

エポキシシラン転位の発見とその合成反応への展開

佐々木道子

Development and Synthetic Application of Epoxysilane Rearrangement

Michiko SASAKI

Graduate School of Medical Sciences, Hiroshima University, 1-2-3 Kasumi,
Minami-Ku, Hiroshima 734-8553, Japan

(Received March 31, 2008)

O-Silyl cyanohydrins of β -silyl- α,β -epoxyaldehyde can function as a highly functionalized homoenolate equivalent *via* a tandem sequence involving base-promoted ring opening, Brook rearrangement, and alkylation at the allylic position. We named this rearrangement epoxysilane rearrangement. Based on results of mechanistic studies involving competitive experiments using diastereomeric cyanohydrins, we propose a reaction pathway involving a silicate intermediate formed by a concerted process *via* an anti-opening of the epoxide followed by the formation of an O-Si bond. Moreover, results of mechanistic studies on the rearrangement led to a conceptually novel approach to the chirality transfer in which epoxide chirality can be transferred into carbanion. We demonstrate the usefulness of the rearrangement through application to the following reactions: (1) reaction of γ -*p*-toluenesulfonyl- α,β -epoxysilane with alkyl halides and aldehydes followed by treatment with *n*-Bu₄NF, which affords α,β -unsaturated aldehydes (2) reaction of γ -phosphonio- α,β -epoxysilane with aldehydes, which affords dienol silyl ether derivatives (3) reaction of an enoate bearing an epoxysilane moiety at the α -position with lithium enolate of 2-chloroacetamide, which affords highly functionalized cyclopropane derivatives.

Key words—Brook rearrangement; tandem reactions; epoxide; chirality transfer

1. はじめに

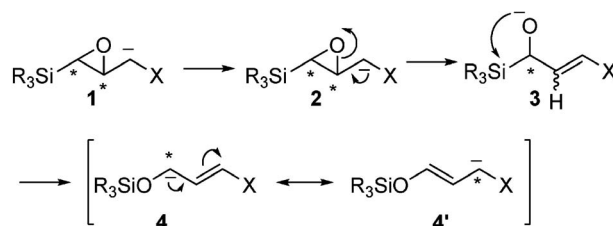
光学活性エポキシドは、Sharpless 法,¹⁾ Shi 法²⁾などを用いれば、極めて容易に入手可能であることから、有機合成における最も重要な不斉合成素子の1つとなっているが、そのキラリティは開環反応を経てキラルな酸素官能基の導入に用いられるのが一般的である。われわれは、エポキシシラン転位と名付けた反応を開発し、これによって、エポキシドのキラリティをカルバニオンに転写することに成功した。本稿では、エポキシシラン転位の開発とその不斉反応を含む合成反応への展開について述べる。

2. エポキシシラン転位の発見³⁾

われわれのグループでは数年来、Brook 転位 (シリル基の炭素原子から酸素原子への 1,2-アニオニック転位)⁴⁻¹²⁾ を利用する新規合成反応の開発に取

り組んできたが、¹³⁻¹⁵⁾ この過程で Brook 転位を利用すればエポキシドのキラリティをカルバニオンに転写できるのではないかという着想を持った。すなわち、光学活性な α,β -エポキシシランの γ -位にアニオンを発生させれば、**1** においてエポキシドの開環/Brook 転位が連続的に起こって、キラルカルバニオン **4**, **4'** が生成し、これを種々の求電子剤で捕捉できるのではないかというものである (Scheme 1)。

α,β -エポキシシランの γ 位にカルバニオンを発生させる方法として、電子求引性基を隣接位に有するエポキシシランの塩基による脱プロトン化を用いることにした。対応する基質として、合成化学的な柔



Scheme 1.

