

# 有機超強塩基触媒が拓く 新たな炭素-炭素結合生成反応

Novel Carbon-Carbon Bond Forming Reactions Realized  
by Organosuperbase Catalyst

東北大学大学院理学研究科 助教 **近藤 梓**

Azusa Kondoh (Assistant Professor)  
Graduate School of Science, Tohoku University

東北大学大学院理学研究科 教授 **寺田 眞浩**

Masahiro Terada (Professor)  
Graduate School of Science, Tohoku University



## キーワード

有機分子触媒、有機超強塩基、炭素-炭素結合生成

## 01 | はじめに

アミンに代表されるブレンステッド塩基性を有する有機分子(有機塩基)を触媒として用いる炭素-炭素結合生成反応は、有機合成における最も基本的かつ有用な触媒的分子変換反応のひとつであり、古くから有機合成に汎用されてきた。近年では環境調和型の有機分子触媒反応のひとつとして注目を集め、特に不斉修飾を施した有機塩基を触媒として用いるエナンチオ選択的な反応の開発、すなわち『触媒反応の不斉化』を目指した研究が盛んに行われている<sup>1)</sup>。この反応は一般に、有機塩基触媒によるプロ求核剤(基質)の脱プロトン化によるアニオン性の求核剤(炭素アニオン種)の発生を起点として進行する(図1)。まず、プロ求核剤に対し触媒を作用させると、脱プロトン化によりアニオン性の求核剤とカチオン性の触媒の共役酸が生じる。続いて、求核剤が求電子剤に付加することで結合生成が起こり、新たなアニオン性の中間体が生じる。最後に、この中間体が触媒の共役酸によりプロトン化されることによって生成物を与えるとともに触媒が再生する。この方法論による反応の設計・開発における出発点となるのは「どのようなアニオン性の求核剤をいかにして発生させるか」ということである。これは用いる有機塩基触媒のもつ塩基性に大きく依存する。なぜなら、先にも述べた通り、触媒によるプロ求核剤の脱プロトン化を起点として反応が進行するからである。しかしながら、一般に触媒として用いられる有機塩基は総じて塩基性が低いため、多くの触媒系においてプロ求核剤として適用可能な化合物は活性メチレン化合物やニトロアルカンなどの酸性度が高い化合物に限られている。このことが有機塩基触媒を用いて新たな反応を開発する際の大きな障壁となっており、先にも触れた『触媒反応の不斉化』は大きく進展してきているのに対し、『新たな求核剤を用いた新たな触媒反応の開発』は十分に進んでいないのが現状である。よってこの障壁を打ち破り、求核剤の適用範囲を大幅に拡充する新たな触媒系の開拓が求められている。実際、

ごく最近になって強塩基性のアルカリ金属アミド(厳密には有機塩基ではないが)を触媒として用いることで、従来の触媒系では適用が困難であった酸性度が低いプロ求核剤を用いた炭素-炭素結合生成反応が開発されてきている<sup>2),3)</sup>。

我々は有機塩基としては極めて高い塩基性を有し、『有機超強塩基』として知られているホスファゼン塩基(イミノホスホラン塩基)に着目し、従来の触媒系では適用が困難であった求核剤の発生を起点とする新たな炭素-炭素結合生成反応の開発を行っている。本稿では、我々がこれまでに開発した『不斉有機超強塩基触媒』による比較的酸性度が低いプロ求核剤を用いたエナンチオ選択的付加反応および強塩基性のホスファゼン塩基を触媒として用いることで達成した[1,2]-ホスファ-ブルック転位による極性転換型の求核剤の発生を鍵とする炭素-炭素結合生成反応について述べる。

