

# 不斉転写に基づく天然物合成

Natural Product Synthesis via Chirality Transfer

鈴木 啓介 Keisuke Suzuki (Honorary Professor, Institute Professor)

東京工業大学 荣誉教授 基礎研究機構 特命教授  
Organization for Fundamental Research, Tokyo Institute of Technology

キーワード ... 不斉合成、天然物合成、不斉転写

## 01 はじめに

“不斉反応を鍵とする天然物合成”という題で寄稿依頼を頂いた。有り難くお受けしたが、定年直後ということから極めて私的な回想になることをご容赦頂きたい。

早速ながら、図1は1976年の Hofmann-La Rocheによるビタミン E 側鎖の合成である<sup>1)</sup>。孤立不斉中心の制御のため、プロパルギルアルコールを光学分割し、各鏡像体の三重結合を(R)体はZ、(S)体はEのアルケンに導いておく。この“細工”の後にClaisen 転位させると、アラ不思議?同じ生成物となる。タネあかしは、いす形遷移状態にある。出発物質を光学分割で得るなど苦しいところがあり、実用性はさておくとして、大変考え方が面白い。

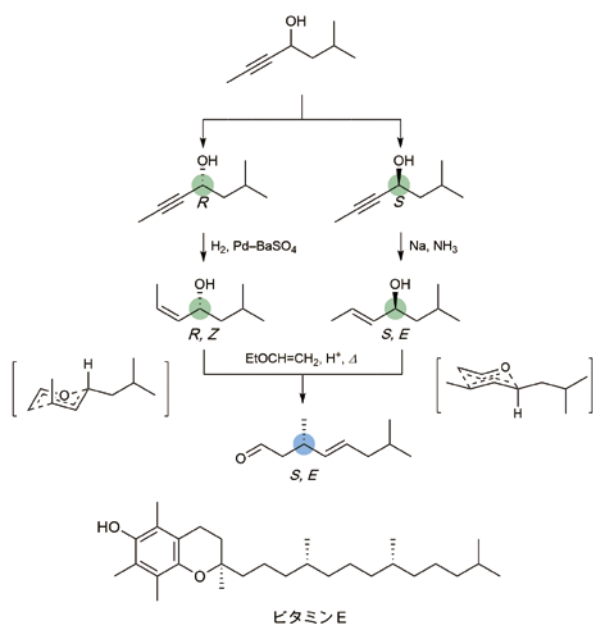


図1 不斉転写によるビタミンE側鎖の合成

このように既存の不斉中心が破壊され、同時に不斉中心が新たに生まれるような不斉合成を、かつてMislow は自壊型不斉合成 (self-immolative asymmetric synthesis)、Pracejus は不斉転写 (asymmetric transfer) と名づけた<sup>2a)</sup>。不斉情報が伝達されるという意味で**不斉転写**とも呼べる過程であるが、もし、(1)光学活性な出発物質が入手容易、(2)転写が完璧(特異的)、(3)他では生成物が得難い、という三条件がそろえば、光学活性化化合物の合成法として面白い可能性を提供する。

本稿では、私達の天然物合成研究における不斉転写の例を紹介したい。不斉転写に伴う立体化学の変化を表示するため、図2に凡例を示した。すなわち、反応基質の不斉点に黄緑色、ここから**不斉転写**でできる新たな不斉点を空色で示す。図1で確認してほしい。さらに、この不斉点の影響を利用した**不斉誘起**によって増やした不斉点を橙色で示すことにする。

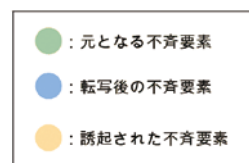
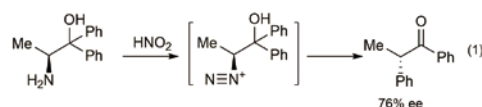


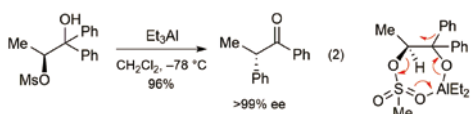
図2 凡例

## 02 不斉ピナコール転位反応

1983年、慶應大学の理工学部化学科、故土橋源一先生の助手に採用され、“ピナコール転位で不斉合成”というテーマを頂いたが、当時の教科書(モリソンボイド、第3版)には“ラセミ化を伴う”とあったので逡巡した。典拠は1950年、あのCurtin氏の実験である(式1)<sup>3)</sup>。



しかし、検討の末、式2の反応を見出した<sup>4a)</sup>。すなわち、図のように、両性的なLewis酸である有機アルミニウム化合物が仲立ちとなり、円滑に立体特異的な1,2転位反応が進行したのである。こうして実現される炭素骨格の変化や不斉転写の新鮮さに、すっかりヤミツキになった<sup>5)</sup>。



## 2.1 様々な転位基

図3には様々な基の転位能の優劣をまとめた。 $\pi$ 電子を持つ芳香族基やアルケニル基はよい転位基、アルキル基やヒドリドなどは転位しにくい。転位の遷移状態の高低を考えてみると面白い。

興味深いことにバナナ結合を持つシクロプロピル基は転位しやすい。また、アルキニル基は $\pi$ 電子を持つものの転位しにくい、ひと工夫すると、よい転位基に変身した(後述)。

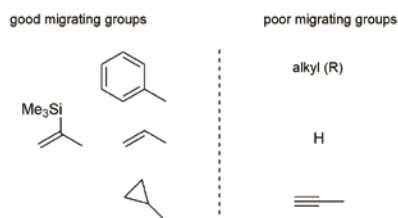
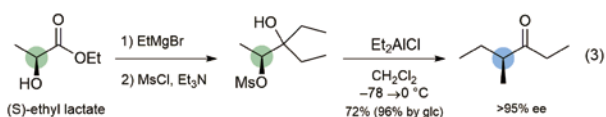


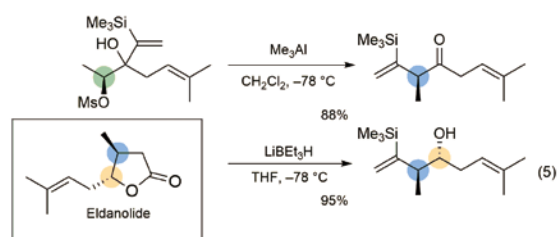
図3 様々な置換基の転位能

## 2.2 天然物合成への展開

さて、天然物合成である。(S)-乳酸エチルにGrignard反応で二つエチル基を導入した後、メタンスルホニル(メシル)化を行うと反応基質が得られる。エチル基は上述のように転位しにくい、強めのLewis酸Et<sub>2</sub>AlClを用いると立体特異的に1,2-転位が起き、蟻の警報フェロモンが得られた(式3)<sup>4b)</sup>。なお、CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl (MsCl)とEt<sub>3</sub>Nによるメシル化はスルフェン経路であり、かなり立体障害のあるアルコールであっても、低温で、ほとんど瞬時に進行することができる(式4)。ただし、活性種の寿命は短い。



