

## 不斉触媒から不斉自己触媒へ

東京理科大学 理学部  
教授 都合 憲三  
助手 柴田 高範

### 1. はじめに

生理活性物質および機能性物質の中には、不斉炭素原子を持ったキラル分子であるものが多いことが知られている。したがって、望みの絶対配置をもつ鏡像異性体を選択的に合成する不斉合成反応の開発は、有機合成化学者に与えられた重要な課題のひとつである。中でも、基質に対し触媒量の不斉触媒で反応が進行する触媒的不斉合成反応の開発は、きわめて魅力的な研究課題である。キラルなアミノアルコールを不斉触媒として用いるジアルキル亜鉛によるアルデヒドの不斉アルキル化反応は、われわれを含め多くのグループの研究により、最近では光学活性第二級アルコールを調製する基幹反応のひとつとなっている<sup>1)</sup>。われわれは、プロリンから誘導されるキラルなアミノアルコール、*N,N*-ジアルキルノルエフェドリン誘導體、あるいはキラルなピペラジンを不斉触媒として用い、高エナンチオ選択的なアルデヒド類の不斉アルキル化反応を開発した。本反応には、基質一般性があり、種々の有用な合成中間体を高い不斉収率で得ることができる。

一方、分子の構造を精密に設計することにより、新しい機能をもつ物質を創ることも、有機合成化学者が貢献できる興味深い課題である。例えば、自己と同一化合物を作る不斉自己触媒となり、自己増殖機能をもつキラル分子はこれまで知られていない。われわれは、ピリミジン-5-カルバルデヒドおよびキノリン-3-カルバルデヒドの不斉イソプロピル化反応において、キラルなピリミジルアルコールおよびキノリルアルコールが高エナンチオ選択的な不斉自己触媒、さらには光学純度の向上を伴う不斉自己触媒となり自己増殖する機能をもつことを見出した<sup>2)</sup>。

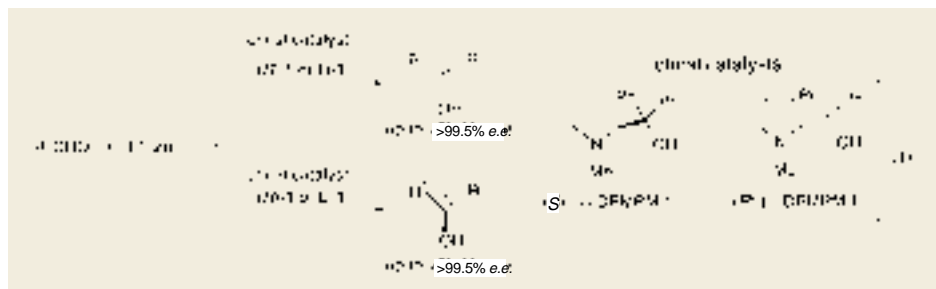
ここでは、われわれが行ったアルデヒド類の不斉アルキル化反応および不斉自己触媒反応の研究について紹介する。

### 2. キラルなアミノアルコール類を用いるアルデヒドの不斉アルキル化反応

#### 1) ジフェニル(1-メチルピロリジン-2-イル)メタノール (1, DPMPM)を用いる不斉アルキル化反応

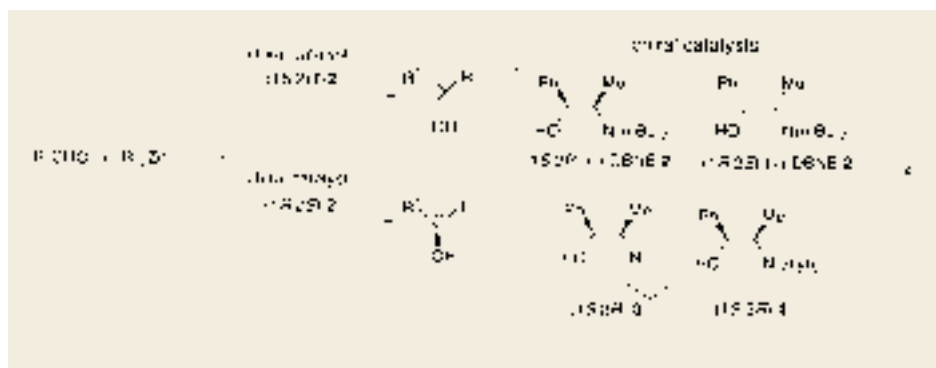
われわれは、プロリンより容易に合成できるキラルなアミノアルコール(DPMPM)およびその誘導體を用い<sup>3)</sup>、ジアルキル亜鉛による不斉アルキル化反応の検討を行った<sup>4)</sup>。その結果、芳香族アルデヒドに対する不斉付加反応において、きわめて高い不斉収率で対応する光学活性第二級アルコールを合成できた。特にDPMPMのリチウムアルコキシドを用いて不斉エチル化反応を行った場合にエナンチオ選択性が最も高く、ほぼ光学的に純粋な1-フェニル-1-プロパノールが得られた。(S)-(+)-DPMPMを用いた場合はS体のアルコールが、一方R体を用いた場合はR体のアルコールがそれぞれ得られ、用いる不斉触媒の絶対配置を選択することにより、アルコールの両