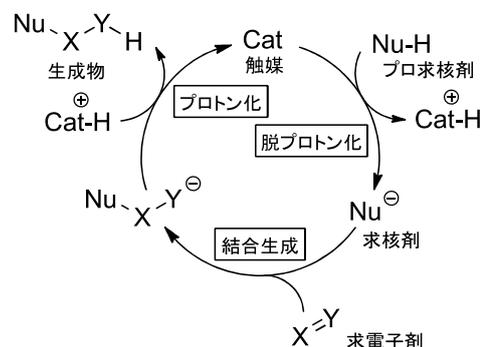


図1 一般的なブレンステッド塩基触媒サイクル

## 02 | 不斉有機超強塩基触媒の開発と炭素-炭素結合生成反応への利用

### 2-1. キラルビス(グアニジノ)イミノホスホラン触媒の開発

不斉有機塩基触媒として最も汎用されているのはキラル第三級アミン類である。特に最近では、第三級アミン部位とともに基質認識部位としてチオウレアなどの二重水素結合ドナー部位を触媒分子に導入した二官能性の不斉有機塩基触媒を用いた

エナンチオ選択的付加反応の開発研究が幅広く展開されている。その一方で、第三級アミン類の塩基性はDMSO中の $pK_{BH^+}$ が9程度と非常に低いため、これらを触媒とする反応に適用可能なプロ求核剤は酸性度が高い化合物に限られている。この問題に対し、近年第三級アミン類に比べてより高い塩基性を有する不斉有機塩基触媒が注目を集めている。グアニジン<sup>4)-6)</sup>やP1-ホスファゼン<sup>7),8)</sup>などの有機塩基としては比較的高い塩基性を有する化合物群に不斉修飾を施した触媒に加え、キラルジアミノシクロプロペンイミン触媒<sup>9)</sup>やイミノホスホランとチオウレアを組み合わせた二官能性強塩基触媒<sup>10)</sup>など多彩な不斉有機塩基触媒が開発されている。そして、これらの触媒の塩基性を生かした優れた分子変換反応が報告されている。しかしながら、これらの『不斉有機“強塩基”触媒』と呼べる触媒群についてもDMSO中の $pK_{BH^+}$ の値は16から17程度であり、幅広いプロ求核剤の適用に十分に高い塩基性を有しているとは言い難い。そのため、プロ求核剤の適用範囲のこれ以上の拡充は望めないのが現状である。

このような背景のもと、我々はエナンチオ選択的付加反応に適用可能なプロ求核剤の大幅な拡充を目指し、これまでない強力な塩基性を付与した不斉有機塩基触媒の開発を行っている。特に、『有機超強塩基』と呼ばれる強塩基性のホスファゼン塩基(DMSO中の $pK_{BH^+}$ が20以上)に着目し、それらを塩基性部位とする『不斉有機超強塩基触媒』の設計・開発に取り組んでいる。そして最近その一つとして、キラルビス(グアニジノ)イミノホスホラン触媒 $\mathbf{1}$ を開発した(図2)<sup>11),12)</sup>。この触媒の基本骨格であるビス(グアニジノ)イミノホスホランのDMSO中の $pK_{BH^+}$ はおよそ23程度と見積もることができ、この触媒に匹敵する強塩基性を有する不斉有機塩基触媒は知られていない。この触媒は擬 $C_2$ 対称性の[6.6]-*P*-スピロ型の中心骨格を有し、水素結合ドナー部位(N-H部位)と水素結合アクセプター部位(P=N部位：塩基性部位)が中心のリン原子周りの隣接した位置に導入されている。これにより、プロ求核剤の脱プロトン化により生じる触媒の共役酸が基質認識に有効な $C_2$ 対称性の構造を持つとともに、二つのN-H水素によってアニオン性の求核剤と求電子剤を同時に認識し、立体制御の鍵とされる環状の遷移状態の形成が可能な触媒設計となっている。なお、不斉有機超強塩基触

媒としてのその高い機能はDMSO中の $pK_a$ がおよそ25程度である2-アルキルテトラロンをプロ求核剤とする不斉 $\alpha$ 位アミノ化反応において、目的生成物を高収率かつ高エナンチオ選択性で与えたことにより確認された(図3)。