さらに、 $\alpha$ 位に TMS 基を持つアルケニル基がすばらしく転位しやすいことが分った<sup>4c)</sup>。これはケイ素の $\beta$ 効果がカチオン性を帯びる遷移状態の安定化に寄与するためである。また、ケトンの還元において完璧な Cram 選択性という余禄も得られた<sup>4d)</sup>。式5は、これらの知見を活用して行ったエルダノリド(フェロモン)の不斉合成の鍵段階である<sup>4e)</sup>。



この方法をマクロリド抗生物質の合成に活用した(図4)<sup>4f)</sup>。プロトマイシノリドIVのラクトン環を開き、逆合成していくと、二つの部分に類似の構造が出現した。C11-C17部分の合成には上の方法がそのまま通用したが、C1-C8部分では4,5-*syn*の立体化学を作るため、ケトンではなくアルデヒドが必要であった。そのためメシルオキシケトンにDIBAL還元し、そこから1,2-転位に結びつける方法(還元的ピナコール転位)を開発した。生成物はアルコールであるが、酸化してアルデヒドとし、さらに檜山反応を用いると、目的の4,5-*syn*, 5,6-*anti*体が得られた。

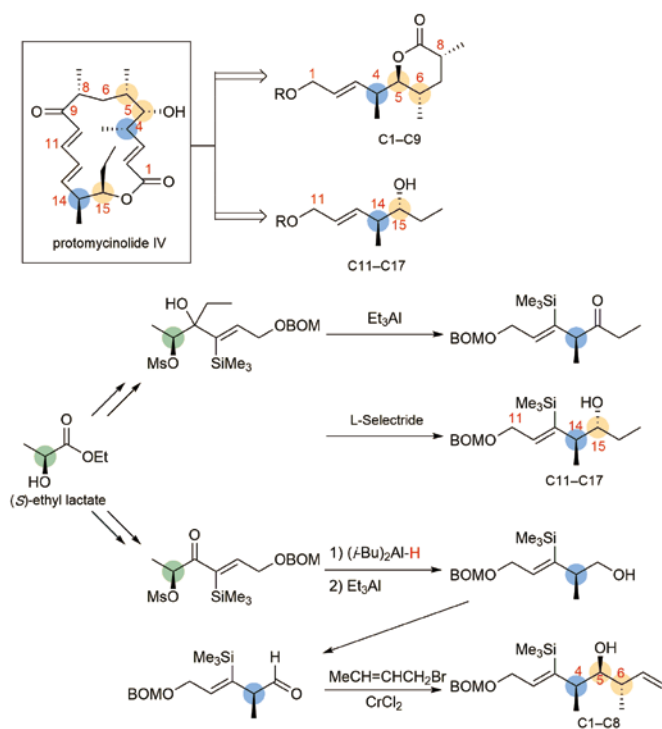


図4 プロトマイシノリドIVの合成

さらに、このマクロリド合成に関連して転位によるアルドール合成法を開発した(図5)<sup>6a)</sup>。これは目武雄先生の**類比思考**<sup>2b)</sup>による発想で、上述のLewis酸によるメシルオキシ基の脱離をエポキシドの開環に見立てたものである。折しも山本尚先生、丸岡啓二先生(名大工)のグループでも同様な研究が行われており、共著としたのも懐かしい思い出となった。以下、この反応を用いた天然物合成を紹介する。

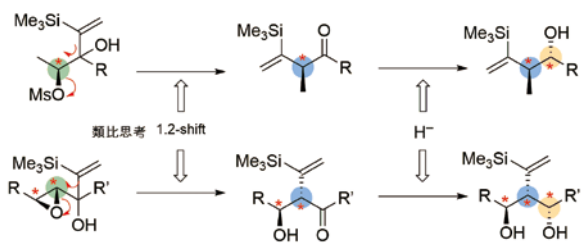


図5 エポキシアルコール→アルドール転位

図6はマイシドリVの合成の鍵段階である。BF<sub>3</sub>・OEt<sub>2</sub>を用いた1,2-転位の後、還元すると、立体配置の定まった合成中間体が得られた<sup>7a)</sup>。

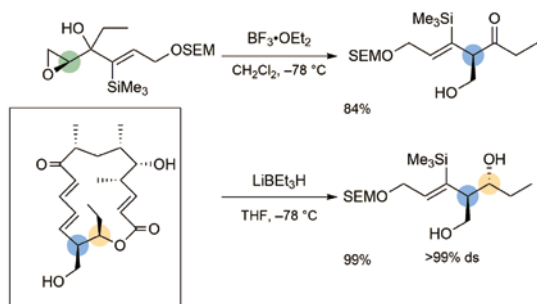


図6 マイシドリVの合成

この反応を応用して抗菌性天然物アベナシオリド、イソアベナシオリドを合成した(図7)<sup>7b)</sup>。これらは互いにエピマーであるが、2-ビニル-1,3-ジオール構造(波線枠)に着目し、下記の分岐経路を開発することができた。すなわち、Sharpless反応で合成したエポキシケトンに対してビニル基およびTMSビニル基を導入する。転位反応はシリル基の有無に関わらず問題なく進行するが、その後の還元は対照的であった。これはアルドールが還元される際に、シリル基の有無で立体電子効果と立体効果のバランスが変わるのがミソである。

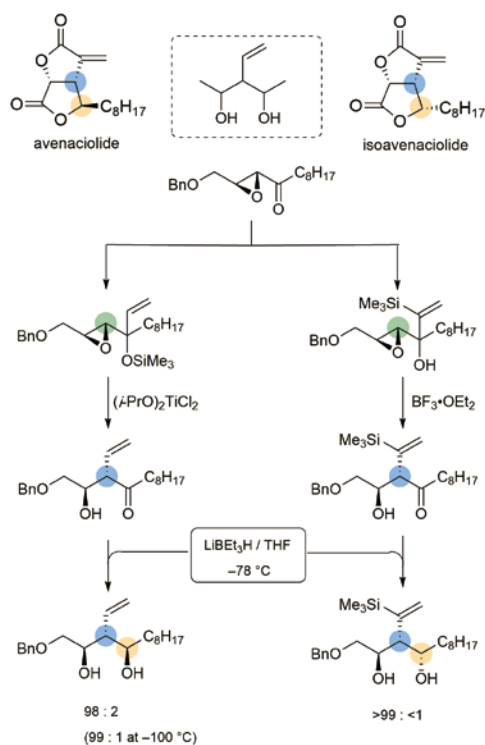


図7 アベナシオリド、イソアベナシオリドの合成

抗腫瘍性天然物フラキノシン類の合成を行った(図8)<sup>8a)</sup>。これらはナフトキノン部とイソプレン部から成る複合構造を有するが、その接合部(赤)の両側は第4級炭素、*o,o'*-二置換芳香環と、極めて立体障害が大きい。我々は、上述の転位反応が $\alpha$ 位二置換のアルドールの合成に有効との知見を得ていた<sup>6b)</sup>、波線で囲んだ1,3-ジオール構造を構築すべく、勇躍モデル実験を試みたが、*o*-メトキシフェニル基までは問題なく転位するが(runs 1, 2)、肝心の2,6-ジメトキシフェニル基は全く転位せず、なんと立体保持でヒドリド(青)が転位した生成物**A**が得られた(run 3)。これは**B**のように立体障害が極端に大きいため、アリール基が隣接基関与はするものの、1,2-移動はできないことを示唆していた。それに代わって起こるヒドリドの転位の立体化学は、隣接基関与で一度、フェニウム**B**を開く時にもう一度と、二度の立体反転で、見かけ上、立体保持となる。