鏡像異性体を作り分けることができる(式1)。



## 2) *N,N*-ジアルキルノルエフェドリン類を用いるアルデヒドの不斉アルキル化反応

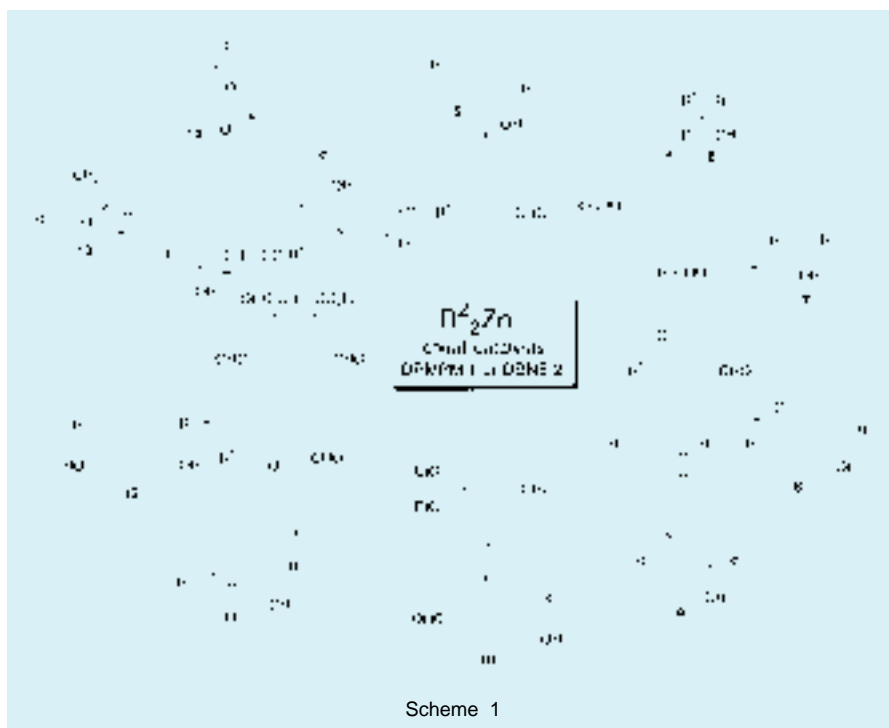
キラルなアミノアルコールである*N,N*-ジアルキルノルエフェドリン類もアルデヒドの不斉アルキル化反応に有効な不斉触媒である<sup>5)</sup>。一般に芳香族アルデヒドに比べて、脂肪族アルデヒドの不斉アルキル化反応において高い不斉収率を達成することは困難な研究課題とされている。われわれは、*N,N*-ジアルキルノルエフェドリン類が、芳香族アルデヒドのみならず、脂肪族アルデヒドに対しても高いエナンチオ選択性を示す不斉触媒となることを見出した。窒素原子上の置換基の構造により、エナンチオ選択性が異なり、例えばジエチル亜鉛による脂肪族アルデヒドの不斉エチル化反応の場合には、*N,N*-ジブチルノルエフェドリン (**2**, DBNE)が高いエナンチオ選択性(93% *e.e.*)を示す<sup>5a)</sup>。さらに*N,N*-ジアルキルノルエフェドリン類を不斉触媒として用いることにより、ジイソプロピル亜鉛およびジブチル亜鉛による高選択的な不斉アルキル化反応も可能である<sup>6)</sup>。また、ピロリジン環をもつ1-フェニル-2-ピロリジニル-1-プロパノール **3** (脂肪族アルデヒドの不斉エチル化反応での不斉収率は>95% *e.e.*)、および*N,N*-ジアリルノルエフェドリン **4** も有効な不斉触媒である(式2)<sup>b)</sup>。



## 3) 官能基をもつアルデヒドへのジエチル亜鉛のエナンチオ選択的付加反応

前述したキラルなアミノアルコール **1** **2** を用いると、官能基をもつ種々のアルデヒドの不斉アルキル化反応が可能である(スキーム1)。例えば、アルキニルアルデヒドを基質として用いると、キラルなプロパルギルアルコール **5** が得られ<sup>7a)</sup>、また重水素化アルデヒド、含フッ素アルデヒドを用いれば光学活性重水素置換アルコール **6**<sup>7b)</sup>、含フッ素アルコール **7**<sup>7c)</sup> がそれぞれ高い不斉