広島大学大学院医歯薬学総合研究科 (〒734-8553 広島市南区霞 1-2-3)

e-mail: misasaki@hiroshima-u.ac.jp

本総説は、平成 19 年度日本薬学会中国四国支部奨励賞の受賞を記念して記述したものである。

軟性を考慮し、*O*-シリルシアノヒドリン誘導体 **5** に着目した。ラセミ体の **5** はプロパルギルアルコールから容易に導かれるエポキシアルデヒドに対し TBSCN を作用させることによりジアステレオマーの混合物として得られ、相対配置は **5b** の X 線結晶解析により決定した。

5a, b とヨウ化メチルの THF 溶液に -80°C で LDA を加え、同温で 5 分間反応させたところ、脱プロトン化/エポキシドの開環/Brook 転位が起こったのちにアリル位でメチル化された **6** ($\text{R}=\text{Me}$) がそれぞれ 82% と 84% の収率で得られた (Table 1)。ほかのアルキル化剤を用いても同様に反応が進行した。

この反応において注目すべき点は、2 つのジアステレオマー間で **6** の *E/Z* 比が著しく異なることである。この結果は、ケテンイミネート **7** のような共通の中間体を主経路に含まず、脱プロトン化とエポキシドの開環が協奏的に進行していることを示唆している (Fig. 1)。さらに、**6** 以外のアルキル化体が全く検出されないという結果は、その後の過程も協奏的に進行している可能性が高いことを示している。そこで、本反応が不斉転写反応に展開可能なのではないかと考え、まず、詳細な反応機構を明らかにすることにした。以下にその概略を示す。

3. エポキシシラン転位の反応機構¹⁶⁾

まず、同一溶媒を用いて対カチオン及び塩基の種類と *E/Z* 比との関係を調べたが、有意な相関はみ

られなかった。そこで溶媒の極性との関係を検討したところ、ヘキサン、トルエンのような低極性溶媒中で、明らかに *Z*-体の生成比が増大した。これは、例えば (*Z*)-**8'** のような分子内キレーション構造が有利になった結果と考えれば説明することができる (Scheme 2)。このことは、HMPA を添加すると *Z*-選択性が低下するという結果からも支持される。

この仮定に基づけば、(*Z*)-**8** と (*E*)-**8** の間に平衡が存在することになるが、この平衡が、アルキル化剤と反応する前に達成されていれば、ジアステレオマー **5a, b** 間での *E/Z* 比に違いがなくなるので、実験結果と矛盾する。溶媒効果とジアステレオマー間の *E/Z* 比の違いを合理的に説明するためには以下の条件を満たす必要がある。1) この反応は

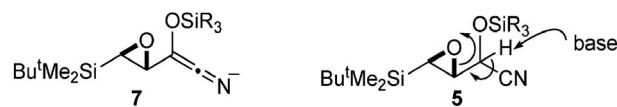
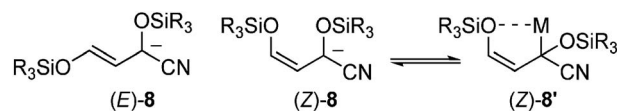


Fig. 1. Base-promoted Ring-opening of *O*-Silyl Cyanohydrins of β -Silyl- α,β -epoxyaldehyde



Scheme 2.

Table 1. Tandem Base-promoted Ring-opening/Brook Rearrangement/Allylic Alkylation of *O*-Silyl Cyanohydrins of β -Silyl- α,β -epoxyaldehyde