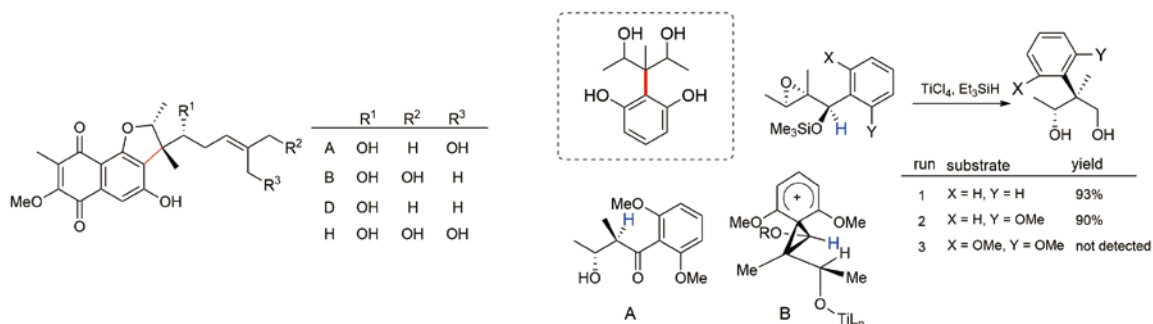


図8 フラキノシンの合成(1)

そこで立体障害を軽減する方針で逆合成すると、アルキニル基の転位に辿りついたが、いかんせんジレンマはその転位能が低いことであった。ここで再び類比思考。(1)シクロプロピル基が転位しやすいこと、(2)アルキンコバルト錯体のメタラシクロプロピル構造、を関連づけた発想から、アルキニル基をコバルト錯化すると、すばらしく転位しやすくなること分った(式6)<sup>8b)</sup>。

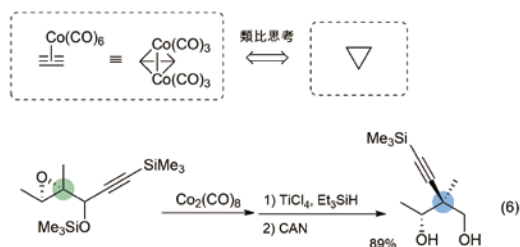


図9はその後の合成を示している。また、側鎖部の不斉中心の制御はアルデヒドに対する硫黄イリドの反応によって行うことができた<sup>8c)</sup>。こうして紆余曲折の末に得られたエポキシドであったが、ケガの功名よろしく、種々側鎖の異なるフラキノシン類縁体(A, B, D, H)の共通合成中間体となった<sup>8d)</sup>。

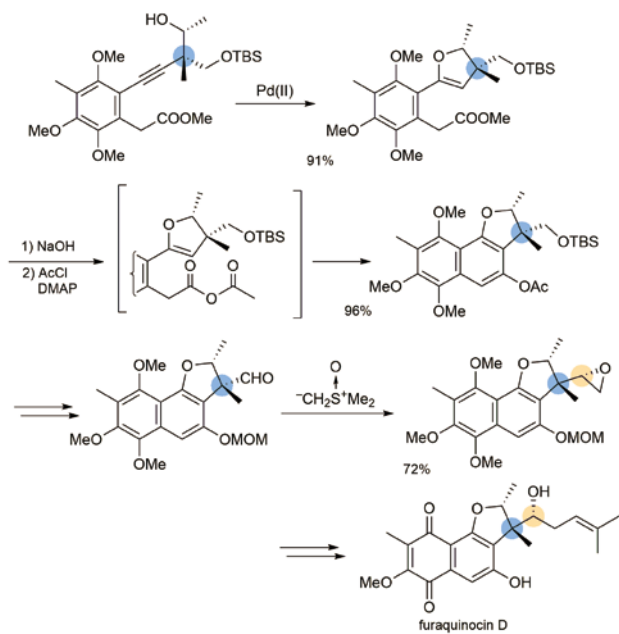


図9 フラキノシンの合成(2)

2000年頃からカテキン系フラボノイドの合成研究を開始したが<sup>9)</sup>、その関連でインフラボイド類にも興味を持った。これらのちがいはアリール基が2位にあるか、3位にあるかであるが、実は生合成的にも1,2-転位(ラジカル経路)を経ている(図10)<sup>10)</sup>。

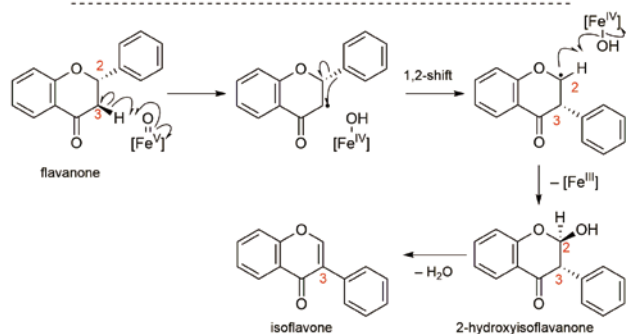
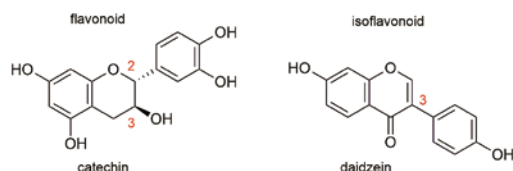
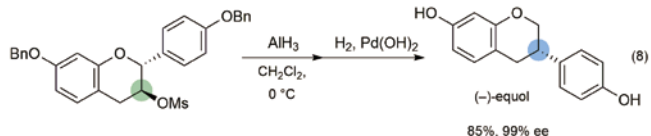
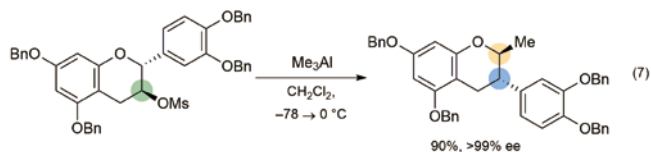


図10 インフラボノイドの生合成

この生合成に想を得て、カテキンから合成したメシラートに  $\text{Me}_3\text{Al}$  を作用させると、円滑に1,2-転位が進行し、アリール基の逆側からメチル基が攻撃した生成物が得られた(式7)。また、同様な反応で  $\text{AlH}_3$  を用いた1,2-転位でエクオールの不斉合成を行うことができた(式8)<sup>11)</sup>。