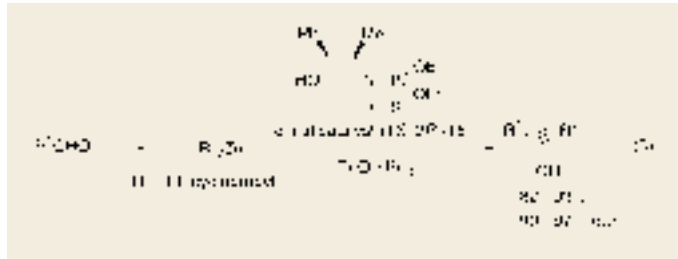
収率で得られる。ケトアルデヒドを用いた場合には、アルデヒドのみにジアルキル亜鉛が官能基かつエナンチオ選択的に付加し、キラルなヒドロキシケトン**8**が得られる<sup>7d)</sup>。また、エノンへの不斉1,2-付加反応では、アリルアルコール**9**が高い不斉収率で得られる<sup>4b,7e)</sup>。さらにキラルなヒドロキシアルデヒド**10**<sup>7f)</sup>や含ヘテロ環アルコール**11**<sup>7g)</sup>も不斉合成できる。また、ジアルデヒドへの付加反応の場合には、高エナンチオ選択的かつ高ジアステロ選択的に反応が進行し、高い光学純度のジオール**12**が得られる<sup>7h)</sup>。さらに、ホルミルエステルへの付加反応を行って得られるヒドロキシエステルからは、キラルなラクトン**13**<sup>7i)</sup>に、また2-プロモベンズアルデヒドへの付加体からはセロリの成分であるキラルなフタリド**14**にそれぞれ誘導できる<sup>7j)</sup>。



なお、われわれが開発したアミノアルコール(1*R*,2*S*)-**3**は、最近、HIV逆転写酵素阻害剤(エファビレンツ、DMP266、メルク社)不斉合成の鍵段階の反応、すなわちケトンの不斉アルキニル化反応における不斉配位子として利用されている<sup>8)</sup>。

#### 4) チオホスホロアミデートを用いる不斉アルキル反応

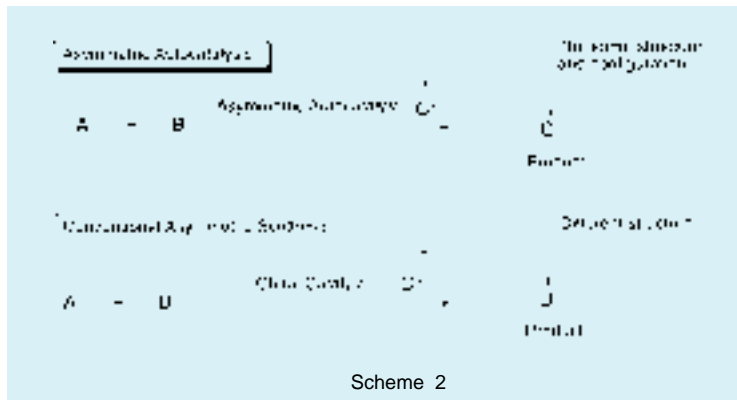
キラルなチオホスホロアミデート類を不斉反応に用いた例は、ほとんど知られていない。われわれは、チオホスホロアミデート(**15**, PHONE)を不斉触媒として用い、テトライソプロポキシチタン存在下で、アルデヒドの不斉アルキル化反応を行った<sup>9)</sup>。その結果、反応は低温(-45°C)で進行し、高い不斉収率で光学活性第二級アルコールが得られた。本不斉触媒は、ジシクロプロピル亜鉛によるアルデヒドの不斉シクロプロピル化反応にも有効で、対応する光学活性シクロプロピルアルコールを最高97% *e.e.*で与えた(式3)<sup>10)</sup>。



### 3. 不斉自己触媒反応

先に述べたアミノアルコール1, 2を不斉触媒とする不斉アルキル化反応の基質一般性の検討の一環として、ピリジン-3-カルバルデヒドを用いて反応を行ったところ、他のアルデヒドと比べ反応速度が大きいことを観察した(反応時間約3時間、ベンズアルデヒドは約20時間)<sup>1)</sup>。これは、本反応においては、反応中に生成した化合物が不斉自己触媒として機能している可能性を示唆するものである。