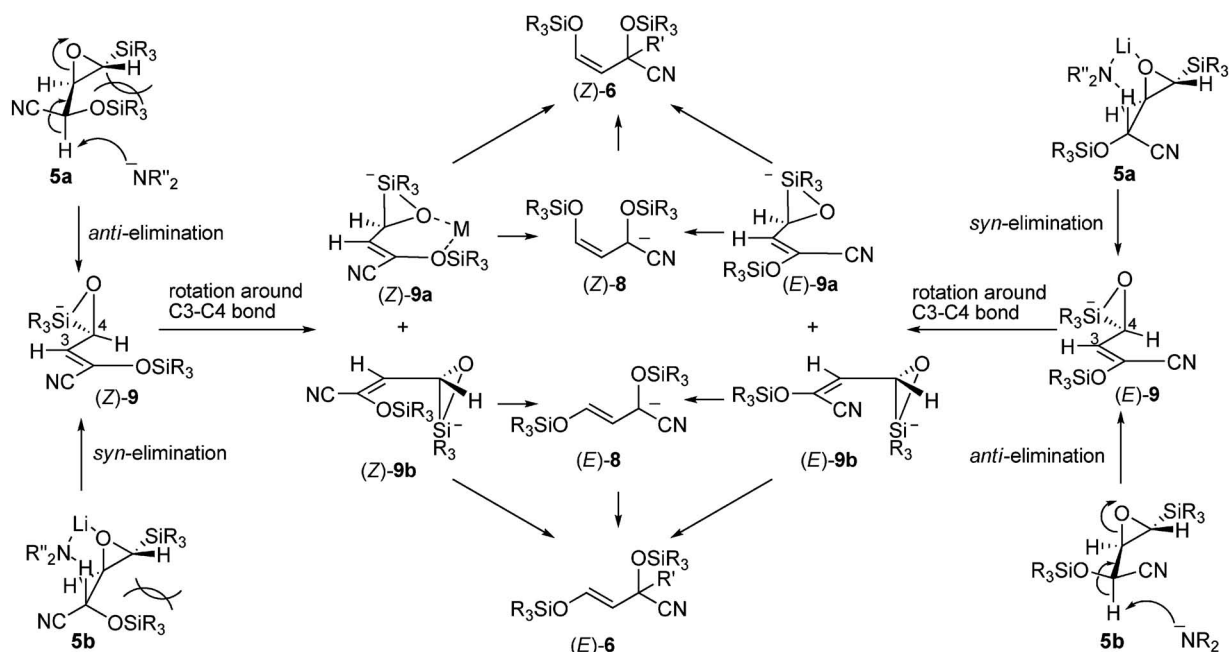
RX	From 5a		From 5b	
	Yield (%)	<i>E</i> : <i>Z</i>	Yield (%)	<i>E</i> : <i>Z</i>
MeI	82	2.5 : 1	84	22.0 : 1
Etl	76	2.9 : 1	74	28.0 : 1
<i>i</i> -PrI	58	2.8 : 1	74	31.0 : 1
PhCH ₂ Br	86	2.7 : 1	98	47.0 : 1
CH ₂ =CHCH ₂ Br	83	3.4 : 1	87	40.0 : 1

8 以外の中間体を経由して進行し、複数の異性体からなるその中間体の生成比が原料の立体配置及び溶媒の極性に依存する。2) 一方の異性体からは (E)-6 が、また他方からは (Z)-6 が優先的に生成する。3) 中間体から 6 が生成する過程において 8 を経由する可能性があるが、その場合 E/Z 間の異性化は起こらない。以上を満たす反応機構として Scheme 3 に示すような経路を考えた。すなわち、協奏的な脱プロトン化/エポキシドの開環反応によって生成したオキシドイオンがケイ素原子と結合を作ることにより、五配位のシリケート中間体 (E)-9 と (Z)-9 が形成され、その後、協奏的に C4-Si 結合の切断/アリル転位が起こるといものである。シリケート (E)-9 は、5a の *syn* 脱離若しくは、5b の *anti* 脱離により形成され、(Z)-9 は、5a の *anti* 脱離若しくは、5b の *syn* 脱離を経て形成される。その後、協奏的に C4-Si の切断/アリル転位が起こるためには、C4-Si 結合と二重結合の π 軌道が平行に並ぶ必要があるため、C3-C4 結合が回転し、(E)-9 はコンフォメーション (E)-9a, b を、(Z)-9 はコンフォメーション (Z)-9a, b を取る。そして、(E)-9a と (Z)-9a からは (Z)-6 が、(E)-9b と (Z)-9b からは (E)-6 が生成する。(E)-9a, b、(Z)-9a, b のうち、(Z)-9a についてのみ、金属イオンとのキレーションが可能である。もし、このキレーションが Z-体生成

に係わっているのであれば、(Z)-9 からのほうが (E)-9 からよりも Z-体の生成比が高くなるはずである。5b と比較して 5a からのほうが Z-体の生成比が高いことから、もしこの機構が正しければ、エポキシドの開環は除去されるプロトンと切断される炭素-酸素結合が逆方向に配置したコンフォメーションを経る、いわゆる *anti* 脱離で進行しているはずである。

5a, b の開環反応が *anti* 脱離で進行しているのか、*syn* 脱離で進行しているのかを特定するため、ジアステレオマー間での競合実験を行うことにした。*syn* 脱離で進行している場合、5a からの遷移状態では 4 位のプロトンと同じ側にあるのがニトリル基 (A value=0.2) であるのに対し、5b からの遷移状態では立体反発の大きい OTBS 基 (OTMS 基の A value=0.74) である (Fig. 2)。したがって、5a のほうが 5b よりも反応性が高いと考えられる。逆に *anti* 脱離の場合は 5b のほうが、反応性が高くなる。

そこで、5a : 5b の混合物 (1.0 : 1.0) に 0.5 当量のヨウ化メチルの存在下、0.5 当量の LDA を加え、 -80°C で 5 分間反応させたところ、35% のメチル化体 6 (R=Me) とともに、5 が 40% の収率で回収され、その比は 5a : 5b = 1.00 : 0.70 であった (Table 2)。この結果は 5b のほうが反応性が高いことを示しており、*anti* 脱離で進行していることを示唆している。さらに、金属とのキレーションを



Scheme 3.