ロテノン<sup>12)</sup>はインフラボノイド骨格を持つ5環式天然物であるが、東南アジアの伝統的漁法(lazy fishing:植物根を粉砕して水面に撒き、窒息して浮いた魚を一網打尽!)の魚毒本体として1932年、武居三吉、Butenandt(独)、LaForge(米)によって構造決定された歴史を有する<sup>12)</sup>。私達はその合成に興味を持ち、カテキン合成で見出したフッ化アリールの  $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$  反応による酸素環形成法<sup>13)</sup>をもとに逆合成すると、アルドール中間体Aが示唆された(図11)。

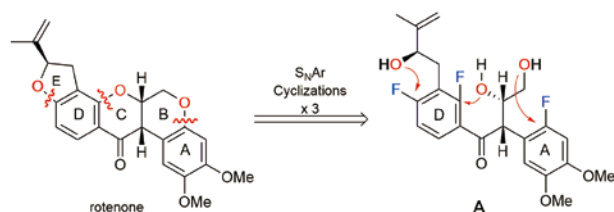


図11  $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$  反応に基づくロテノンの逆合成

これを先述の1,2-転位反応で合成すると考えると、二つの懸念が生じた。すなわち、(1)フッ素の置換した電子不足型アリール基の転位が可能か?(2)A環単位(青)を転位させたいが、同じくアリール基のD環単位(赤)と区別可能か?である。検討の結果、答えはイエス、出発物質の立体化学がキメ手となることが分った<sup>14a, b)</sup>。

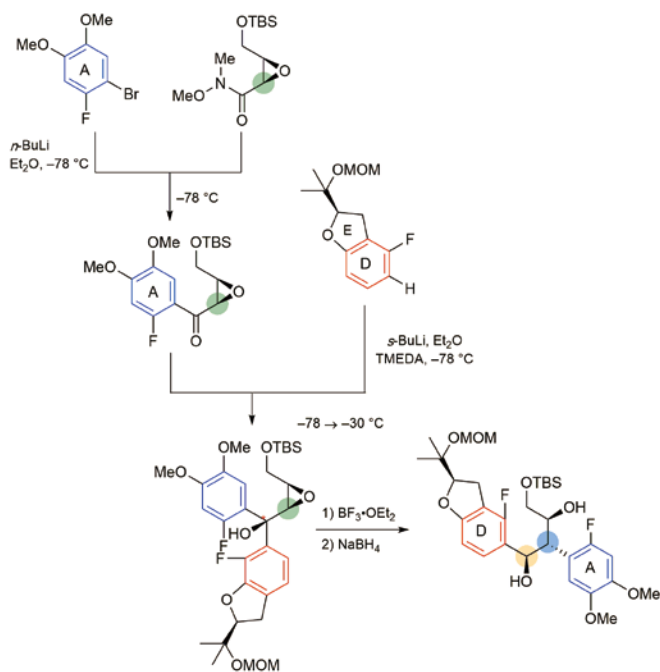


図12 ロテノンの合成

タネあかし(図13)。上述のD環(赤)の求核付加は、*cis*-エポキシドであることも手伝ってAに示す方向から完璧な立体選択性で進行し、第3級アルコールの不斉中心が定まる。その結果、出発物質の立体配座に圧倒的な偏りが生じ、開裂するエポキシドのC-O結合に対してアンチペリプラナーな位置にあるのは、転位してほしいA環とのC-C結合となる、というシカケである。

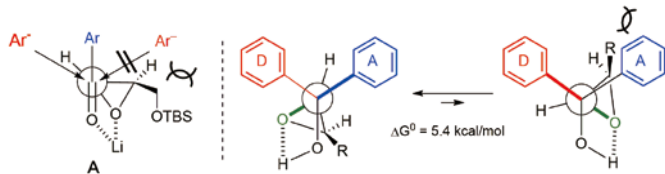


図13 タネあかし

## 03 脱芳香化構造を有するポリケチド化合物の合成

ポリケチド生合成経路は生理活性物質の宝庫である。I型経路からは脂肪酸やマクロリド類、一方、II型経路からはポリケチド鎖が脱水縮合して多環式化合物が産み出される。図14には脱芳香化した部分構造を有する天然物の例を示した。注目すべき構造はジヒドロフェナントレンジオール(赤)、核間炭素置換基(青)、核間1,2-*cis*-ジオール(緑)などであるが、いずれも脱水しやすいことや立体制御の手掛かりが乏しい点でその構築は難しい<sup>15)</sup>。

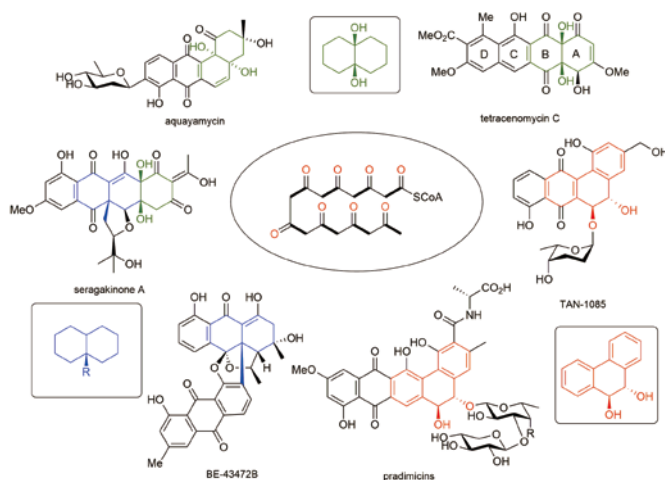


図14 脱芳香化部を持つII型ポリケチド多環式化合物

### 3.1 軸不斉から中心不斉へ

こうした多環構造の構築に関連し、ピナコール環化反応が突破口を開いてくれた。すなわち、軸不斉ビアリールジアルデヒド(M体)を還元的に環化させると、トランス体ジオールのみが生成し、立体化学は*S, S*であった。軸不斉が2つの中心不斉に転写されたのである(図15)<sup>16a)</sup>。

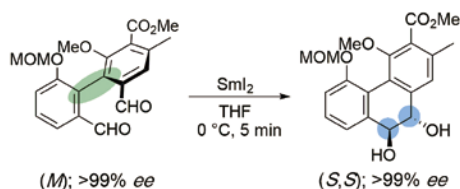


図15 ピナコール環化反応

図16は、アグリコンであるペナノマイシノンの合成の鍵段階を示している。こうして軸不斉→中心不斉の不斉転写は実際の形でもうまく機能し、目的の合成を完成した<sup>16b)</sup>。

しかし、ここから全合成に向けて糖を導入しようとする、ほとんど位置選択性はないことが分った。局所的なC<sub>2</sub>対称性により、5位、6位水酸基に差がないためである。