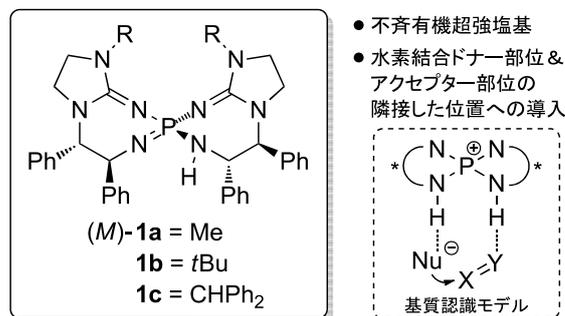


図2 キラルビス(グアニジノ)イミノホスホラン触媒

### 2-2.1,3-ジチアン誘導体のイミンへのエナンチオ選択的付加反応

キラルビス(グアニジノ)イミノホスホラン触媒 $\mathbf{1}$ の有用性をさらに拡充すべく、新たなエナンチオ選択的付加反応、特に炭素-炭素結合生成反応の開発に着手した。まず、適用するプロ求核剤として1,3-ジチアン誘導体に注目した。1,3-ジチアン誘導体の2位の脱プロトン化により生じる炭素アニオン種は、アシルアニオン等価体として利用可能な有機合成上有用な合成中間体である。単純な1,3-ジチアンはもとより、エステル基が2位に導入された誘導体においても、その酸性度は比較的低い(2-エトキシカルボニル1,3-ジチアンのDMSO中の $pK_a$ の値は約21)。そのため、1,3-ジチアン誘導体を付加反応におけるプロ求核剤として用いる場合、求核剤となるアニオン種を化学量論量の強塩基を用いて事前に調製し、続いて求電子剤を加えて付加させるという方法が従来法として用いられてきた。特に、この方法を用いて光学活性化合物の合成を行う場合には、化学量論量の強塩基に加え、化学量論量の不斉補助基が必要であった。したがって、不斉触媒化を実現することができれば極めて有用性の高い反応系となると考えた。そこでキラルビス(グアニジノ)イミノホスホラン触媒 $\mathbf{1}$ を用い、2-アルコキシカルボニル1,3-ジチアンをプロ求核剤として用いたイミンへのエナンチオ選択的付加反応の検討を行った(図4)<sup>13)</sup>。その結果、窒素

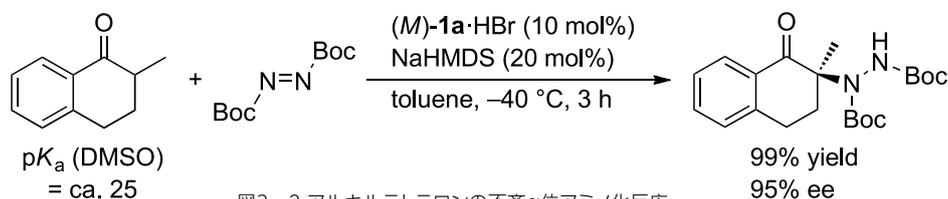


図3 2-アルキルテトラロンの不斉 $\alpha$ 位アミノ化反応

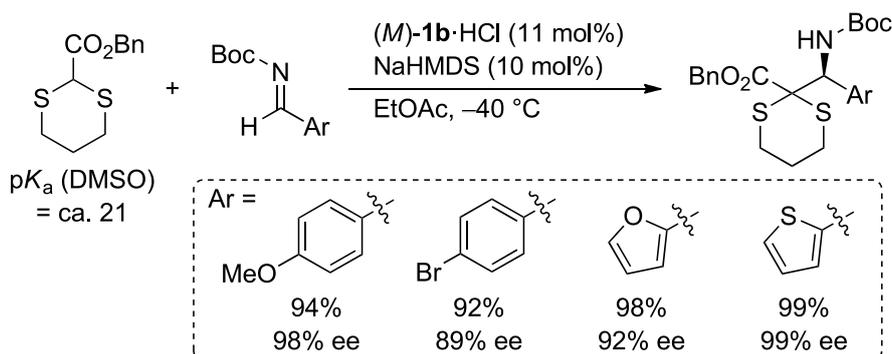
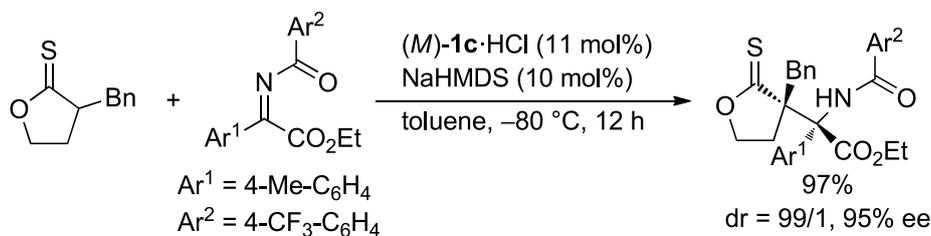


