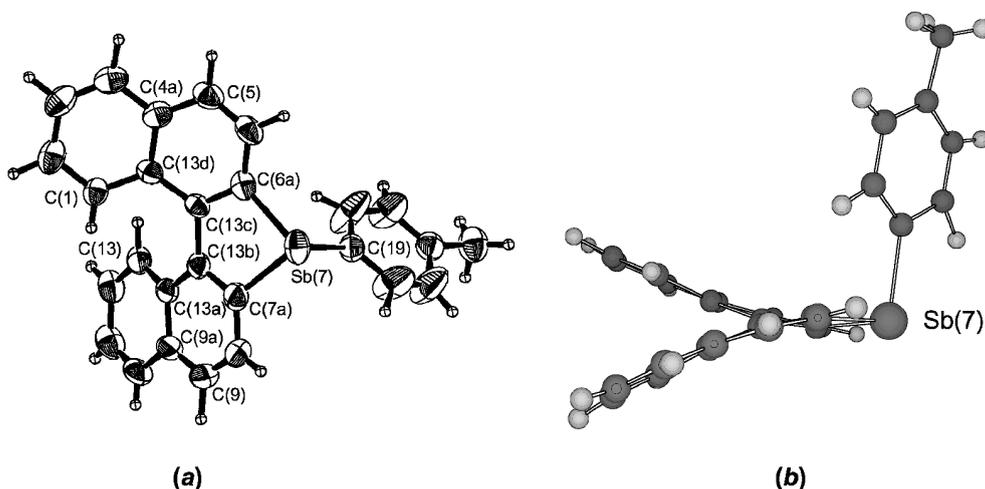


Fig. 3. Molecular Structure of (±)-**21c**

(a) Front view, selected bond distances (Å) and angles (°): C(6a)-Sb(7) 2.116(9), C(7a)-Sb(7) 2.128(8), C(19)-Sb(7) 2.161(7), C(13b)-C(13c) 1.504(9), C(6a)-Sb(7)-C(7a) 80.5(3), C(6a)-C(13c)-C(13b)-C(7a) 21.1(8), C(13a)-C(13b)-C(13c)-C(7d) 37.6(9). (b) Side view.

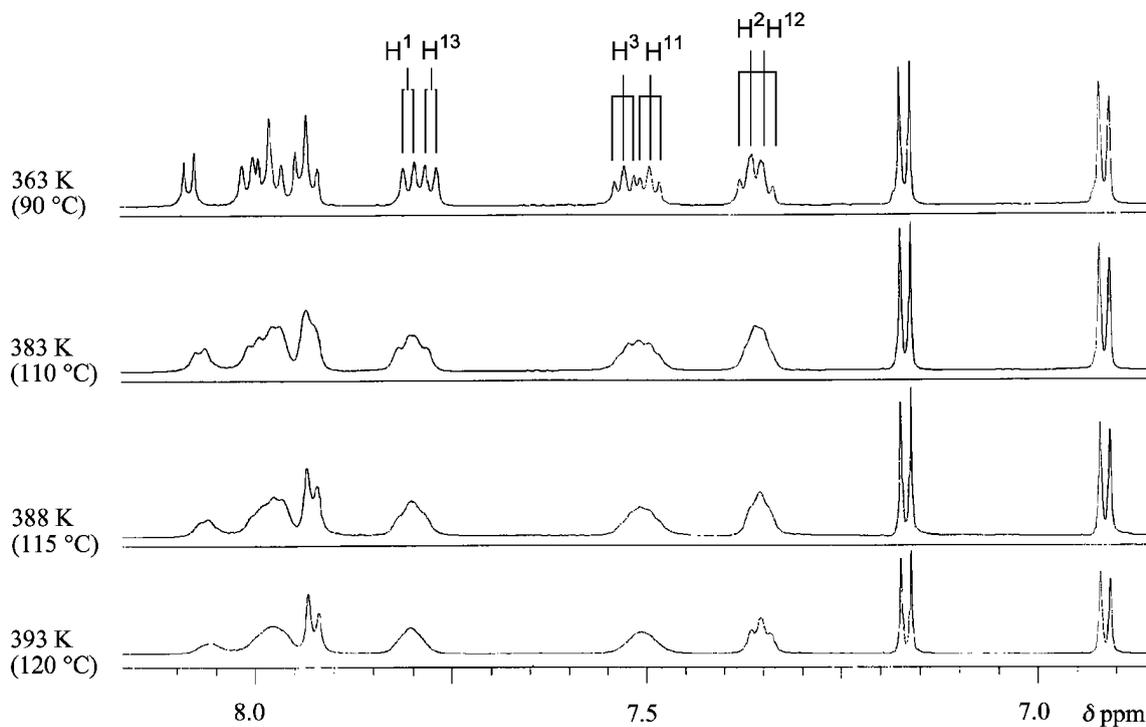


Fig. 4. Variable Temperature  $^1\text{H-NMR}$  Data of Aromatic Region of (±)-**21c** in  $\text{DMSO-}d_6$

液中, 5.2 hr (20°C) であった.<sup>30)</sup> ほぼ同様の方法で合成した光学活性なシロール類 {(*R*)-**21e**:  $[\alpha]_D +15.3^\circ$ } も Sb の場合と同様に室温下で異性化を起こし, その半減期は 7.2 時間であった.<sup>31)</sup> (±)-**21c** に対してスチポール類 (**1a**) や BINASb (**13**) の光学分割に有効な Pd 試薬を利用したジアステレオマー誘導法を試みたが, 分離できなかった. これらの結果からピナフチル骨格から成る重元素を含む 5

員複素環化合物は光学活性体へ誘導することはできるものの, 化学修飾などを施さないと安定に取り扱うることができない化合物群であることが明らかとなった.

