

実用的な水素移動型還元的アミノ化触媒の開発

Development of Practical Catalysts for Reductive Amination by Transfer Hydrogenation

関東化学株式会社 技術・開発本部 中央研究所 第一研究室 主任研究員 渡辺 正人

Masahito WATANABE (Chief Researcher)

Central Research Laboratory, Technology and Development Division, Kanto Chemical Co., Inc.



キーワード

還元的アミノ化、イリジウム触媒、水素移動反応

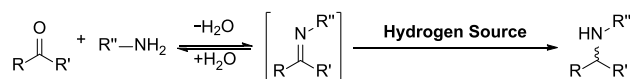
1

はじめに

カルボニル化合物の還元的アミノ化反応は、アミン化合物の合成において古くから知られている重要な反応であり、現在でも医薬品、農薬、機能性材料、食品添加物等の工業プロセスにおける汎用性の高い手法の一つとして定着している。反応は、図1に示すようにカルボニル化合物とアミン化合物からイミンやエナミンが反応系中で生成し、ついで還元反応、または水素化反応によりアミン化合物を与える2段階の工程を経る。2段階の反応を1つの反応容器(1ポット)で実施できることから、製造コストの低減化に有効であり、プロセス化学において推奨される反応の1つである¹⁾。

従来の還元的アミノ化反応は、用いられる水素源に着目すると3つに大別できる。1つめは、 NaBH_3CN ^{2, 3)}、 $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ ^{4, 5)}、ピリジンボラン^{6, 7)}に代表されるヒドリド還元剤(当量反応剤)である。簡便に反応を実施できる利点を有しているが、その毒性や廃液処理の観点からは工業的には使用しにくい面がある。2つめは水素ガスであり、Pd/C等の不均一系触媒⁸⁾を用いた水素化反応で工業的に利用される水素源である。しかし、Pd/C等の不均一系触媒の存在下で反応を行った場合、分子内にハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、炭素-炭素多重結合などの官能基を有する基質の反応ではそれらの官能基を損なう場合があり、適用される基質が限定されるという欠点を有している。また、可燃性ガスを扱うため、安全面での十分な配慮が必要となる。3つめとして、有機化合物のギ酸やギ酸アンモニウムを水素源として用いる方法が挙げられる。過剰のギ酸を用いる方法はLeuckart-Wallach反応^{9, 10)}、また、ギ酸アンモニウムを用いる方法はLeuckart反応^{11, 12)}と呼ばれている。これらは水素移動反応のため、耐圧容器を必要としない点では望ましいと考えられるが、欠点として高温条件を必要とすること

が挙げられる。したがって、これらの反応を穏和な条件下で行えれば、ラボスケールから工業的スケールまで対応する実用性に優れた還元的アミノ化反応を構築できるものと考えられる。



Hydrogen Source:

■ Hydride Reducing Agent
 NaBH_3CN $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$



toxicity
waste

■ Hydrogen gas
 Pd/C, Raney-Ni, Pt/C, etc...

chemoselectivity
flammable gas

■ Organic compound as a hydrogen donor

HCO_2H : Leuckart-Wallach Reaction
 HCO_2NH_4 : Leuckart Reaction

high temperature

図1 従来の還元的アミノ化反応と用いられる水素源

近年、従来の還元的アミノ化反応の欠点を回避した触媒開発が進み、その中で進展が著しいのが均一系触媒を用いた水素化反応¹³⁻²⁸⁾と水素移動反応である。本稿では、均一系触媒を用いた水素移動反応に絞って紹介する。

水素移動反応を利用した触媒的な還元的アミノ化反応として、ルテニウム錯体²⁹⁻³²⁾、ロジウム錯体^{33, 34)}、およびイリジウム錯体³⁵⁻³⁸⁾を触媒に用いたLeuckart-Wallach反応やLeuckart反応が報告されている。水素移動反応の先駆的な研究として、Kitamuraらは、 $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ 錯体の存在下、ケトンとギ酸アンモニウムとの還元的アミノ化反応により対応する第一級アミンを高選択的に与えることを見いだした³³⁾。ルテニウム錯体を用いた反応では、Kadyrovらがキラルルテニウム-ジホスフィン錯体触媒を用いた不斉還元的アミノ化反応を報告しており、高い光学純度のアミンが得られることを報告している²⁹⁾。また、ケトン類やイミン類の優れた水素移動型不斉還元触媒として知られているキラルルテニウムアレーン錯体³⁹⁻⁴²⁾を用いた不斉還元的アミ