図4 2-アルコキシカルボニル1,3-ジチアンのイミンへのエナンチオ選択的付加反応

図5 チオラクトンと $\alpha$ -イミノエステルのエナンチオ選択的マンニヒ型反応

上にBoc基を有する芳香族イミンへの付加反応が、高収率かつ高エナンチオ選択性で進行することを見いだした。本反応には芳香環上に様々な官能基を有するイミンやフリル基やチエニル基などの複素芳香環を持つイミンを適用することができ、高収率かつ高エナンチオ選択性で付加生成物が得られた。

### 2-3. 隣り合う二つの第四級不斉中心の構築

次なる展開として、隣り合う二つの第四級不斉中心の構築を伴うジアステロ選択的かつエナンチオ選択的付加反応の開発に取り組んだ。隣り合う二つの第四級不斉中心は、様々な生物活性物質に含まれる骨格であるが、その触媒的な構築法は触媒系を問わずいまだ限られており、有機合成化学における挑戦的な課題の一つとなっている。不斉有機塩基触媒を用いてこのような骨格を構築する最も直接的な方法論は、三置換の炭素プロト求核剤のケトンまたはケチミンへのエナンチオ選択的付加反応である。そこで、予備検討において脱プロトン化に有機超強塩基触媒が必要であることが確認された $\alpha$ 位にアルキル基を有するチオラクトンをプロト求核剤として用い、 $\alpha$ -イミノエステルを求電子剤とするエナンチオ選択的マンニヒ型反応の検討を行った(図5)<sup>14)</sup>。種々反応条件の精査を行う中で、触媒上の置換基に加え、求電子剤である $\alpha$ -イミノエステルの窒素上の置換基が付加反応における立体選択性、特にジアステロ選択性に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。そして窒素上に嵩高いベンズヒドリル基を有する触媒を用い、パラトリフルオロベンゾイル基を有する $\alpha$ -イミノエステルを求電子剤として用いることで、高ジアステロ選択性かつ良好なエナンチオ選択性で、第四級炭素を含む隣り合う二つの第四級不斉中心を構築することに成功した。

## 03 | [1,2]-ホスファ-ブルック転位を利用した炭素-炭素結合生成反応

### 3-1. [1,2]-ホスファ-ブルック転位による極性転換型の求核剤の発生と利用

[1,2]-ホスファ-ブルック転位は $\alpha$ 位にホスホノ基を有するアルコキシドにおいて、ホスホノ基が炭素上から酸素上に[1,2]転位し、 $\alpha$ 位にホスフェート基を有する炭素アニオン種を生じる転位反応である。この転位を利用すれば、ケトン類を出発物質として用い、プレンステッド塩基触媒存在下、亜リン酸ジエステルを作用させることで、亜リン酸ジエステルのアニオン種の付加と[1,2]-ホスファ-ブルック転位の二段階からなる形式的な極性転換型のプロセスによる炭素アニオン種の触媒的な発生が可能である。我々はこの炭素アニオン種の触媒的な発生法を利用して、対応する化合物の酸性度が低く脱プロトン化による直接的な触媒反応への適用が困難な炭素アニオン種を求核剤とする炭素-炭素結合生成反応の設計・開発に取り組んできた(図6)<sup>15),16)</sup>。そのなかで、多くの反応において強塩基性のホスファゼン塩基が優れた触媒として機能することが明らかとなってきた。