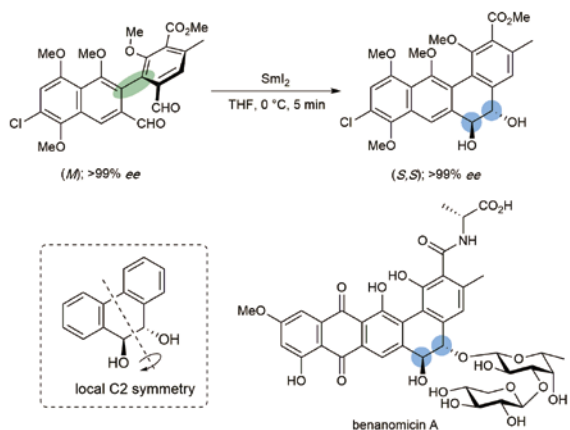


図16 ピナコール環化と擬似C2対称性

検討の結果、“セミピナコール環化反応” (図17)を開発し、問題を解決することができた<sup>16c)</sup>。すなわち、二つのアルデヒドのうち片方をアセタールとした基質に対し、 $\text{SmI}_2$ と $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ を作用させるとモノ保護体が得られた。この際、プロトン源(水もしくはメタノール)の添加が必須であった。この場合も不斉転写は完璧である。こうして得られたジオールの選択的保護体を用い、ベナノマイシン-プラジマイシン類の全合成を行うことができた<sup>16d)</sup>。

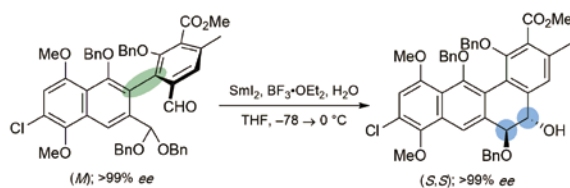


図17 セミピナコール環化

図18は、多環式構造の構築に関連して開発したフェニルナフタレン骨格への[2+2+2]アプローチである<sup>17)</sup>。これは(1)ベンザイン-オレフィン[2+2]付加環化、(2)スチレン単位の導入、(3)連続的なシクロプテン環の開環と $6\pi$ 電子環状閉環反応、から成っている。

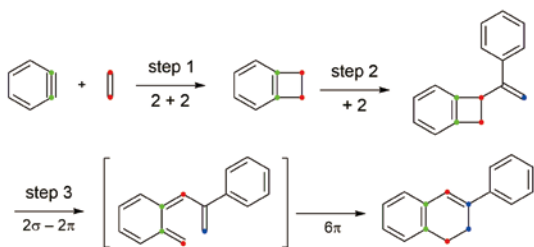


図18 [2+2+2]アプローチ

この骨格構築法とピナコール環化反応を組み合わせると面白いことができる。抗生物質TAN-1085の合成の基質をSwern酸化すると、室温で反応し、一挙にジアルデヒドが得られた(図19a)<sup>18a)</sup>。

これはAのように4員環が開環する際に、三つの置換基の回転選択性が一致してこれを促進したためであり、生成したBは容易に $6\pi$ 閉環反応Cを起こした。

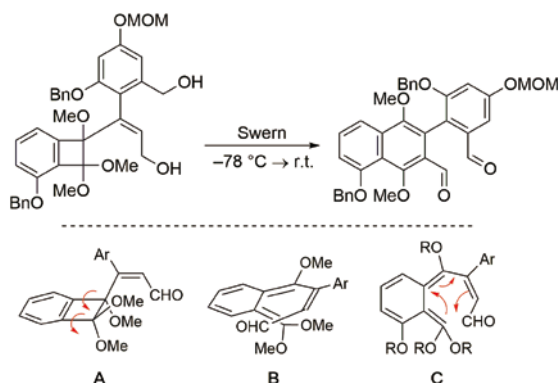


図19a 連続電子環状反応

さらに、ピナコール環化反応を行ってアシル化剤で反応を停止すると、ジオールの位置選択的保護体が得られ、TAN-1085の初の合成が完成した(図19b)。

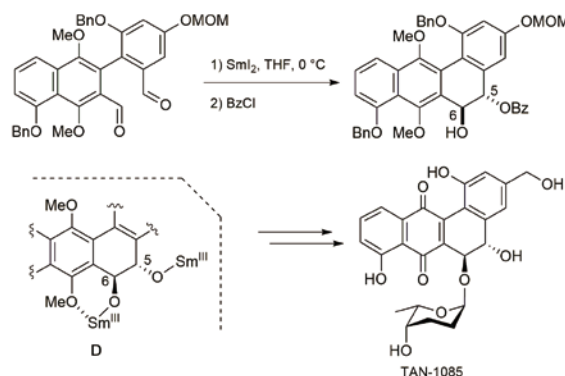


図19b TAN-1085の全合成

さらに、上述A→Bの変換やBのらせん構造にヒントを得て、不斉合成経路を開拓することができた(図20)<sup>18b)</sup>。すなわち、“軸不斉スチレン”に着目し、その不斉情報をビアリールの軸不斉に転写し、さらにジオールの中心不斉へとリレーしていくアプローチである。

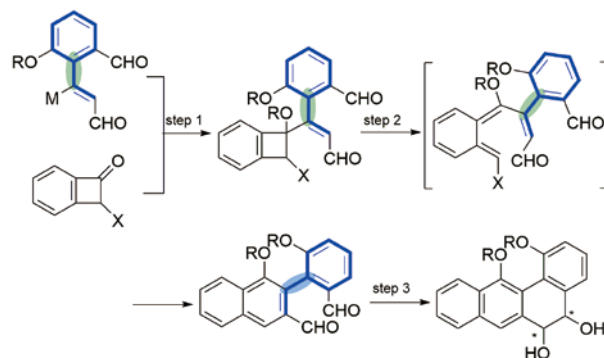


図20 軸不斉スチレンと立体化学リレー

## 3.2 核間置換基の導入:ピナコール転位再訪

ポリケチド類の合成に関連し、また別の手法も開発した(図21)<sup>15)</sup>。出発点はニトリルオキシドを用いたイソキサゾールの合成である。面白いことに、両オルト位が置換したニトリルオキシドは安定である。しかし、反応性は十分で、1,3ジケトンやエノンとの反応により、イソキサゾールを得ることができる。第二段階はケトアルデヒドの不斉ベンゾイン環化反応で、Rovis触媒を用い極めて高い鏡像体過剰率で環状ケトールが得られた<sup>19a, b, c)</sup>。