ノ化反応も報告されている³⁰⁻³²⁾。イリジウム錯体を用いた反応として、Ogo、FukuzumiらはCp*Ir-ビピリジル錯体を用い、弱酸性条件下で α -ケト酸とギ酸アンモニウムとの反応により対応する α -アミノ酸を与えることを見いだした³⁵⁾。また、Xiaoらは、シクロメタル化したイリジウム錯体がギ酸アンモニウムや第一級アミンをアミン源とする還元的アミノ化反応において、効率的な触媒になることを見いだしている^{37, 38)}。

以上の背景をもとに、弊社では水素移動反応による還元的アミノ化反応に着目し、触媒活性が高く、実用性に優れた還元的アミノ化触媒の開発を目指した⁴³⁾。その結果、図2に示すように、ピコリンアミド配位子をもつCp*Ir錯体(Ir-PA触媒)と8-キノリノール配位子をもつCp*Ir錯体(Ir-QN触媒)の2種類が高い触媒活性を有し、環境調和性、安全性、操作性に優れた還元的アミノ化反応の触媒として極めて有用であることを見いだした。

弊社では5種類のIr-PA触媒を販売しており、Ir-PA1～Ir-PA3は配位子上に電子供与性基(ジメチルアミノ基)を導入して求核性を高め、触媒活性の向上を図った触媒であり、Ir-PA4とIr-PA5は配位子上に電子求引性基(トリフルオロメチル基、ニトロ基)を導入して求核性を抑え、副反応によるアルコール体の生成を抑制できるようにした触媒である。Ir-PA触媒は第一級アミンの合成に好適であり、ギ酸アンモニウムを水素源およびアンモニア源とする水素移動反応により、穏和な条件で簡便に触媒反応を実施できる。

また、2種類のIr-QN触媒を販売しており、安価なIr-QN1と配位子上に電子供与性基(ジメチルアミノ基)を導入して求核性を高め、触媒活性の向上を図ったIr-QN2がある。Ir-QN触媒は第二級、および第三級アミンの合成に適しており、ギ酸を水素源とする水素移動反応により、穏和な条件で簡便に触媒反応を実施できる。

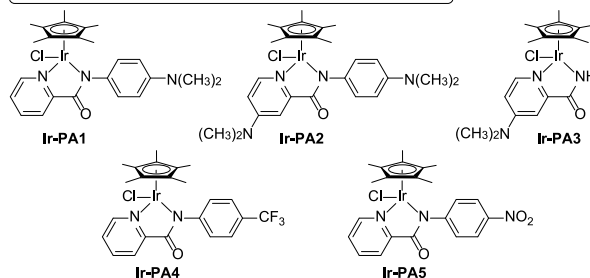
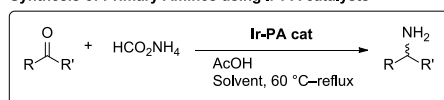
本稿では、2013年に本誌に掲載された内容⁴³⁾に加え、高S/C条件での反応例、かさ高いケトン基質の反応例、電子不足なケトン基質の反応例を紹介しながら、使用上の参考となるように各触媒の特徴や触媒の使い分けについて概説する。

2

Ir-PA触媒およびIr-QN触媒の工業的使用における特長

本触媒は、ラボスケールだけでなく、工業的スケールでの触媒反応を容易に実施可能とする多くの利点を有しており、①錯体が空气中で安定である、②ギ酸アンモニウムやギ酸を水素源とする水素移動反応であることから耐圧装置などの特殊な反応装置を必要としない、③溶媒の脱水や脱気を必要としない、の3つが挙げられる。これらの特長から

■ Synthesis of Primary Amines using Ir-PA catalysts



■ Synthesis of Secondary and Tertiary Amines using Ir-QN catalysts

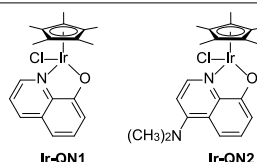
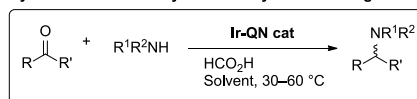