### 3-2. アミド/エステルエノラートを求核剤とする炭素-炭素結合生成反応

アミドやエステルは、 $\alpha$ 位プロトンの酸性度が比較的lowく、それらをプロト求核剤とする直接的な触媒的付加反応は非常に限られている。そこでまず、 $\alpha$ -ケトアミドあるいは $\alpha$ -ケトエステルを出発物質として用い、[1,2]-ホスファ-ブルック転位を利用して対応するエノラートを触媒的に発生させ、付加反応の求核剤として用いることを考えた。しかしながら、このような反応系を実現するには、いくつかの化学選択性の問題を克服する必要がある。まずエノラートの発生には、亜リン酸ジエステルのアニオン種が、求電子剤存在下で、 $\alpha$ -ケトカルボニル化合物のケト基

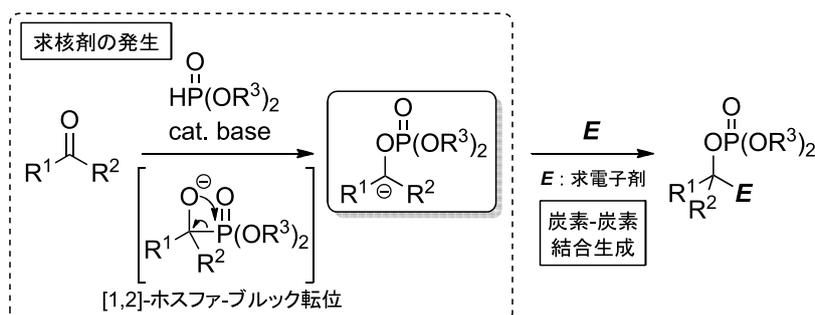


図6 [1,2]-ホスファ-ブルック転位による極性転換型の求核剤の発生

選択的に付加する必要がある。その一方で、生じたエノラートは、求電子的な $\alpha$ -ケトカルボニル化合物存在下で、求電子剤と選択的に炭素-炭素結合生成する必要がある。さらに、アミドやエステルエノラートは高い塩基性を有しており、目的とする求電子剤との炭素-炭素結合生成と、プレンステッド塩基触媒の共役酸あるいは亜リン酸ジエステルをプロトン源とするプロトン化が競合する。仮にエノラートのプロトン化が起こった場合、生じるアミドやエステルエノラートの $\alpha$ 位プロトンの酸性度は低く、脱プロトン化によるエノラートの再生は困難である。したがって、目的とする求電子剤との炭素-炭素結合生成がプロトン化に優先して起こる必要がある。

これらの問題を考慮して、まずアルキニル- $\alpha$ -ケトアニリド**2**を基質とする分子内環化反応を設計した<sup>17)</sup>。ケト基に比べ求電子性が低いアルキンを求電子剤とすることで、亜リン酸ジエステルのアニオン種の付加はケト基選択的に起こる。一方で、[1,2]-ホスファ-ブルック転位により生じたエノラートのアルキンへの付加は分子内プロセスとなるため、分子間プロセスであるもう一分子の基質のケト基への付加やプロトン化よりも優先して起こると考えた。初期検討として**2**に対し、触媒量の種々のプレンステッド塩基存在下、DMSO溶液中、室温で亜リン酸ジエチルを作用させた(図7)。DBU (DMSO中の $pK_{BH^+} = 13.9$ )<sup>18)</sup>やTBDなどの有機塩基を用いた場合には、エノラートは発生するものの環化反応は全く進行せず、プロトン化によるアミド**4**がほぼ定量的に得られた。これに対し、より塩基性の高いホスファゼン塩基を用いたところ環化反応が進行し、特に強塩基性のホスファゼン塩基であるP2-*t*Bu ( $pK_{BH^+} = 21.5$ )やP4-*t*Bu ( $pK_{BH^+}$

= 30.3)を用いた場合に目的とするジヒドロキノロン誘導体**3**が良好な収率で得られた。一方*t*BuOKなどの無機塩基を用いた場合には、P2-*t*Buを用いた場合に比べ低収率に留まった。なおコントロール実験により、アミド**4**が分子内環化反応における反応中間体ではないことを確認している。すなわち、本反応においては、[1,2]-ホスファ-ブルック転位により生じたエノラートからの直接的な環化により**3**が生成しており、[1,2]-ホスファ-ブルック転位を利用したエノラートの発生法の有効性が示された。