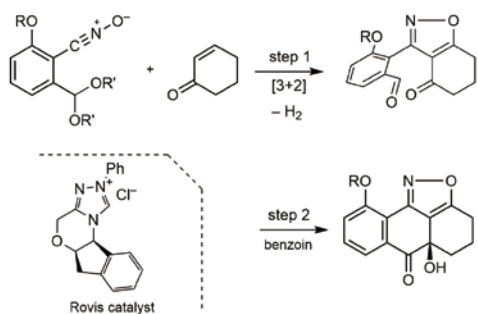
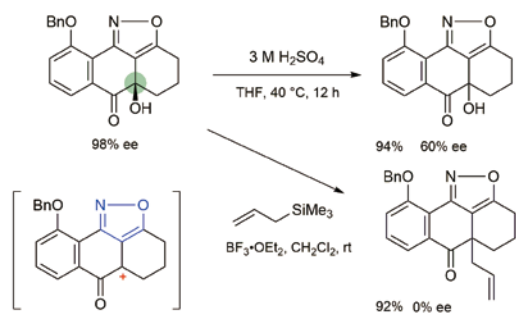


図21 ニトリルオキシド-ベンゾインアプローチ

ところが、このケトールは酸でラセミ化しやすいことが分かった(図22)<sup>19d)</sup>。例えば、アリルシランとの反応で完全にラセミ体の生成物が得られた。したがって、ケトンの $\alpha$ 位にも拘わらず $S_N1$ 反応が起きること、すなわちイソキサゾールの大きなカチオン安定化効果が示唆された。

図22 イソキサゾールの $\alpha$ -カチオン安定化効果

折角、不斉合成したのにラセミ化とはということであるが、このカチオン安定化効果を逆手に取ると面白い可能性が開けた<sup>20)</sup>。ビニル基の例で説明する(図23)。まず、ビニルリチウムを $\alpha$ -ケトールに付加させ、*cis*-ジオールとする。BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>を作用させると、1,2-転位が位置選択的、立体特異的に起き、ビニル基が核間位に移動する。ジオールのどちらが活性化されてもよさそうに思えるが、イソキサゾールのカチオン安定化効果が勝った形である。このイオン化から同面的に1,2-転位が起きることにより、核間位に立体特異的に置換基を導入することができた。面白いことに、先述のピナコール転位とは対照的に、脱離基の根本の立体化学ではなく、転位基の根本の立体化学が生成物に反映されることである。

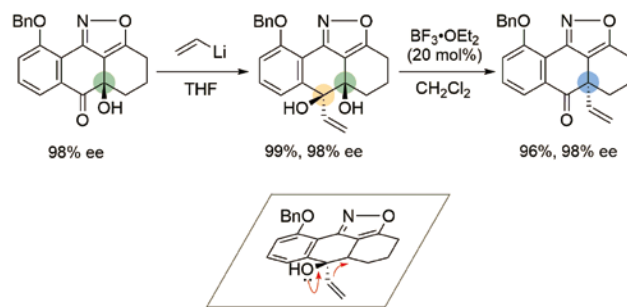


図23 イソキサゾールに制御されたピナコール転位

セラガキノンAは直線形5環性骨格を有する海産天然物である(図24)<sup>21)</sup>。合成的課題は、核間位ヘインブレン単位を導入することである。

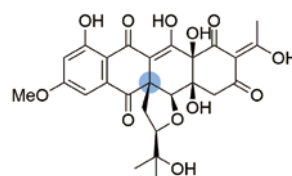


図24 セラガキノンA

図25の上段はそのモデル反応である。すなわち、 $\alpha$ -ケトールにプレニルバリウムを作用させると、*cis*-ジオールが得られ、これにBF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>を作用させると、立体特異的に1,2-転位が起き、収率よく目的物が得られた。

一方、実際の合成では二つの難問に直面した。第一にプレニル基が導入できず、やむなくアリル基を用いたこと、第二にアリル位のアセタールの存在により1,2-転位に酸触媒が使えなかったことである。幸いにもスルフェン(前述)を用いると首尾よく1,2-転位が起き、交差メタセシスによりプレニル基に変換し、虎口を脱した。

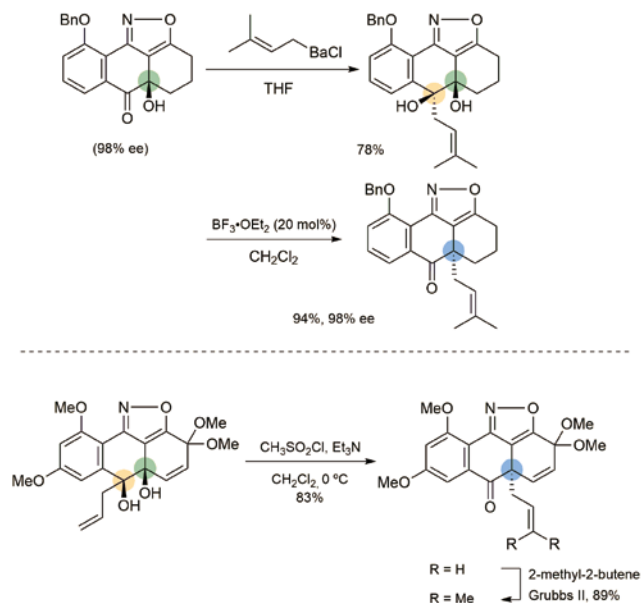


図25 セラガキノンAの合成:核間プレニル化

抗生物質BE-43472Bは複雑に縮環した8環骨格から成り、核間位で二つのアントラキノンが結合した構造を持つ(図26)。この基本骨格をピナコール転位反応を用いて形成することができた。すなわち、ジオールにCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Hを作用させると、ナフチル基の核間位への1,2-転位と同時にMOM基が除去され、転位生成物が定量的に得られる。これを酸と加熱すると、一挙に多環構造を構築することができた<sup>22)</sup>。実は、ここから先はなかなか大変であったが...

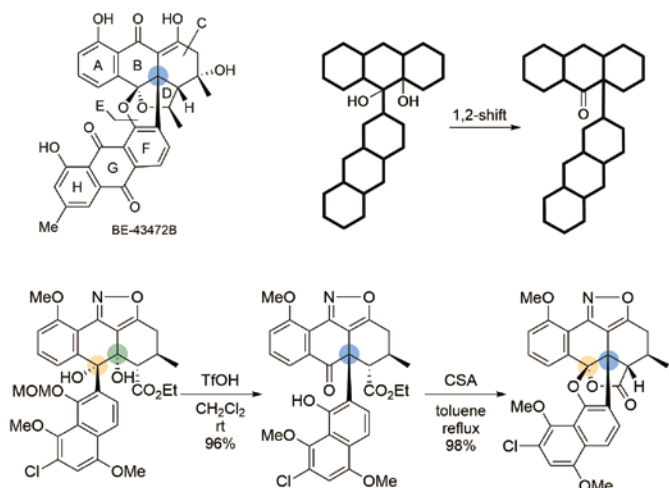


図26 BE-43472Bの合成

## 04 光酸化還元反応

最後に紹介する研究の発端は、ビス-C-グリコシド類の合成研究にあった。この種の化合物が光に不安定なこと(キノン近傍の糖が光分解)は単離の論文でも報じられていたので、極力、光を遮断した形で合成を進め、なんとか全合成を達成した(図27)<sup>23)</sup>。