図2 Ir-PA触媒およびIr-QN触媒を用いた還元的アミノ化反応

厳密な反応操作を必要とせず触媒反応を行うことができ、頑健性および再現性に優れた製造プロセスを構築することが可能である。このことは、反応条件下において、触媒前駆体だけでなく触媒活性種が比較的安定であることに由来すると考えられる。

3

Ir-PA触媒を用いる第一級アミンの合成

第一級アミンはアミノ基を起点として様々な化合物に誘導化できることから、簡便で高効率な第一級アミンの合成法は有機合成において最重要な反応の一つである。従来より、不均一系触媒の存在下、カルボニル化合物とアンモニア、またはアンモニウム塩からの直接的な還元的アミノ化反応により第一級アミンを合成する方法が知られているが、穏和な条件で簡便に合成する方法となるとほとんど知られていないのが現状である。従って、ラボスケールから工業的規模まで簡便に実施可能な還元的アミノ化反応による第一級アミンの合成法の開発は極めて重要な課題となる。

弊社では、第一級アミンの合成に適した触媒として、ピコリンアミドを配位子にもつIr-PA触媒を開発し、製品化している。様々な官能基を有するアセトフェノン類、ヘテロ芳香環をもつケトン類、カルボニル基の近傍が立体的にかさ高いケトン類、電子不足なケトン類の反応例について紹介する。

3-1. 様々な官能基をもつアセトフェノン類の還元的アミノ化反応

Ir-PA触媒は官能基選択性に優れ、不均一系触媒を用いると副反応が併発しやすい電子求引性基のニトロ基、シアノ基、ハロゲン基をもつアセトフェノン類から、官能基を損なうことなく第一級アミンを与える。図3には、**Ir-PA1**を用いた芳香環に様々な官能基を有するアセトフェノン類の触媒反応例を示した。パラ置換体とメタ置換体は、何れも官能基を損なうことなく、対応する第一級アミンを94%以上の高収率で与える。副反応に由来する過アルキル化体やアルコール体の生成も僅かであることから、極めて効率的な第一級アミンの合成法といえる。一方、オルト置換体は立体障害により収率が顕著に低下する傾向が見られる。カルボニル基の近傍がかさ高い場合は、後述するように**Ir-PA2**、もしくは**Ir-PA3**を用いると高収率で目的物が得られる。なお、図3以降で示した収率は、内部標準物質をもとに¹H NMRにて測定した数値である。

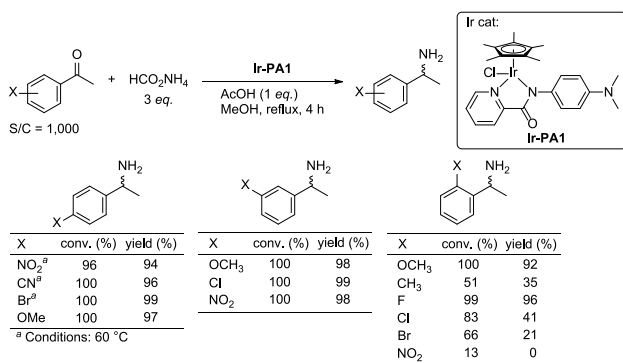


図3 様々な官能基を有するアセトフェノン類とギ酸アンモニウムとの反応

3-2. ヘテロ芳香環をもつケトン類の還元的アミノ化反応

医薬品や農薬の基本骨格にはヘテロ芳香環を含んでいる例が多く見られるが、そのような基質の触媒反応を行う場合、しばしばヘテロ原子の影響により触媒反応が阻害を受けることがある。図4には、**Ir-PA1**を用いたピリジン環、フラン環、チオフェン環を有するケトン基質の反応例を示した。ヘテロ芳香環自体の触媒反応への阻害の影響はほとんど見られず、2-アセチルピリジン以外は円滑に反応が進行し、90%以上の高収率で目的物を与えた。