阻害することによって六員環遷移状態を不利にする HMPA (4.0 当量) を加えて反応を行ったが、回収した **5** の比は **5a** : **5b** = 1.00 : 0.76 であり、HMPA を加えない場合と比較して大きな変化はみられなかった。この結果はキレーション構造を取る *syn* 脱離では説明できない。

エポキシドの塩基による開環は一般に *syn* 脱離で進行するとされているのに対し、^{17,18} エポキシシランの場合に *anti* 脱離で進行するのは、脱プロトン化からエポキシドの開環を経て O-Si 結合の形成までが連続的に起こっており、六員環遷移状態を取ることができないためではないかと考えた。そこで、電子的、立体的に異なるシリル置換基を有する **5b** と **10b** の間で競合実験を行うことにした。もし脱プロトン化/エポキシドの開環が完全に起こったの

ちに、O-Si 結合が形成されているのであれば、**5b** と **10b** との間で脱プロトン化の速度に差は生じないと考えられる。しかし、脱プロトン化/エポキシドの開環/O-Si 結合の形成が協奏的に進行しているなら、原料の消失速度が異なるはずである。**5b**, **10b** の 1.0 : 1.0 の混合物に 0.7 当量のヨウ化メチルの存在下、0.7 当量の LDA を加え、 -80°C で 5 分間反応させたところ、メチル化体が (*E*)-**6** : (*E*)-**11** = 3.1 : 1 の比率で生成し、未反応の原料を **5b** は 18%, **10b** は 40% の収率で回収した (Table 3)。このことから、**5b** の方が **10b** よりも脱プロトン化が速いということが明らかになった。

しかし、TBDPS 基がかさ高いため、塩基が近づく際の立体障害になっている可能性も除外できない。そこで、塩基のかさ高さを変化させ、同様の反応を行い、比較することにした。LDA より小さな塩基として lithium diethylamide (LiNEt₂)、かさ高い塩基として lithium 2,2,6,6-tetramethylpiperidide (LTMP) を用いて反応を行ったところ、LiNEt₂ では (*E*)-**6** : (*E*)-**11** = 3.2 : 1 であり、LDA を用いた場合と比較して大きな違いはみられなかった。LTMP を用いた場合は逆に反応性の差が減少し、(*E*)-**6** : (*E*)-**11** = 1.5 : 1 であった。LTMP を用いた場合に差が小さくなる理由は明らかではないが、少なくとも塩基がかさ高くなるに従って反応性の差が増大するという傾向はみられず、エポキシドの α 位のシリル基が塩基が接近する際の立体障害となっているという可能性は否定される。したがって、脱プロトン化/エポキシドの開環と同時に酸素-ケイ