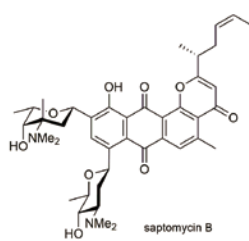


図27 サプトマイシンB

しかし面白いのはここから、この全合成研究で遭遇した興味深い副反応のことである。すなわち、室内光を照射するだけで、ナフトキノンは容易にスピロエーテルに変換される(図28)。反応の前後を比べると、キノンはヒドロキノンに還元され、C-H結合がC-O結合に酸化されている。したがって、分子内酸化還元というわけであるが、面白いのはこれが**立体保持**で起きることである。

こうしてご縁を得た副反応であるが、これを抗生物質スピロキシンの合成に活用することにした。もう一つの鍵段階は超原子価ヨウ素を用いたスピロアセタール化であり、ここからスピロキシンCを合成した<sup>24a)</sup>。

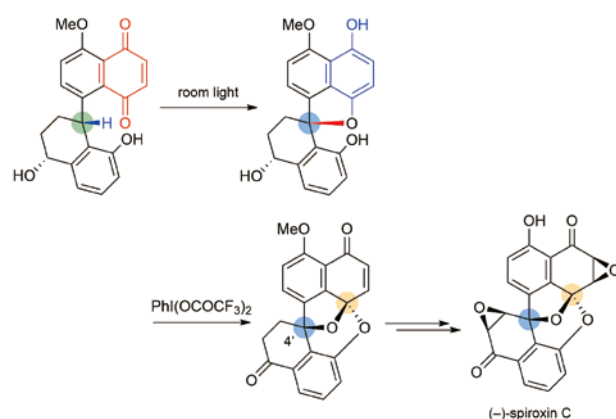


図28 光酸化還元反応とスピロキシンの合成

反応機構は、(1)励起カルボニル酸素による水素引き抜き、(2)一電子移動、(3)双性イオンにおける環化、である(図29)。一連の過程がC-C結合の回転より速ければ立体保持で反応することが理解できる。

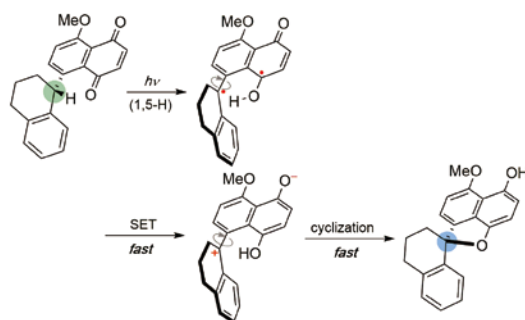


図29 反応機構

より酸化度の高いスピロキシンAの合成はさらに面白い<sup>24b)</sup>。図30のように、反応基質としてビスキノンをを用いると、光酸化還元が続いてもう一つのキノンとの酸化還元が起きて、一挙にスピロアセタールが得られる。驚いたことに、競合する暗反応が存在し、条件を選べば鏡像体を与えることが判明し、これを利用して両鏡像体を合成した。

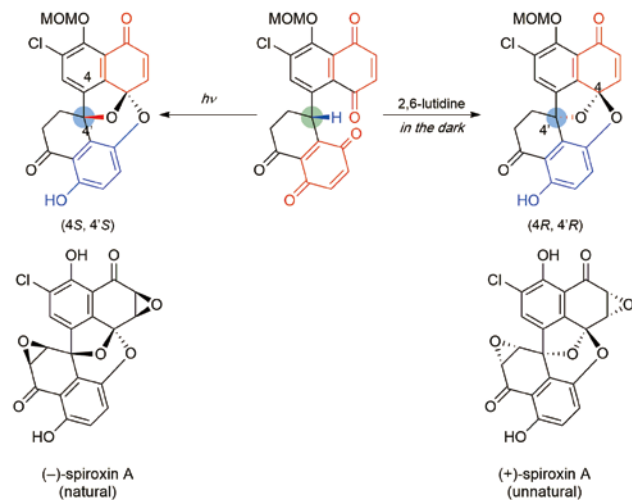


図30 光反応と暗反応:スピロキシンA両鏡像体合成



タネあかし。この反応基質には二つの配座**A**と**B**があり、前者が圧倒的に多く存在するが、明反応と暗反応で、反応に関与する配座が異なることがポイントである。明反応は配座**A**から反応して(4*S*, 4'*S*)体を与えるが、暗反応は微量しか存在しない配座**B**から(4*R*, 4'*R*)体を与える。

ここで配座**A**は問題の水素がキノンカルボニルの近傍にあり、光反応に打ってつけである。一方、暗反応は酸塩基触媒によるエノール化に始まり、不利な配座**B**から反応する。優先配座**A**は動的平衡で消費された配座**B**を補う役割を担うという、まさにCurtin-Hammettの原理を思い起こさせる<sup>25)</sup>。ちなみに、あのCurtinさんである。

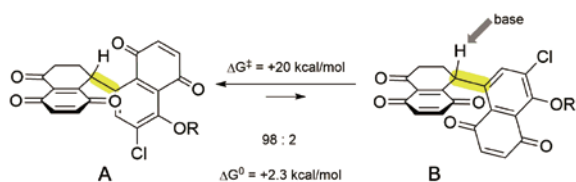


図31 Curtin-Hammett 系

## 05

### おわりに

筆者の行ってきた研究を不斉転写の切り口から省みた。何かお役に立つことがあれば幸いである。個人的には、“思えば遠くに”と思う反面、“同じところをぐるぐる回った?”との感慨も。少しでもらせん階段を上っていたら、と思いつつ、もしそうであればどちら巻き?という愚にもつかせぬ思いが湧いたところで擱筆したい。

#### 謝辞

本研究の成果は多くの共同研究者のアイデア、熱意、努力によるもので、ここに深謝する。最近の研究は、大森 建博士(東京工業大学)、安藤吉勇博士(東京工業大学)、瀧川 紘博士(京都大学)、楠見武徳博士(東京工業大学)に支えられた。心から感謝する。