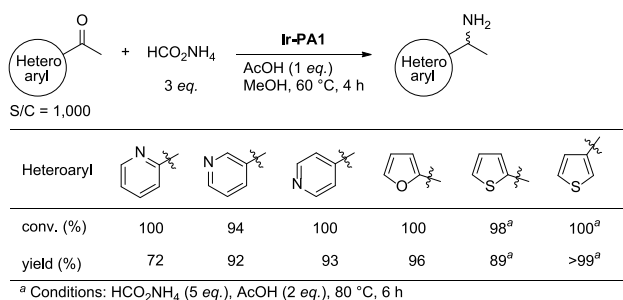


図4 ヘテロ芳香環をもつケトンからの第一級アミンの合成

3-3. カルボニル基の近傍が立体的にかさ高いケトン基質の還元的アミノ化反応

3-1.において、**Ir-PA1**を用いたときに、オルト置換アセトフェノン類の反応はメタ置換体やパラ置換体と比較して反応性が乏しいことを述べた。このように、反応点近傍が立体的にかさ高い場合、様々な触媒系においてしばしば触媒反応が阻害されることがあり、そのような基質に適応する触媒開発も基質の適用範囲を拡張する意味で重要である。弊社では、立体的にかさ高いケトン基質に適応する触媒として、**Ir-PA2**と**Ir-PA3**の2種類の触媒を開発した。図5には**Ir-PA1**と比較した結果を示すが、オルト位にメチル基と塩素基を有する基質では**Ir-PA2**がそれぞれ収率85%、収率90%と最も高い値を示し、臭素基をもつ基質では**Ir-PA3**が収率85%と**Ir-PA2**の収率69%を上回る結果を与えた。

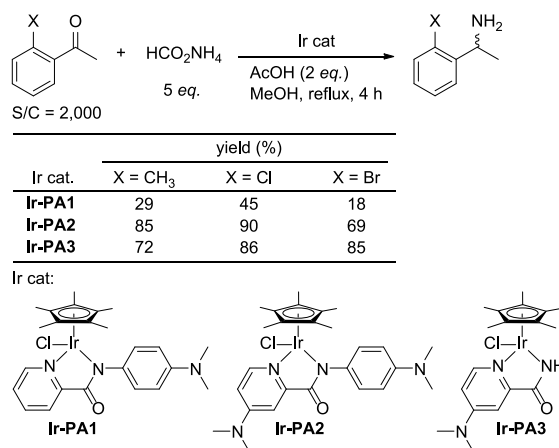


図5 オルト位に置換基をもつアセトフェノン類の反応

Ir-PA2と**Ir-PA3**がオルト位に置換基をもつアセトフェノン類に対して有効であることから、図6に示すように、S/C = 4,000の条件で1-アセトナフテンの反応へと展開したところ、**Ir-PA1**が15%と低収率を示したのに対し、**Ir-PA2**を用いると収率72%と大幅に向上した。後処理でアミンに変換できるホルミル体の収率を含めると、90%に近い収率でアミンが生成したことになる。

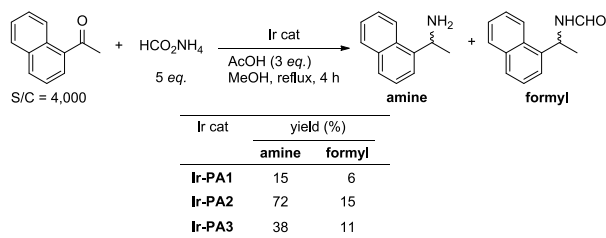


図6 1-アセトナフテンとギ酸アンモニウムとの反応

さらに、かさ高いケトン基質として、図7に示すようにアセトフェノンの側鎖にシクロヘキシル基をもつ基質の反応を検討した。本基質では**Ir-PA2**が収率95%と最良の結果を与え、次に**Ir-PA3**が続く、これらの触媒がかさ高いケトン基質に好適であることを示している。

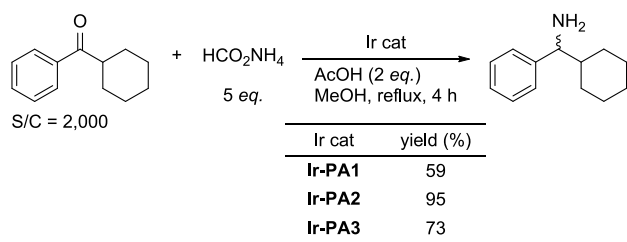


図7 アセトフェノンの側鎖に置換基をもつケトンの反応

Ir-PA触媒は、図8に示すように環状β-ケトエステルの高ジアステレオ選択的な反応にも適しており、何れの触媒を用いても高シス選択的に反応が進行する。反応性においては、**Ir-PA2**が収率90%と最も高く、次いで**Ir-PA3**の順となっており、**Ir-PA2**と**Ir-PA3**がかさ高いケトン基質に対して有効であることを示している。