次に、2位および2'位にケトエステル部位とアルキン部位を有するビアリアルを基質とする分子内環化反応を設計した。すなわち、形式的な極性転換型のプロセスを経るエステルエノラートの発生と分子内アルキンへの付加に加え、芳香環化を駆動力とするアリルホスフェート部位の熱的な転位を組み合わせることでフェナントレン誘導体を得られると考えた。本反応を実現すれば、従来法とは相補的なフェナントレン誘導体の有用な合成法になると期待した。この反応設計に基づき、基質および反応条件の検討を行ったところ、基質のアルキン末端に4-ニトロフェニル基などの電子不足なアリール基を導入し、触媒としてP2-*t*Buを用いることで目的とするフェナントレン誘導体が良好な収率で得られることを見いだした(図8)<sup>19)</sup>。本反応において、より塩基性の低い有機塩基や強塩基性の無機塩基を用いた場合には、目的生成物の収率が大きく低下した。本反応は、基質のビアリアルはいずれのベンゼン環上に置換基を導入しても問題なく進行し、多置換フェナントレン誘導体を良好な収率で与える。

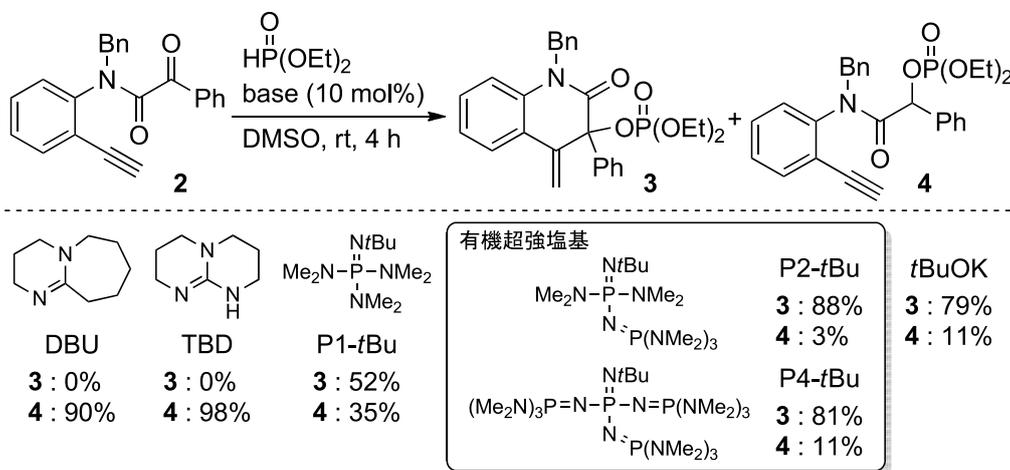


図7 アルキニル- $\alpha$ -ケトアニリドの分子内環化反応

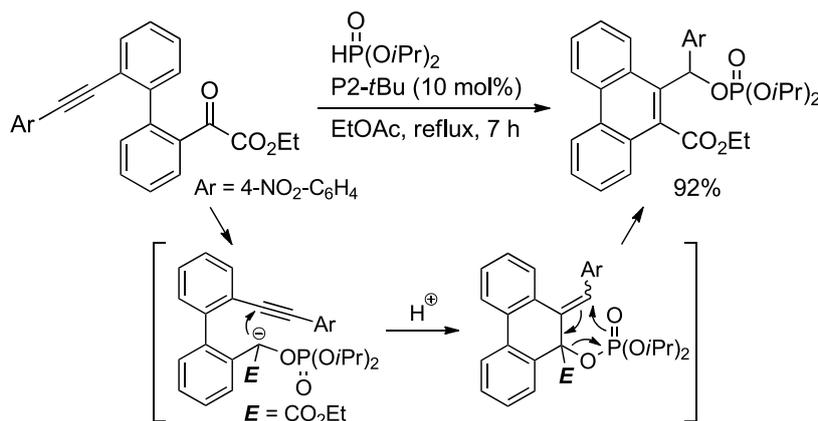


図8 分子内環化反応によるフェナントレン誘導体の合成

## 3-3. ホモエノラート等価体の新たな触媒的発生活と炭素-炭素結合生成反応への利用

$\alpha$ 位に酸素や窒素などのヘテロ原子が置換したアリルアニオンはホモエノラート等価体として利用可能な有用な合成中間体である。しかしながら、一般にこのアリルアニオンの発生には、対応するアリル化合物の多段階合成と、化学量論量の強塩基によるアリル位の脱プロトン化が必要である。これに対し、[1,2]-ホスファ-ブルック転位を利用することでホモエノラート等価体として利用可能な $\alpha$ -オキシアリルアニオンを触媒的に発生させ、求核剤として炭素-炭素結合生成反応に用いることを考えた(図9)。すなわち、入手容易な $\alpha,\beta$ -不飽和ケトン**A**に対し、ブレンステッド塩基触媒存在下、亜リン酸ジエステルを作用させることで、形式的な極性転換型のプロセスを経て $\alpha$ -オキシアリルアニオン**B**が生じる。このアリルアニオンを $\gamma$ 位で求電子剤により捕捉することでアルケニルホスフェート**C**が生じる。最後にホスフェート部位を加水分解すれば形式的なホモエノラートの求電子剤への付加生成物**D**が得られると考えた。