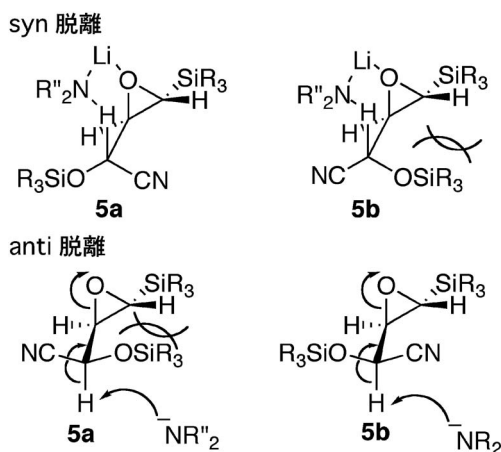


Fig. 2. Mode of Base-induced Ring Opening of Epoxide **5**

Table 2. Competitive Reaction between **5a** and **5b**

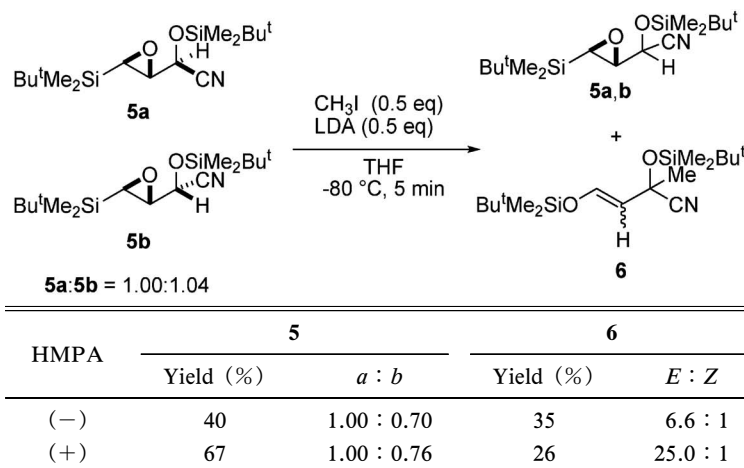


Table 3. Competitive Reaction between **5b** and **10b**

base	Yield (%)		<i>(E)</i> -6/ <i>(E)</i> -11	Yield (%)	
	<i>(E)</i> -6	<i>(E)</i> -11		5b	10b
LDA	22	7	3.1	18	40
LiNEt ₂	19	6	3.2	24	39
LTMP	22	15	1.5	19	30

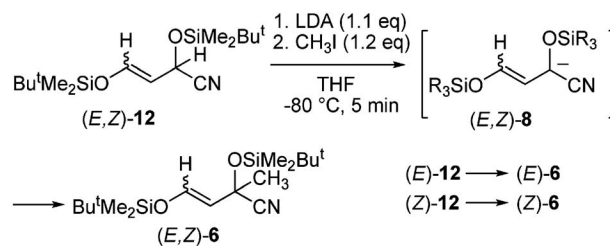
素結合も一部形成されており、この結合はケイ素上の置換基が立体的に小さい程生成し易いと考えられる。以上のことから、エポキシシランの塩基による開環が *anti* 型で進行するのは、脱プロトン化と協奏的に O-Si 結合が形成されるためと結論付けた。

また、*(E)*-**8** と *(Z)*-**8** 間の異性化の有無を調べる目的で、別経路で *(E)*-**8** と *(Z)*-**8** を発生させることにした。もし異性化が起これば、本反応において **8** を経由せず、シリケート中間体 **9** から協奏的にアルキル化が進行していることになる。*(E, Z)*-**12** をそれぞれ塩基で処理し **8** を発生させたのち、5分後にヨウ化メチルを加えたところ、異性化はほとんど起こっていないかった (Scheme 4)。したがって **8** を経由している可能性は除外できない。

以上の実験結果を満たすエポキシシラン転位の反応機構は次のようになる。*anti* 脱離によるエポキシドの開環と O-Si 結合の形成が協奏的に起こってシリケート中間体 (*E, Z*)-**9a, b** が形成され、ついで協奏的にアルキル化される、若しくはアリルアニオン **8** を経由し、アルキル化される。

4. 不斉転写反応への展開¹⁹⁾

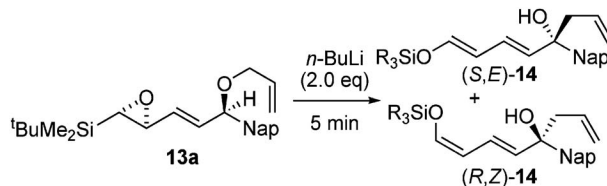
上記のエポキシシラン転位の反応機構の研究の結果を踏まえ、シリケート中間体 **9** から協奏的かつ立体特異的にアルキル化が起こっていれば、エポキシドのキラリティをカルバニオンに転写することができるのではないかと考えた。最初に、光学活性な **5a** を用いて種々の条件下ベンジル化を検討したが、得られた **6** は完全にラセミ体だった。この結果はアルキル化剤との反応が相対的に遅いためと考え



Scheme 4.