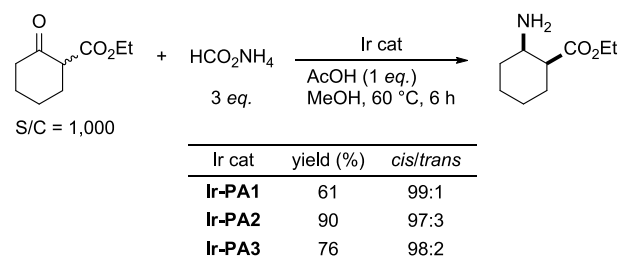


図8 環状β-ケトエステルのジアステレオ選択的な反応

Ir-PA2の特徴として、かさ高いケトン基質に対して良好な反応性を示すことのほかに、配位子上に2つの電子供与性基(ジメチルアミノ基)を導入することで求核性が高まり、**Ir-PA**触媒の中では最も高い触媒活性を示すことが挙げられる。例えば、図9に示すように、**Ir-PA2**の存在下、アセトフェノンとギ酸アンモニウムとの反応をS/C = 10,000の高S/C条件下で行うと、対応するフェネチルアミンを収率90%で与える。

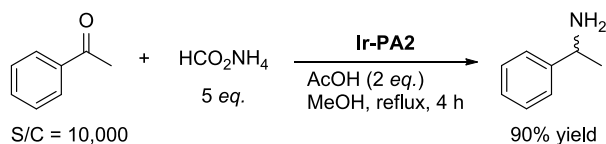


図9 高S/C条件下での第一級アミンの合成

3-4. 電子不足なケトン類の還元的アミノ化反応

前述の**Ir-PA1**~**Ir-PA3**は、錯体の配位子上に電子供与性基を導入して触媒活性種と考えられるヒドリド錯体の求核性を高め、触媒活性の向上を図った触媒である。しかしながら、還元されやすい電子不足なケトンの反応では、副反応の一つであるケトンの還元反応が起こりやすくなり、アルコール体の副生を増大させることがわかった。そこで、触媒の求核性を低下させればケトンの還元反応を抑制できると考え、配位子上に電子求引性基を導入した錯体を設計した。

図10に示すように、2-(4-クロロベンゾイル)ピリジンの反応では、求核性を高めた**Ir-PA2**を用いると副反応であるケトンの還元が顕著に進行して50%程度アルコール体を与え(エントリー1)、**Ir-PA1**の反応でも15%のアルコール体を与えた(エントリー2)。一方、求核性を低下させた**Ir-PA4**や**Ir-PA5**ではアルコール体の副生が大幅に抑制されるとともに、目的とする第一級アミンの収率も80%を超え(エントリー3, 4)、触媒の求核性の低下による副反応の制御が可能となった。

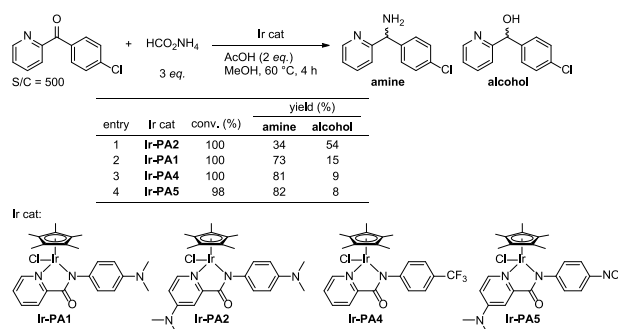


図10 電子不足なケトンとギ酸アンモニウムとの反応

図11には、**Ir-PA4**や**Ir-PA5**が良好な反応性を示す電子不足なケトン基質の反応結果を示した。これらの基質に対しても触媒の求核性を低下させたことにより、アルコール体の副生を抑えつつ、目的とするアミンの収率を向上させることができた。また、求核性の高い**Ir-PA2**や**Ir-PA1**の反応では、芳香環が還元されたと考えられる不純物が¹H NMRにて観測されたことから、触媒の求核性を低下させることで、電子不足な芳香環自体の還元反応を抑制する効果があることがわかった。