#### 4. アンチモンの官能基側鎖に不斉源を持つ窒素-Sb 系光学活性化合物の合成

著者らはこれまでに紹介してきた Sb 上に不斉中心を持つ化合物や  $\text{C}_2$  軸不斉光学活性体に加えて,

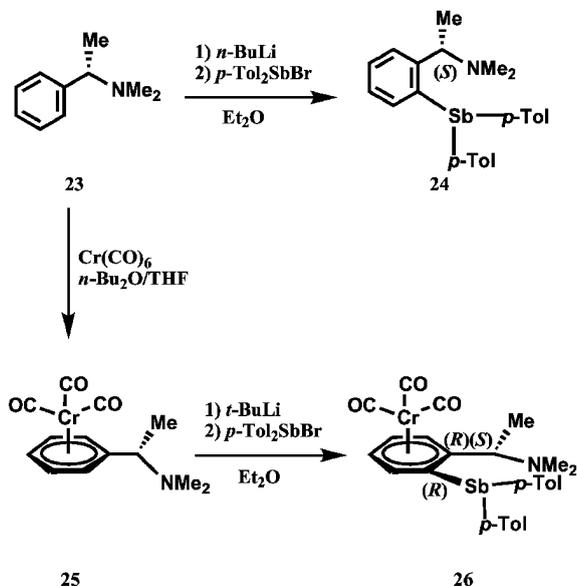


Chart 7

Sb の官能基側鎖に不斉源を持つ窒素-Sb 系化合物の合成と不斉素子としての応用にも取り組んでいる。これまでに、C-キラルベンジルアミン誘導体 (23) を共通の出発原料に用いて、側鎖のベンジル位にのみ不斉中心を持つ AMSb (24) や Cr 錯体 (25) のジアステレオ選択的な *o*-リチオ化反応を利用して、面不斉を持つ AMSb-Cr 錯体 (26) が得られることを見出している (Chart 7).<sup>32)</sup> 得られた AMSb-Cr 錯体 (26) は不斉配位子能を一部持ち、Rh 触媒下、ジフェニルシランを用いたアセトフェノンの不斉ヒドロシル化反応では低い光学収率ではあるが高い触媒活性を持ち、1-フェニルエチルアルコール (71%, 18% ee) を与えることを明らかとしている。

## 5. まとめ

本研究を通してこれまでに以下のことを明らかにした。1) Sb 上に不斉中心を持つ光学活性体 (1, 9) やピナフチル骨格から成る C<sub>2</sub> 軸不斉化合物 (BINASb) (13) はそのラセミ体を各種 Pd 試薬との反応によるジアステレオマー混合物に誘導することで容易に光学分割が可能となる。2) Sb 上のキラル中心は熱化学的にも安定に存在する。3) BINAP の Sb 類縁体となる BINASb (13) は二座型配位子として高い触媒配位子能を持ち、Pd 触媒下での不斉アリル化反応では 96% ee のエナンチオ選択性でエステル体を与える。4) 分子不斉の存在が期待さ

れていたジナフトヘテロール類 (21) では構成元素に Sb を選択することで初めて光学活性体を単離できるとともにその動力学的性質を明らかとした。5) 上記に示した化合物に加えて Sb の官能基側鎖に炭素キラルや面不斉を持つ光学活性体 (24, 26) も容易に合成できることから、光学活性有機 Sb 化合物も不斉誘導反応を行うにあたり、リン化合物と同様に必要な不斉環境に応じた配位子の提供が可能となることが期待される。

Sb から成る光学活性体の不斉配位子としての性質は遷移金属に対する配位力や触媒活性などが同族のリン化合物とは異なることが最近の研究から明らかとなっている。現在、これらの光学活性有機アンチモン類を既存のリン配位子群とは異なる不斉素子として位置づけており、今後は Sb 特有の化学反応性を検索していきたい。また、これらの光学活性体をはじめとして有機アンチモン化合物は未だ明らかにされていない多くの物理的、化学的特性を秘めている。今後はこれまでに述べてきた光学活性な化合物群に止まらず、有機合成試薬などへ応用可能なアンチモンから成る機能性分子の構築を指向していきたいと考えている。