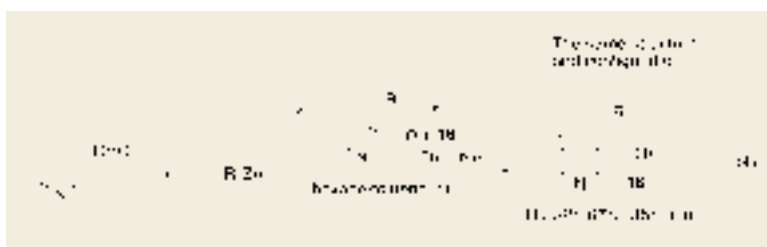
従来の不斉触媒反応では、不斉触媒Cと生成物Dは、一般に構造の全く異なる物質である。これに対し、不斉自己触媒反応では、不斉触媒Cと生成物Cとが同じ構造かつ同じ絶対配置をもつ(スキーム2)。



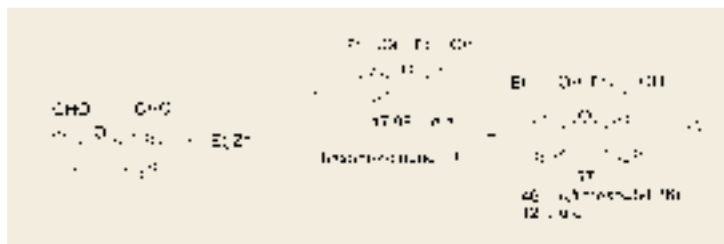
- 不斉自己触媒反応の持つ利点として、例えば以下の三つが挙げられる。
- (1) 高い反応効率 不斉自己触媒反応においては、反応の進行につれて系中の不斉触媒が増加するので、反応効率が非常に高く、速やかに反応が終了することを意味する。
  - (2) 反応処理の容易さ 生成物と不斉触媒が同一構造であるため、従来法では必要な生成物と触媒との分離過程が不要である。
  - (3) 連続反応が可能 生成物が不斉触媒となるため、得られた生成物をつぎの不斉自己触媒反応の触媒として繰り返し用いることが可能である。従って痕跡量の不斉自己触媒があれば、大量のキラル化合物が合成可能である。

以上のように、不斉自己触媒反応は、従来法にはない長所をもつ「省エネルギー型の次世代の

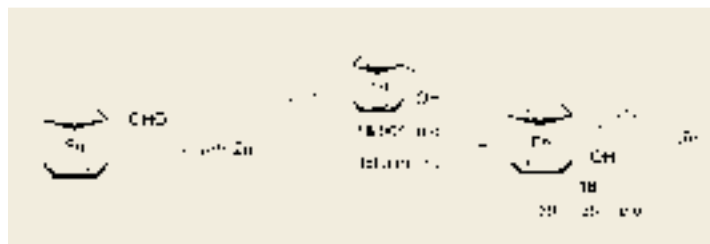
不斉合成反応」と言える。不斉自己触媒反応の意義については、Wynbergが述べている<sup>12)</sup>ものの、実験的報告例は全く知られていなかった。われわれは、触媒量のキラルな 3-ピリジルアルコールが3-ピリジナルカルバルデヒドの不斉アルキル化反応の不斉自己触媒となり、触媒と同じ構造かつ同じ絶対配置の3-ピリジルアルカノールを与える不斉自己触媒反応を1990年に最初に報告した<sup>13)</sup>。すなわち、86% *e.e.*の(*S*)-2-メチル-1-(3-ピリジル)-1-プロパノール**16**を不斉自己触媒として用い、ジイソプロピル亜鉛による3-ピリジナルカルバルデヒドの不斉イソプロピル化反応を行うと、新たに同一絶対配置である*S*体の3-ピリジルアルカノールが収率67%、不斉収率35% *e.e.*で生成する(式4)。



つぎにキラルなジオールを合成し、これを不斉自己触媒として用いて反応を検討した<sup>14)</sup>。その結果、ジフェニルエーテル骨格を持つキラルなジオール**17**(98% *e.e.*)が、対応するジアルデヒドのジエチル亜鉛による不斉ジエチル化反応において、不斉自己触媒となり、不斉収率12% *e.e.*でジオール**17**が生成することを見出した(式5)。



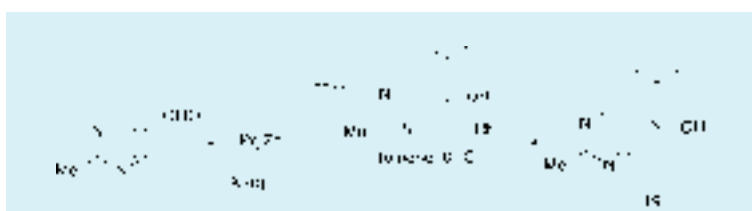
さらに、キラルなフェロセニルアルカノール**18**(96% *e.e.*)も不斉自己触媒として作用し、フェロセンカルバルデヒドとジイソプロピル亜鉛との反応において収率69%、不斉収率35% *e.e.*でアルカノール**18**を与えることを明らかにした(式6)<sup>5)</sup>。