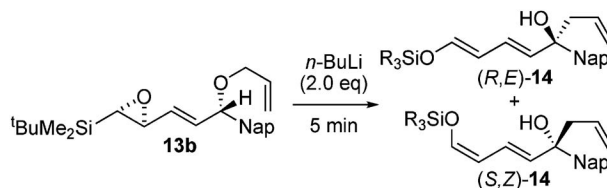
られたので、求電子剤との反応を分子内過程とすることとし、発生させたカルバニオンを [2,3]-Wittig 転位で捕捉することを検討した。基質として 2-ナフチル誘導体 **13a** を用い、[2,3]-Wittig 転位に用いられる最も一般的な溶媒である THF 中、 -80°C 下、*n*-BuLi で処理したところ、46%の収率で Wittig 転位体 **14** を与えたが、完全にラセミ化した (Table 4)。しかし、反応を室温で行うと 7% ee で **14** が得られたので、ほかのエーテル系溶媒で検討したところ、1,4-ジオキサン中、室温で反応させた場合、ほぼ定量的エナンチオマー過剰率で転位体を得られることが分かった。この結果はエポキシドのキラリティを、Brook 転位を利用してカルバニオンに転写できることを意味しており、新しい不斉誘起の概念を提供したものと考えている。

ジアステレオマー **13b** の場合も同様に進行したが (Table 5)、注目すべき点は、片方のジアステレオマーから得られる *E*-体と *Z*-体の不斉中心は互いにエナンチオマーの関係にあり、**13a** から得られる *E*-体と **13b** から得られる *E*-体、**13a** から得られる

Table 4. Tandem Epoxysilane Rearrangement/[2, 3]-Wittig Rearrangement of **13a**

Entry	Solvent	Temperature	Yield (%)	Recovered SM ^a (%)	<i>E</i> : <i>Z</i>	ee (%) ^b	
						<i>E</i>	<i>Z</i>
1	THF	−80° to −75°C	46	45	5.3 : 1	0	0
2	THF	−35° to −30°C	88	—	2.4 : 1	0	0
3	THF	25° to 30°C	80	—	1.2 : 1	7	0
4	Et ₂ O	−80° to −75°C	0	94	—	—	—
5	Et ₂ O	−35° to −30°C	45	35	1 : 9.5	81	74
6	Et ₂ O	25° to 30°C	72	—	1 : 6.8	84	80
7	1, 4-dioxane	25° to 30°C	85	—	1 : 2.6	96	74
8	1, 4-dioxane	50° to 60°C	82	—	1 : 2.6	91	82

a) SM=starting material. b) Corrected for ee of the starting material (90% ee).

Table 5. Tandem Epoxysilane Rearrangement/[2, 3]-Wittig Rearrangement of **13b**

Entry	Solvent	Temperature	Yield (%)	Recovered SM ^a (%)	<i>E</i> : <i>Z</i>	ee (%) ^b	
						<i>E</i>	<i>Z</i>
1	THF	−80° to −75°C	54	36	<i>E</i>	0	—
2	THF	−35° to −30°C	91	—	<i>E</i>	0	—
3	THF	25° to 30°C	90	—	15.4 : 1	5	0
4	Et ₂ O	−80° to −75°C	0	84	—	—	—
5	Et ₂ O	−35° to −30°C	51	41	12.0 : 1	90	36
6	Et ₂ O	25° to 30°C	71	—	2.6 : 1	91	58
7	1, 4-dioxane	25° to 30°C	92	—	8.1 : 1	97	45
8	1, 4-dioxane	50° to 60°C	81	—	5.3 : 1	96	49

a) SM=starting material. b) Corrected for ee of the starting material (91% ee).

Z-体と **13b** から得られる *Z*-体もそれぞれエナンチオマーの関係にあるという結果である。本反応の詳細な反応機構について現在検討中である。

5. エポキシシラン転位の合成反応としての展開

エポキシシランの隣接位にカルバニオンを発生させることにより Brook 転位を経由して β -シロキシアリルアニオンが生成するというエポキシシラン転位は、その他にも種々の合成反応に展開可能である。

5-1. アクロレイン β -アニオン等価体としてのエポキシシラン²⁰⁾ α,β -不飽和アルデヒドの合成法

としては Wittig タイプの反応が汎用されているが、この場合、原料がケトンあるいはアルデヒドに限定される。一方、アクロレイン β -アニオン等価体を用いてハロアルカンなどから合成する方法もいくつか報告されているが、²¹⁾ その多くはアルデヒド基を再生する条件が過酷であるため、共存可能な官能基が限定されている。われわれは、脱離可能な *p*-トルエンシルホニル基を有する **15** が緩和な条件下、アクロレイン β -アニオン等価体として機能することを見出した。**15** をアルキル化剤の存在下