**謝辞** 本総説で紹介した研究成果は北陸大学薬学部薬化学教室で行われたものであり、終始ご指導、ご鞭撻を賜りました栗田城治教授に深甚なる謝意を表します。また、X線構造解析や多核種 NMR など構造化学についてご指導並びに活発な議論をして頂いている、千葉大学分析センターの山口健太郎助教授、並びに関宏子博士に心から御礼申し上げます。また、ご助言等を賜りました金沢大学薬学部津田喜典名誉教授、京都大学薬学部木内文之助教授、金沢大学薬学部細井深造博士に深謝致します。本研究においてご協力頂きました岡島 悟氏、大学院生並びに研究室の方々に厚く御礼申し上げます。本研究の一部は文部科学省科学研究費並びに北陸大学特別研究助成の支援を受けて行われているものであり、改めてお礼申し上げます。

## REFERENCES

- 1) "Catalytic Asymmetric Synthesis," 2nd ed., ed. by Ojima I., WILEY-VCH, New York, 2000.

- 2) Wild S. B., "The Chemistry of Organic Arsenic, Antimony and Bismuth Compounds," Chapter 3, ed. by Patai S., 1994.
- 3) Kojima A., Boden C. D. J., Shibasaki M., *Tetrahedron Lett.*, **38**, 3459–3460 (1997).
- 4) Miyazaki F., Uotsu K., Shibasaki M., *Tetrahedron*, **54**, 13073–13078 (1998).
- 5) Cho S. Y., Shibasaki M., *Tetrahedron Lett.*, **39**, 1773–1776 (1997).
- 6) Hiroi K., *J. Syn. Org. Chem. Jpn.*, **60**, 646–656 (2002).
- 7) Lagasse F., Kagan H. B., *Chem. Pharm. Bull.*, **48**, 315–324 (2000).
- 8) Yamanoi Y., Imamoto T., *Rev. Heteroatom Chem.*, **20**, 227–248 (1999).
- 9) Imamoto T., Watanabe J., Wada Y., Masuda H., Yamada H., Tsuruta H., Matsukawa S., Yamaguchi K., *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1635–1636 (1998).
- 10) Sugama H., Saito H., Danjo H., Imamoto T., *Synthesis*, **2001**, 2348–2353.
- 11) Campbell I. G. M., *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4448–4453.
- 12) Campbell I. G. M., White A. W., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1184–1190.
- 13) Kurita J., Ishii M., Yasuie S., Tsuchiya T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1817–1819.
- 14) Kurita J., Ishii M., Yasuie S., Tsuchiya T., *Chem. Pharm. Bull.*, **42**, 1437–1441 (1994).
- 15) Kurita J., Usuda F., Yasuie S., Tsuchiya T., Tsuda Y., Kiuchi F., Hosoi S., *Chem. Commun.*, **2000**, 191–192.
- 16) Kakusawa N., Ikeda T., Osada A., Kurita J., Tsuchiya T., *Synlett.*, **2000**, 1503–1505.
- 17) Okajima S., Yasuie S., Kakusawa N., Osada A., Yamaguchi K., Seki H., Kurita J., *J. Organomet. Chem.*, **656**, 234–242 (2002).
- 18) "Chemistry of Hypervalent Compounds," ed by Akiba K.-Y., VCH, New York, 1999.
- 19) McCarthy M., Guiry P. J., *Tetrahedron*, **57**, 3809–3844 (2001).
- 20) Hayashi T., *Acc. Chem. Res.*, **33**, 354–362 (2000).
- 21) Seki H., Ikeda H., Tokunaga T., Utsumi H., Annaka M., Yamaguchi K., *Anal. Sci.*, **16**, 333–334 (2000).
- 22) Sakamoto S., Fujita M., Kim K., Yamaguchi K., *Tetrahedron*, **56**, 955–964 (2000).
- 23) Yasuie S., Okajima S., Yamaguchi K., Seki H., Kurita J., *Tetrahedron: Asymmetry*, **11**, 4043–4047 (2000).
- 24) Yasuie S., Okajima S., Yamaguchi K., Seki H., Kurita J. *Tetrahedron*, **59**, 4961–4968 (2003).
- 25) Yasuie S., Okajima S., Yamaguchi K., Kurita J. (submitted).
- 26) Fabbri D., Dore A., Gladiali S., De Lucchi O., Valle G., *Gazz. Chim. Ital.*, **126**, 11–18 (1996).
- 27) Gladiali S., Dore A., Fabbri D., De Lucchi O., Valle G., *J. Org. Chem.*, **59**, 6363–6371 (1994).
- 28) Tani K., Tashiro H., Yoshida M., Yamagata T., *J. Organomet. Chem.*, **469**, 229–236 (1994).
- 29) Watson A. A., Willis A. C., Wild B. S., *J. Organomet. Chem.*, **445**, 71–78 (1993).
- 30) Yasuie S., Iida T., Yamaguchi K., Seki H., Kurita J., *Tetrahedron Lett.*, **42**, 441–444 (2001).
- 31) Yasuie S., Iida T., Okajima S., Yamaguchi K., Seki H., Kurita J., *Tetrahedron*, **57**, 10047–10053 (2001).
- 32) Yasuie S., Okajima S., Kurita J., *Chem. Pharm. Bull.*, **50**, 1404–1406 (2002).