#### 1) 高エナンチオ選択的な不斉自己触媒反応

以上のように、われわれは最初の不斉自己触媒反応<sup>13)</sup>を報告して以来、引き続き不斉自己触媒反応の開発を行ってきた。しかしながら、得られる生成物の光学純度が、用いた触媒の光学純度

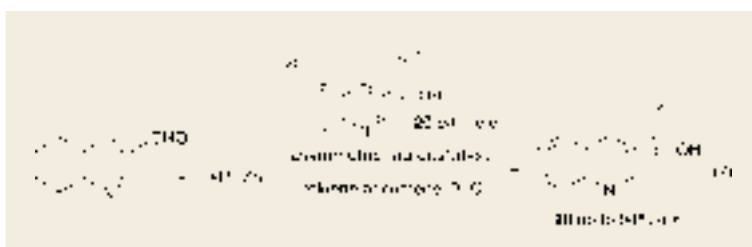
よりも低いことが問題点として残った。そこで高エナンチオ選択的な不斉自己触媒の創製を目指し、分子の対称性、アルデヒドの反応性を考慮してさらに検討を行った。その結果、2 個の窒素原子を有する 5-ピリミジルアルカノールが、きわめて優れた不斉自己触媒となることを見出した。反応条件を精査した結果、キラルな5-ピリミジルアルカノールを不斉自己触媒として用いる5-ピリミジンカルバルデヒドのジソプロピル亜鉛によるエナンチオ選択的な不斉イソプロピル化反応において、きわめて高エナンチオ選択的(90% *e.e.*以上)に同一構造かつ同一絶対配置をもつキラルな5-ピリミジルアルカノールが得られることを明らかにした(表 1)<sup>6)</sup>。(S)-5-ピリミジルアルカノール**19**(94.8% *e.e.*)を不斉自己触媒として用いた場合、新たに生成する(S)-5-ピリミジルアルカノール**19**の光学純度は95.7% *e.e.*であり、これは光学純度を損なうことなくキラル化合物が自己増殖したことを意味する(Entry 1)。さらに光学的にほぼ純粋なピリミジルアルカノール**19**を用いると、新たに生成する**19**の光学純度は98.2% *e.e.*に達した(Entry 3)。



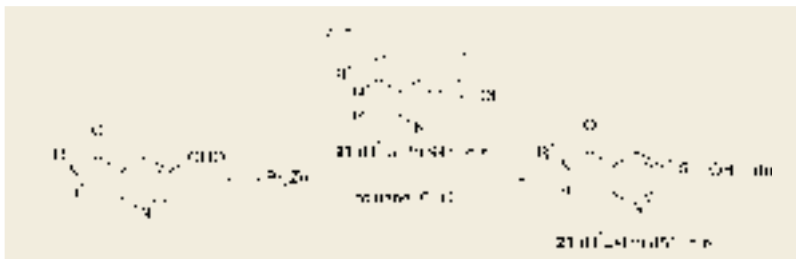
**Table 1. Asymmetric Isopropylation of 5-Pyrimidinyl Alcohols (18)**

Entry	Catalyst		Product	
	Yield (%)	<i>e.e.</i> (%)	Yield (%)	<i>e.e.</i> (%)
1	46	95.7	46	95.7
2	47	94.8	47	94.8
3	30	98.2	30	98.2
4	48	96.7	48	96.7

また、窒素原子を一つしか持たない3-キノリルアルカノールでも高選択的な不斉自己触媒反応系を構築できた<sup>17)</sup>。すなわち3-キノリルアルカノール**20**(94% *e.e.*)を不斉自己触媒として用い、3-キノリンカルバルデヒドの不斉イソプロピル化反応を試みたところ、きわめて高い光学純度(94% *e.e.*)でキノリルアルカノール**20**が生成した(式 7)。



一方、5位にカルバモイル基を導入した3-ピリジルアルカノールを不斉自己触媒に用いると、5位に置換基をもたない基質(式 4, **16**)に比べて不斉収率が大きく向上することを見出した<sup>18)</sup>。不斉収率は、カルバモイル基の窒素原子上のアルキル基の種類に依存し、例えば、R<sup>1</sup>がイソプロピル基である3-ピリジルアルカノール**21**を不斉自己触媒に用いた場合、生成物の不斉収率は86% *e.e.*に達した(式 8)。



## 2) 光学純度の向上を伴う不斉自己触媒反応

用いる不斉触媒の光学純度よりも生成物の光学純度が大きい非線形現象が、Kaganらにより不斉酸化反応で初めて報告されて以来<sup>19a)</sup>、小国<sup>19b)</sup>、野依ら<sup>19c)</sup>によるアルデヒドの不斉アルキル化反応などいくつかの反応が研究されている<sup>19d)</sup>。しかし、いずれの反応も不斉触媒と生成物の構造が全く異なる非自己触媒反応である。したがって、例えば10% *e.e.*の触媒から50% *e.e.*の生成物が得られても、それ以上生成物の光学純度を向上させることはできない。