参考文献

- 1) K.-K. Chan, N. Cohen, J. P. De Noble, A. C. Specian, Jr. G. Saucy, *J. Org. Chem.* **41**(22), 3497–3505 (1976).
- 2) a) J. D. Morrison, H. S. Mosher, “不斉合成”, pp 13–15, 井上雄三、原田馨 訳, 東京化学同人 (1973); (b) 目 武雄, 化学総説 19, “有機合成反応の考え方” pp 1–24 (1978).
- 3) P. I. Pollak, D. Y. Curtin, *J. Am. Chem. Soc.* **72**(2), 961–965 (1950).
- 4) (a) K. Suzuki, E. Katayama, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.* **24**(45), 4997–5000 (1983); (b) G. Tsuchihashi, K. Tomooka, K. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **25**(38), 4253–4256 (1984); (c) K. Suzuki, E. Katayama, G. Tsuchihashi *Tetrahedron Lett.* **25**(17), 1817–1820 (1984); (d) K. Suzuki, E. Katayama, G. Tsuchihashi *Tetrahedron Lett.*, **25**(23), 2479–2482 (1984); (e) K. Suzuki, T. Ohkuma, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.* **26**(7), 861–864 (1985); (f) K. Suzuki, K. Tomooka, E. Katayama, T. Matsumoto, G. Tsuchihashi, *J. Am. Chem. Soc.* **108**(17), 5221–5229 (1986).
- 5) 鈴木啓介, 有機合成協会誌 **46**(4), 367–377 (1988).
- 6) (a) K. Maruoka, M. Hasegawa, H. Yamamoto, K. Suzuki, M. Shimazaki, G. Tsuchihashi, *J. Am. Chem. Soc.* **108**(13), 3827–3829 (1986); (b) M. Shimazaki, H. Hara, K. Suzuki, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.* **28**(47), 5891–5894 (1987).
- 7) (a) K. Suzuki, T. Matsumoto, K. Tomooka, K. Matsumoto, G. Tsuchihashi, *Chem. Lett.* **16**(1), 113–116 (1987); (b) K. Suzuki, M. Miyazawa, M. Shimazaki, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron* **44**(13), 4061–4072 (1988).
- 8) (a) T. Saito, M. Morimoto, C. Akiyama, T. Matsumoto, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **117**(43), 10757–10758 (1995); (b) T. Nagasawa, K. Taya, M. Kitamura, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **118**(37), 8949–8950 (1996); (c) T. Saito, T. Suzuki, K. Takeuchi, T. Matsumoto, K. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, **38**(21), 3755–3758 (1997); (d) T. Saito, T. Suzuki, C. Akiyama, T. Ochiai, K. Takeuchi, T. Matsumoto, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **120**(45), 11633–11644 (1998).
- 9) (a) K. Ohmori, M. Takeda, T. Higuchi, T. Shono, K. Suzuki, *Chem. Lett.* **38**(9), 934–935 (2009); (b) K. Ohmori, T. Yano, K. Suzuki, *Org. Biomol. Chem.* **8**(12), 2693–2696 (2010); (c) S. Stadlbauer, K. Ohmori, F. Hattori, K. Suzuki, *Chem. Commun.* **48**(67), 8425–8427 (2012).
- 10) M. F. Hashim, T. Hakamatsuka, Y. Ebizuka, U. Sankawa, *FEBS Lett.* **271**(1–2), 219–222 (1990).
- 11) K. Nakamura, K. Ohmori, K. Suzuki, *Chem. Commun.* **51**(32), 7012–7014 (2015).
- 12) (a) S. Takei, S. Miyajima, M. Ohno, *Ber.* **65**, 1041–1049 (1932); (b) F. B. LaForge, H. L. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **54**(2), 810–818 (1932); (c) A. Butenandt, W. McCartney, *Ann.* **494**, 17–41 (1932).
- 13) T. Higuchi, K. Ohmori, K. Suzuki, *Chem. Lett.* **35**(9), 1006–1007 (2006).
- 14) (a) K. Nakamura, K. Ohmori, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**(1), 182–187 (2017); (b) S. Matsuoka, K. Nakamura, K. Ohmori, K. Suzuki, *Synthesis* **51**(5), 1139–1156 (2019).
- 15) 瀧川 紘, 鈴木啓介, 有機合成協会誌 **77**(1), 13–25 (2019).
- 16) (a) K. Ohmori, M. Kitamura, K. Suzuki, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.* **38**(9), 1226–1229 (1999); (b) M. Kitamura, K. Ohmori, T. Kawase, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.* **38**(9), 1229–1232 (1999); (c) K. Ohmori, M. Kitamura, Y. Ishikawa, H. Kato, M. Oorui, K. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **43**(39), 7023–7026 (2002); (d) M. Tamiya, K. Ohmori, M. Kitamura, T. Arai, H. Kato, M. Oorui, K. Suzuki, *Chem. Eur. J.* **13**(35), 9791–9823 (2007).
- 17) (a) I. Takemura, K. Imura, T. Matsumoto, K. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **47**(37), 6673–6676 (2006); (b) I. Takemura, T. Matsumoto, K. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **47**(37), 6677–6679 (2006); (c) T. Hamura, T. Suzuki, T. Matsumoto, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**(38), 6294–6296 (2006); (d) T. Suzuki, T. Hamura, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**(12), 2248–2252 (2008).
- 18) (a) K. Ohmori, K. Mori, Y. Ishikawa, H. Tsuruta, S. Kuwahara, N. Harada, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**(24), 3167–3171 (2004); (b) K. Mori, K. Ohmori, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**(31), 5633–5637 (2009).
- 19) (a) Y. Hachisu, J. W. Bode, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **125**(28), 8432–8433 (2003); (b) H. Takikawa, Y. Hachisu, J. W. Bode, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**(21), 3492–3494 (2006); (c) H. Takikawa, K. Suzuki, *Org. Lett.* **9**(14), 2713–2716 (2007); (d) H. Takikawa, K. Hikita, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**(51), 9887–9890 (2008).
- 20) K. Suzuki, H. Takikawa, Y. Hachisu, J. W. Bode, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**(18), 3252–3254 (2007).
- 21) A. Takada, Y. Hashimoto, H. Takikawa, K. Hikita, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**(10), 2297–2301 (2011).
- 22) (a) Y. Yamashita, Y. Hirano, A. Takada, H. Takikawa, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**(26), 6658–6661 (2013); (b) Y. Yamashita, Y. Hirano, A. Takada, H. Takikawa, K. Suzuki, *Synthesis* **50**(13), 2490–2515 (2018).
- 23) (a) K. Kitamura, Y. Maezawa, Y. Ando, T. Kusumi, T. Matsumoto, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**(5), 1262–1265 (2014); (b) 総説: K. Kitamura, Y. Ando, T. Matsumoto, K. Suzuki, *Chem. Rev.* **118**(4), 1495–1598 (2018).
- 24) (a) Y. Ando, A. Hanaki, R. Sasaki, K. Ohmori, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**(38), 11460–11465 (2017); (b) Y. Ando, D. Tanaka, R. Sasaki, K. Ohmori, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**(36), 12507–12513 (2019).
- 25) (a) J. I. Seeman, *Chem. Rev.* **83**(2), 83–134 (1983); (b) J. I. Seeman, *J. Chem. Ed.* **63**(1), 42–48 (1986).

東京工業大学 栄誉教授 基礎研究機構特命教授 日本学士院会員

〔経 歴〕 1978年東京大学理学部化学科卒業、1983年同大理学系大学院化学専門博士課程修了、理学博士。1983年慶應義塾大学理工学部化学科助手、1987年同専任講師、1988年同助教、1994年同教授、1996年東京工業大学 理学部化学科教授等を経て、2020年定年、4月より現職。

〔専 門〕 有機合成化学

〔連絡先〕 e-mail: ksuzuki@chem.titech.ac.jp

〔所属先〕 東京工業大学 基礎研究機構 152-8551 目黒区大岡山2-12-1