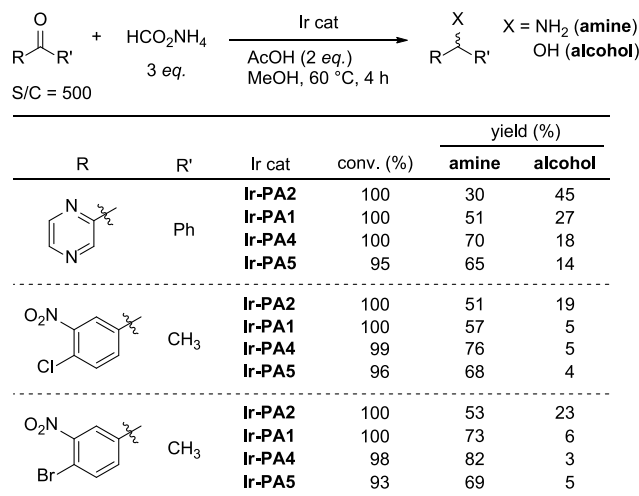


図11 電子不足なケトン類とギ酸アンモニウムとの反応

Ir-QN触媒を用いる 第二級アミン、第三級アミンの合成

還元的アミノ化反応による第二級アミンや第三級アミンの簡便な合成法としては、当量反応剤である NaBH_3CN や $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ を用いる方法が知られている。しかしながら、これらの反応剤はその毒性や廃液処理の観点からは工業的規模での使用には難があると考えられ、更なる改善の余地が残されている。

弊社では、第二級アミンや第三級アミンの合成に好適な触媒として、8-キノリノール類を配位子にもつ**Ir-QN**触媒を開発し、製品化している。現在、安価な価格設定から触媒スクリーニングの第一選択肢として推奨される**Ir-QN1**と、**Ir-QN1**の配位子上に電子供与性基を導入して反応性を向上させた**Ir-QN2**の2種類を取り揃えている。主として高S/Cの条件下(S/C = 10,000)で**Ir-QN2**を用いた第二級アミンと第三級アミンの合成例について紹介する。

4-1. 第二級アミンの合成

図12には、**Ir-QN2**を触媒に用いた4-フェニル-2-ブタノンとベンジルアミンとの還元的アミノ化反応を示す。S/C = 10,000の条件下、2-プロパノール中、ケトンに対して1.2当量のアミンと3当量のギ酸を加え、60℃にて24時間反応させたところ、収率88%で対応する第二級アミンを与える。

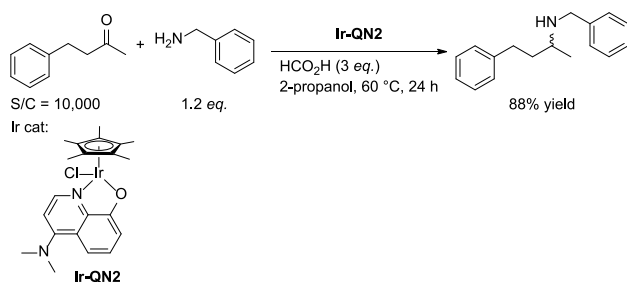


図12 ケトンと第一級アミンとの反応による第二級アミンの合成

第二級アミンの合成では**Ir-QN**触媒が第一選択肢となるが、かさ高くない第二級アミンの合成においては**Ir-PA**触媒を用いることも可能である。図13には、**Ir-PA2**を用いたベンズアルデヒドとベンジルアミンとの還元的アミノ化反応を示す。S/C = 10,000の条件下、30分程度の加熱・攪拌で目的のジベンジルアミンを定量的に与える。

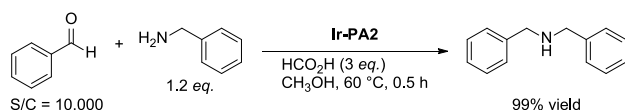


図13 アルデヒドと第一級アミンとの反応による第二級アミンの合成

4-2. 第三級アミン合成

ケトンと第二級アミンとの反応については、図14にアセトフェノンとピロリジンとの還元的アミノ化反応を示す。**Ir-QN2**の存在下(S/C = 10,000)、THF中、60℃、24時間の条件で反応を行うと、対応する第三級アミンをほぼ定量的に与える。反応溶媒としては、THF以外にCPMEやMTBE等のエーテル系溶媒、トルエンや酢酸エチルなどの非プロトン性溶媒が良好な結果を与えた。また、用いるアミン量が少ないとケトンが直接還元されたアルコール体が副生しやすい。効率的な反応を構築するためには、適切なアミン量と反応溶媒の選択が重要となる。