一方、われわれが見出したピリミジルアルカノールは、不斉自己触媒である。そこで自己触媒反応であることを最大限に活かし、連続的な不斉自己触媒反応を試みた。まず、わずか2% *e.e.*の(*S*)-ピリミジルアルカノール**22**を用いて不斉自己触媒反応を行ったところ、得られたピリミジルアルカノール**22**(生成物と用いた不斉自己触媒を合わせたもの)の光学純度は、10% *e.e.*に向上した。さらに、ここで得られた10% *e.e.*の化合物をつぎの反応の不斉自己触媒として用いたところ、光学純度はさらに向上し、57% *e.e.*のピリミジルアルカノール**22**が得られた。得られたアルコールを順次つぎの不斉自己触媒反応に用いる操作で、光学純度は81% *e.e.*さらに88% *e.e.*へと向上した(表2)<sup>20)</sup>。

これは、最初にわずかに過剰に存在した*S*体のアルコールが連続4回の反応中に238倍に自己増殖したのに対し、*R*体アルコールはわずか16倍にしか自己増殖せず、光学純度が2% *e.e.*から88% *e.e.*に向上したものである(図1)。

Table 2. Asymmetric autocatalysis of (S)-22 with amplification of *e.e.*

Entry	Starting <i>e.e.</i> (%)	Product <i>e.e.</i> (%)
1	2	10
2	10	57
3	57	81
4	81	88

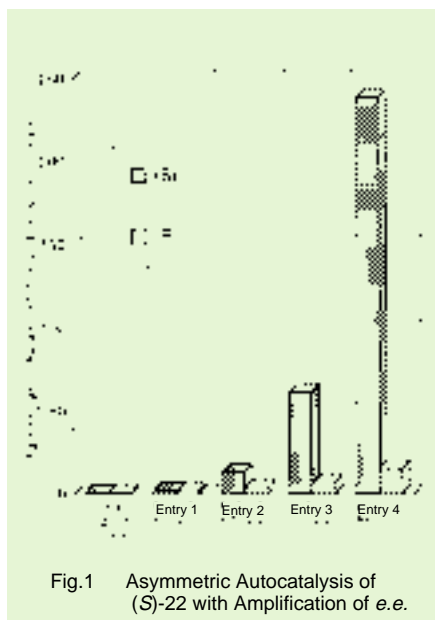
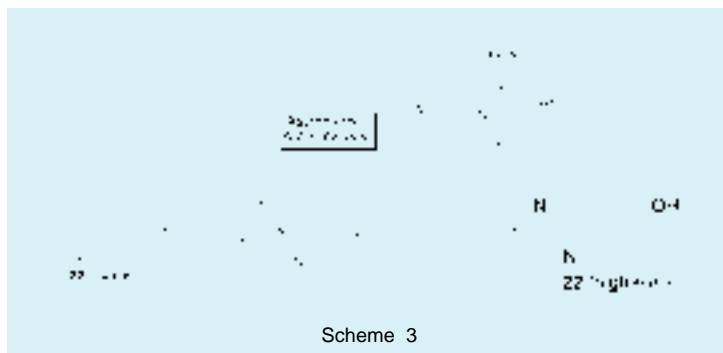


Fig.1 Asymmetric Autocatalysis of (*S*)-22 with Amplification of *e.e.*

反応系中では、ピリミジルアルカノール**22**の亜鉛アルコキシドが真の不斉自己触媒となり、これにアルデヒドおよびジイソプロピル亜鉛が加えられることで、光学純度を向上させながら不斉自己触媒反応が進行し、反応後に酸で処理することにより、高い光学純度のピリミジルアルカノール**22**が得られるものと考えられる(スキーム3)。



上記の連続的不斉自己触媒反応は、1回の反応ごとに酸で処理してピリミジルアルカノールを単離した後、それをつぎの反応に用いた。そこで、1回の反応ごとに反応を停止せず、一容器内にジイソプロピル亜鉛とアルデヒドを順次加えることを検討したところ、ピリミジルアルカノールの光学純度が飛躍的に向上する実用的な反応を見出した<sup>21)</sup>。例えば、わずか0.2% *e.e.*の触媒を用いても、反応スケールを上げながら3回ずつジアルキル亜鉛とアルデヒドを加えるだけで、*S*体からは*S*体が、*R*体からは*R*体のアルコールがそれぞれ約90% *e.e.*で得られる(表3)。

Entry	Asym. reduction 19		Catalyzed alcohol 19	
	Amount (mg)	<i>e.e.</i> (%)	Amount (mg)	<i>e.e.</i> (%)
1	57	0.2 (S)	100.5	10
2	22	0.18 (S)	267.4	104