−80°CにおいてNaHMDSで処理し昇温後 *n*-Bu₄NF 及びエタノールを加えたところ、ワンポットで対応する共役アルデヒド **16a-e** を得ることができた (Table 6). 興味深いことに、シロキシ基やエステル基などを有するハロゲン化アルキルを用いても収率よく反応が進行した. エタノールの添加は *n*-Bu₄NF の低温での溶解性の向上と副反応を誘起する *p*-TolSO₂ の求核性の低下を意図したもので、添加しないと収率の大幅な低下を招いた. また、ハロゲン化アルキルの代わりにアルデヒドを用いても問題なく進行し、 γ -ヒドロキシ- α,β -不飽和アルデヒドが得られた. また、**15** はプロパルギルアルコールから容易に (カラムクロマトグラフィーによる精製なしに) 合成可能でかつ室温で長期間保存可能な結晶性化合物であることから、アクロレイン β アニオン等価体試薬として合成反応への応用が期待される.

5-2. Wittig 試薬等価体としてのエポキシシラン²²⁾ 次に、ホスホニオ基を導入した基質を塩基で処理し、アルデヒドあるいはケトンと反応させれば、Wittig タイプの反応によりジエノールシリルエーテルを一挙に合成できるのではないかとこの着想を持った. Wittig 試薬 **17** (X=Cl, Br, I) の単離精製は困難であったが、トリフルオロメタンスルホネート誘導体 **17** (X=OTf) が結晶として単離可能で、室温でも安定に保存できることを見出した. **17** の反応は塩基として *n*-BuLi を用いることで円滑に進行し、対応するジエノールシリルエーテル **18**

を与えた (Table 7).

5-3. エノエートへの共役付加によるアニオン発生によるエポキシシラン転位²³⁾ エポキシシランの α 位にアニオンを発生させる方法として、脱プロトン化以外に、 α 位にエポキシシラン部を有するエノエート誘導体に対する求核剤の共役付加を用いることができ、またこのとき、求核剤としてエノレートのような分子内求核・求電子剤を用いれば、高度に官能基化された環状化合物が得られるのではないかと考えた. 種々の求核・求電子剤を検討した結果、 α -クロロアミドの Li エノレートを用いた場合最もよい結果が得られ、好収率かつシス選択的に多官能性シクロプロパン誘導体 **20a-e** が得られた (Table 8).

6. おわりに

以上のようにわれわれは、ケイ素の特性を利用した新しい反応であるエポキシシラン転位を発見し、その詳細な反応機構を解明した. さらに、光学活性なエポキシドを用いてその不斉をカルバニオンに転写するという、新しいタイプの不斉反応を開発し、種々の基質を用いて合成化学的に有用な反応へと展開した. 今後さらに詳細な不斉転写機構の解明などについて検討していきたいと考えている.

謝辞 本研究は、広島大学大学院医歯薬学総合研究科創薬合成化学研究室で行われたものであり、終始暖かい御指導を賜りました武田 敬教授に深く

Table 6. One-pot Synthesis of **16**

RX	Conditions	Yield (%)
BrCH ₂ Ph	1. −80° to −60°C, 30 min	85
	2. −80° to −70°C, 15 min	
ICH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃	1. −80° to −50°C, 40 min	84
	2. −80° to −70°C, 20 min	
BrCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₄ CH ₃	1. −80° to −50°C, 30 min	82
	2. −80° to −70°C, 15 min	
ICH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OSiMe ₂ Bu ^t	1. −80° to −40°C, 45 min	68
	2. −80° to −70°C, 15 min	
ICH ₂ CH ₂ CH ₂ CO ₂ Et	1. −80°C 5 min; then RX −80° to −40°C, 45 min	74
	2. −80° to −70°C, 20 min	

Table 7. Reaction of **17** with Aldehyde

Entry	R	Conditions ^{a)}	Yield (%)	Z/E ^{b)}
1	<i>n</i> -C ₃ H ₁₁	A	77	4.4
2	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	B	60	8.0
3	(CH ₃) ₂ CH	A	68	10.6
4	(CH ₃) ₂ CH	B	58	8.0
5	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	A	69	6.6
6	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	B	48	9.1
7	(CH ₃) ₃ C	A	50	Z only ^{c)}
8	(CH ₃) ₃ C	B	42	Z only ^{c)}

^{a)} condition A : 1. 15° to 20°C, 3 min, 2. 15° to 20°C, 5 min in THF, condition B : 1. -40° to -35°C, 3 min, 2. -40° to -30°C, 25 min in CH₂Cl₂. ^{b)} The ratios of 3E/3Z were almost 1.0. ^{c)} 3Z isomer was formed exclusively.