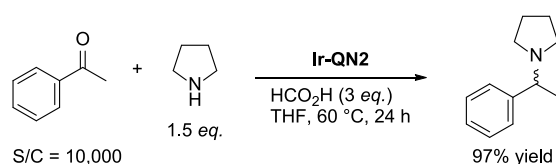


図14 ケトンと第二級アミンとの反応による第三級アミンの合成

アルデヒドと第二級アミンとの反応については、図15に**Ir-QN2**を用いたベンズアルデヒドとジエチルアミンとの還元的アミノ化反応を例示する。S/C = 10,000の条件下、THF中、60℃で4時間攪拌することにより対応する第三級アミンを95%の高収率で与える。

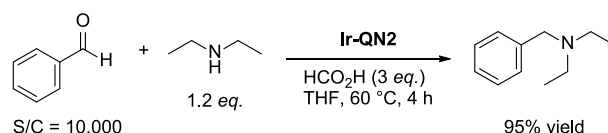


図15 アルデヒドと第二級アミンとの反応による第三級アミンの合成

Ir-PA触媒の使い分けについて

Ir-PA触媒は5種類の製品数を有しているため、実際に使用する際にできるだけ最短で良好な反応結果が得られるよう、触媒の選択基準について記載する。

- ① 最初に、基質適応性の広い**Ir-PA1**を用いて反応生成物の把握を行う。
- ② 副反応によるアルコール体やその他の不純物がほとんど観測されず、目的とする第一級アミンが得られ、更に触媒量を減らしたい場合、**Ir-PA2**を用いる。
- ③ カルボニル基の近傍がかさ高く、反応性に乏しい場合、**Ir-PA2**と**Ir-PA3**を用いて検討する。
- ④ アルコール体や不純物の副生が顕著な場合、**Ir-PA4**と**Ir-PA5**を用いて検討する。

6

おわりに

以上、実用性に優れた還元的アミノ化触媒として、**Ir-PA**触媒と**Ir-QN**触媒の特長や反応例をまとめた。これらのイリジウム触媒は弊社にて試薬販売しており、バルク供給も可能である。簡便な反応操作で効率的に第一級アミン～第三級アミンを取得できるため、既存の触媒や反応剤で不具合を生じていたり、より一層の効率化を求めたい場合は、本触媒をご検討いただければ幸いである。これらのイリジウム触媒が、ラボスケールから工業的スケールまでアミン合成のための実用的なツールの1つとして広く用いられることを期待したい。