Main chiral Additive is: Catalyst: n-Bu<sub>2</sub>Zn, 1.0 equiv. 1.0%

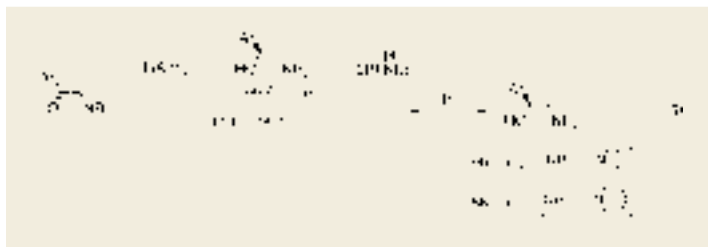
### 3) 自己完結型不斉還元反応

以上のように、ジアルキル亜鉛を用いるいくつかのアルデヒドへの不斉アルキル化反応において、不斉自己触媒反応を見出すことができた。一方、不斉源と生成物が同一の構造および絶対配置という「自己完結型反応」という概念は、不斉自己触媒反応ではない反応にも適用できる。

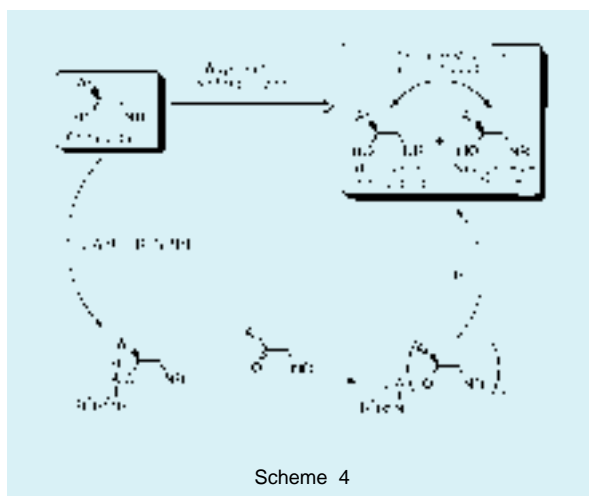
そこで、キラルなアミノアルコールを不斉配位子としてアミノケトンのヒドリド還元を行えば、不斉配位子と同一構造および同一絶対配置をもつアミノアルコールが得られると考え、研究を行った。実際に、β-アミノアルコールを不斉配位子とし、アミンをアキラル配位子とする水素化アルミニウムリチウムによるα-アミノケトンの不斉還元反応を行ったところ、不斉配位子と同一構造および絶対配置のアミノアルコールが得られた<sup>22)</sup>。したがって、本反応は、自己完結型



不斉還元反応と言える。特に窒素原子上に環状の置換基を有するアミノアルコールを用いるとエナンチオ選択性が高く、不斉収率は90% *e.e.*に達した(式9)。



また、これらのアミノアルコールは、再結晶により光学的に純粋にできることから、自己完結型不斉還元反応と組み合わせることにより、キラルなアミノアルコールがほぼ完全に自己複製したことになる(スキーム4)。キラルなアミノアルコールには、前述の1,2をはじめとする高エナンチオ選択的な不斉触媒となる化合物が多く、また有用な薬理活性、生理活性をもつ化合物が知られている。したがって、キラルなアミノアルコールの自己完結型不斉還元反応の合成的価値は大きいと言えよう。



#### 4. おわりに

DPMPM **1**、DBNE **2**をはじめとするキラルなアミノアルコールが、アルデヒドの不斉アルキル化反応の不斉触媒となり、光学活性第二級アルコールを高い不斉収率で与える。また、キラルなピリミジルアルカノール、キノリルアルカノールおよびピリジルアルカノールが、不斉自己触媒となり、不斉自己増殖する機能をもつ物質であることを見出した。なお、光学純度の向上を伴う不斉自己触媒反応の展開のひとつとして、ピリミジルアルカノールが、他のキラル分子の極微小な不斉を認識する機能をもつことを最近報告した<sup>23)</sup>。

今後、興味深い機能をもつ物質がさらに創られることを期待したい。

以上の研究は、多くの熱心な学生諸君(名前は引用文献に記載)の貢献によるところが大きく、心から感謝する。また、文部省科学研究費補助金、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)、東京理科大学特別研究推進および奨励研究費、ダイセル研究企画賞、ノバルティス科学振興財団、倉田奨励金からの補助を受けたので併せて感謝する。