Table 8. Reaction of **19** with the Lithium Enolate of *N,N*-Diethylchloroacetamide

	R	Yield (%)
a	H	100
b	Me	82
c	<i>n</i> -Bu	67
d	Ph	74
e	Cl	86

感謝致します。また、共同研究者の学生諸氏、X線結晶構造解析を行って頂いた徳島文理大学香川薬学部の山口健太郎教授、榊飛雄真博士、川幡正俊博士、質量分析、元素分析を行って頂いた広島大学自然科学研究支援開発センター (N-BARD) に感謝いたします。なお、本研究の一部は財団法人日本科学協会 (笹川科学研究助成) による助成によりなされたものであり、感謝致します。

REFERENCES

- 1) Katsuki T., Martin V. S., *Org. React.*, **48**, 1–299 (1996).
- 2) Tu Y., Wang Z.-X., Shi Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9806–9807 (1996).
- 3) Takeda K., Kawanishi E., Sasaki S., Takanashi Y., Yamaguchi K., *Org. Lett.*, **4**, 1511–1514 (2002).
- 4) Brook M. A., “Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry,” John Wiley & Sons, Inc. 2000.
- 5) Brook A. G., Bassindale A. R., “Rearrangements in Ground and Excited States,” ed. by de Mayo P., Academic Press, New York, 1980, pp 149–221.
- 6) Brook A. G., *Acc. Chem. Res.*, **7**, 77–84 (1974).
- 7) Moser W. H., *Tetrahedron*, **57**, 2065–2084 (2001).
- 8) Ricci A., Degl’Innocenti A., *Synthesis*, 647–660 (1989).
- 9) Page P. C. B., Klair S. S., Rosenthal S., *Chem. Soc. Rev.*, **19**, 147–195 (1990).
- 10) Qi H., Curran D. P., “Comprehensive Organic Functional Group Transformations,” eds. by Katritzky A. R., Meth-Cohn O., Rees C. W., Moody C. J., Pergamon, Oxford, 1995, pp 409–431.
- 11) Cirillo P. F., Panek J. S., *Org. Prep. Proc. Int.*, **24**, 553–582 (1992).
- 12) Patrocinio A. F., Moran P. J. S., *J. Braz. Chem. Soc.*, **12**, 7–31 (2001).
- 13) Takeda K., *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **55**, 774–784 (1997).
- 14) Takeda K., *Yakugaku Zasshi*, **117**, 368–377 (1997).
- 15) Sasaki M., Takeda K., *J. Synth. Org. Chem.*,

- Jpn.*, **64**, 1148–1158 (2006).
- 16) Sasaki M., Kawanishi E., Nakai Y., Matsumoto T., Yamaguchi K., Takeda K., *J. Org. Chem.*, **68**, 9330–9339 (2003).
 - 17) Crandall J. K., Apparau N., *Org. React.*, **29**, 345–443 (1983).
 - 18) Fleming F. F., Wang Q. Z., Steward O. W., *J. Org. Chem.*, **66**, 2171–2174 (2001).
 - 19) Sasaki M., Higashi M., Masu H., Yamaguchi K., Takeda K., *Org. Lett.*, **7**, 5913–5915 (2005).
 - 20) Sasaki M., Takeda K., *Org. Lett.*, **6**, 4849–4851 (2004).
 - 21) Chinchilla R., Najera C., *Chem. Rev.*, **100**, 1891–1928 (2000).
 - 22) Sasaki M., Horai M., Takeda K., *Tetrahedron Lett.*, **47**, 9271–9273 (2006).
 - 23) Okamoto N., Sasaki M., Kawahata M., Yamaguchi K., Takeda K., *Org. Lett.*, **8**, 1889–1891 (2006).