参考文献

- R. W. Dugger, J. A. Ragan, D. H. Brown Ripin, *Org. Process Res. Dev.* **9**(3), 253-258 (2005).
- E. W. Baxter, A. B. Reitz, *Organic Reactions* (John Wiley & Sons, New Jersey, 2001), vol. 59, pp. 1-714.
- R. F. Borch, M. D. Bernstein, H. D. Durst, *J. Am. Chem. Soc.* **93**(12), 2897-2904 (1971).
- A. F. Abdel-Magid, K. G. Carson, B. D. Harris, C. A. Maryanoff, R. D. Shah, *J. Org. Chem.* **61**(11), 3849-3862 (1996).
- A. F. Abdel-Magid, S. J. Mehrman, *Org. Process Res. Dev.* **10**(5), 971-1031 (2006).
- S. Sato, T. Sakamoto, E. Miyazawa, Y. Kikugawa, *Tetrahedron* **60**(36), 7899-7906 (2004).
- E. R. Burkhardt, B. M. Coleridge, *Tetrahedron Lett.* **49**(35), 5152-5155 (2008).
- W. S. Emerson, *Organic Reactions* (John Wiley & Sons, New Jersey, 1948), vol. 4(3), pp. 174-255.
- O. Wallach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **24**, 3992-3993 (1891).
- M. L. Moore, *Organic Reactions* (John Wiley & Sons, New Jersey, 1949), vol. 5(7), pp. 301-330.
- R. Leuckart, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **18**(2), 2341-2344 (1885).
- P. L. deBenneville, J. H. Macartney, *J. Am. Chem. Soc.* **72**(7), 3073-3075 (1950).
- H. U. Blaser, H. P. Buser, H. P. Jalett, B. Pugin, F. Spindler, *Synlett* **1999**(06), 867-868 (1999).
- V. I. Tararov, R. Kadyrov, T. H. Riermeier, A. Borner, *Chem. Commun.* **36**(19), 1867-1868 (2000).
- T. Gross, A. M. Seayad, M. Ahmad, M. Beller, *Org. Lett.* **4**(12), 2055-2058 (2002).
- Y. Chi, Y. -G. Zhou, X. Zhang, *J. Org. Chem.* **68**(10), 4120-4122 (2003).
- R. Kadyrov, T. H. Riermeier, U. Dingerdissen, V. Tararov, A. Borner, *J. Org. Chem.* **68**(10), 4067-4070 (2003).
- G. D. Williams, R. A. Pike, C. E. Wade, M. Wills, *Org. Lett.* **5**(22), 4227-4230 (2003).
- D. Imao, S. Fujihara, T. Yamamoto, T. Ohta, Y. Ito, *Tetrahedron* **61**(29), 6988-6992 (2005).
- T. Bunlaksananusorn, F. Rampf, *Synlett* **2005**(17), 2682-2684 (2005).
- A. Robichaud, A. N. Ajjou, *Tetrahedron Lett.* **47**(22), 3633-3636 (2006).
- L. Rubio-Perez, F. J. Perez-Flores, P. Sharma, L. Velasco, A. Cabrera, *Org. Lett.* **11**(2), 265-268 (2009).
- D. Steinhuebel, Y. Sun, K. Matsumura, N. Sayo, T. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **131**(32), 11316-11317 (2009).
- C. Li, B. Villa-Marcos, J. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* **131**(20), 6967-6969 (2009).
- B. Sreedhar, P. S. Reddy, D. K. Devi, *J. Org. Chem.* **74**(22), 8806-8809 (2009).
- S. Werkmeister, K. Junge, M. Beller, *Green Chem.* **14**(9), 2371-2374 (2012).
- H. Huang, Y. Zhao, Y. Yang, L. Zhou, M. Chang, *Org. Lett.* **19**(8), 1942-1945 (2017).
- J. Gallardo-Donaire, M. Hermsen, J. Wysocki, M. Ernst, F. Rominger, O. Trapp, A. S. K. Hashmi, A. Schäfer, P. Comba, T. Schaub, *J. Am. Chem. Soc.* **140**(1), 355-361 (2018).
- R. Kadyrov, T. H. Riermeier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**(44), 5472-5474 (2003).
- G. D. Williams, R. A. Pike, C. E. Wade, M. Wills, *Org. Lett.* **5**(22), 4227-4230 (2003).
- S. D. Boggs, J. D. Cobb, K. S. Gudmundsson, L. A. Jones, R. T. Matsuoka, A. Millar, D. E. Patterson, V. Samano, M. D. Trone, S. Xie, X. Zhou, *Org. Process Res. Dev.* **11**(3), 539-545 (2007).
- N. A. Strotman, C. A. Baxter, K. M. J. Brands, E. Cleator, S. W. Krska, R. A. Reamer, D. J. Wallace, T. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **133**(21), 8362-8371 (2011).
- M. Kitamura, D. Lee, S. Hayashi, S. Tanaka, M. Yoshimura, *J. Org. Chem.* **67**(24), 8685-8687 (2002).
- M. Ito, N. Tejima, M. Yamamura, Y. Endo, T. Ikariya, *Organometallics* **29**(8), 1886-1889 (2010).
- S. Ogo, K. Uehara, T. Abura, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **126**(10), 3020-3021 (2004).
- D. Gnanamari, A. Moores, E. Rajaseelan, R. H. Crabtree, *Organometallics* **26**(5), 1226-1230 (2007).
- C. Wang, A. Pettman, J. Bacsá, J. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**(41), 7548-7552 (2010).
- D. Talwar, N. P. Salguero, C. M. Robertson, J. Xiao, *Chem. Eur. J.* **20**(1), 245-252 (2014).
- S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **117**(28), 7562-7563 (1995).
- A. Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **118**(10), 2521-2522 (1996).
- K. -J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **36**(3), 285-288 (1997).
- N. Uematsu, A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **118**(20), 4916-4917 (1996).
- M. Watanabe, *THE CHEMICAL TIMES* **228**(2), 19-23 (2013).