#### 引用文献

1. a) K. Soai, S. Niwa, *Chem. Rev.*, **92**, 833 (1992)  
b) R. Noyori, M. Kitamura, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 49 (1991)  
c) K. Soai, T. Hayase, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi (J. Synth. Org. Chem. Jpn.)*, **53**, 138 (1995)  
d) アミノアルコールは、ジエチル亜鉛によるベンズアルデヒドのエチル化反応を促進する  
T. Mukaiyama, K. Soai, T. Sato, H. Shimizu, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1455 (1979)
2. K. Soai, T. Shibata, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi (J. Synth. Org. Chem. Jpn.)*, **55**, 994 (1997)
3. a) K. Soai, A. Ookawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 412  
b) A. Ookawa, K. Soai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1987**, 1465
4. a) K. Soai, A. Ookawa, K. Ogawa, T. Kaba, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 467  
b) K. Soai, A. Ookawa, T. Kaba, K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7111 (1987)
5. a) K. Soai, S. Yokoyama, K. Ebihara, T. Hayasaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1690  
b) K. Soai, S. Yokoyama, T. Hayasaka, *J. Org. Chem.*, **56**, 4264 (1991)
6. K. Soai, T. Hayase, K. Takai, T. Sugiyama, *J. Org. Chem.*, **59**, 7908 (1994)
7. a) S. Niwa, K. Soai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1990**, 937  
K. Soai, S. Niwa, *Chem. Lett.*, **1989**, 481  
b) K. Soai, Y. Hirose, S. Sakata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1734 (1992)  
c) K. Soai, Y. Hirose, S. Niwa, *J. Fluorine Chem.*, **59**, 5 (1992)  
T. Hayase, T. Sugiyama, M. Suzuki, T. Shibata, K. Soai, *J. Fluorine Chem.*, **84**, 1 (1997)  
d) K. Soai, M. Watanabe, M. Koyano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 2124 (1989)  
K. Soai, M. Watanabe, M. Koyano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 534  
M. Watanabe, K. Soai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1994**, 3125  
e) K. Soai, Y. Kawase, A. Oshio, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1991**, 1613  
f) K. Soai, H. Hori, M. Kawahara, *Tetrahedron : Asymmetry*, **1**, 769 (1990)  
g) K. Soai, Y. Kawase, S. Niwa, *Heterocycles*, **29**, 2219 (1989)  
h) K. Soai, H. Hori, M. Kawahara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 106  
i) K. Soai, S. Yokoyama, T. Hayasaka, *Chem. Lett.*, **1988**, 843  
j) K. Soai, H. Hori, M. Kawahara, *Tetrahedron : Asymmetry*, **2**, 253 (1991)
8. A. S. Thompson, E. G. Corley, M. F. Huntington, E. J. J. Grabowski, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 8937 (1995)  
A. S. Thompson, E. G. Corley, M. F. Huntington, E. J. J. Grabowski, J. F. Remenar, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2028 (1998)
9. K. Soai, Y. Hirose, Y. Ohno, *Tetrahedron : Asymmetry*, **4**, 1473 (1993)  
K. Soai, Y. Ohno, Y. Inoue, T. Tsuruoka, Y. Hirose, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **114**, 145 (1995)
10. T. Shibata, H. Tabira, K. Soai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 177
11. K. Soai, S. Hori, S. Niwa, *Heterocycles*, **29**, 2965 (1989)
12. H. Wynberg, *J. Macromol. Sci. Chem., Sect. A*, **26**, 1033 (1989)
13. K. Soai, S. Niwa, H. Hori, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 982
14. K. Soai, T. Hayase, C. Shimada, K. Isobe, *Tetrahedron : Asymmetry*, **5**, 789 (1994)
15. K. Soai, T. Hayase, K. Takai, *Tetrahedron : Asymmetry*, **6**, 637 (1995)
16. T. Shibata, H. Morioka, T. Hayase, K. Choji, K. Soai, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 471 (1996)
17. T. Shibata, K. Choji, H. Morioka, T. Hayase, K. Soai, *Chem. Commun.*, **1996**, 751
18. T. Shibata, H. Morioka, S. Tanji, T. Hayase, Y. Kodaka, K. Soai, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 8783 (1996)
19. a) C. Puchot, O. Samuel, E. Duñach, S. Zhao, C. Agami, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2353 (1986)  
b) N. Oguni, Y. Matsuda, T. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7877 (1988)  
c) M. Kitamura, S. Okada, S. Suga, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4028 (1989)  
d) C. Girard, H. B. Kagan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 2922 (1998)
20. K. Soai, T. Shibata, H. Morioka, K. Choji, *Nature (London)*, **378**, 767 (1995)
21. T. Shibata, T. Hayase, J. Yamamoto, K. Soai, *Tetrahedron : Asymmetry*, **8**, 1717 (1997)
22. T. Shibata, T. Takahashi, T. Konishi, K. Soai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2458 (1997)
23. T. Shibata, J. Yamamoto, N. Matsumoto, S. Yonekubo, S. Osanai, K. Soai, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12157 (1998)