この作業仮説に基づき、まずカルコンをホモエノラート前駆体および求電子剤とする二量化反応の検討を行った。触媒量のP2-*t*Bu存在下、THF溶媒中、 $-78^\circ\text{C}$ でカルコン2当量に対し1当量の亜リン酸ジエチルを作用させた。その結果、二量化生成物**5**が高収率かつ高ジアステレオ選択性で得られた(図10)<sup>20)</sup>。この生成物は、カルコンから $\alpha$ -オキシアリルアニオンが生じ、 $\gamma$ 位でもう一分子のカルコンに1,4-付加したことで生じた化合物である。すなわち、想定した通りホモエノラート等価体が触媒的に発生し、求核剤として炭素-炭素結合生成に利用できたことを示している。本反応の進行には触媒としてP2-*t*BuやP4-*t*Buなどの強塩基性のホスファゼン塩基を用いることが必須であった。より塩基性の低いP1-*t*Buを用いた場合はほとんど反応が進行せず、強塩基性の無機塩基であるKHMDSを用いた場合には、目的生成物**5**ではなく亜リン酸ジエチルのカルコンへの1,2-付加生成物であるアリルアルコール**6**が得られた。P2-*t*Bu

とKHMDSを用いた場合での生成物の違いは、アニオン性の中間体におけるカウンターカチオンの効果によるものであると考えられる。ホスファゼン塩基は、脱プロトン化により高い求核性をもつ“裸の”アニオン種を発生させることが知られている。これは、共役酸であるホスファゼニウムが、立体的に嵩高い分子全体に正電荷を非局在化させることができるためである。本反応において、亜リン酸ジエチルのアニオン種がカルコンに1,2-付加することで、アルコキシド中間体が生じる。P2-*t*Buを用いた場合に生じるホスファゼニウムをカウンターカチオンとするアルコキシド中間体は、ホスファゼニウムの効果により $-78^\circ\text{C}$ という低温条件下においても[1,2]-ホスファ-ブルック転位が進行するのに十分な反応性を持ち、その結果 $\alpha$ -オキシアリルアニオンの発生を経て目的とする**5**が得られたと考えられる。一方、KHMDSを用いた場合に生じるカリウムアルコキシド中間体は、アルコキシドとカリウムカチオンの相互作用により[1,2]-ホスファ-ブルック転位が進行するのに十分な反応性を有しておらず、この段階でプロトン化されることで**6**が生成したと考えられる。カリウムアルコキシド中間体の反応性を向上させる目的で、18-crown-6を添加して反応を行ったところ、中程度の収率で**5**が得られた。この結果はこの仮説を支持するものである。

続いて、[1,2]-ホスファ-ブルック転位により生じる $\alpha$ -オキシアリルアニオンの種々の求電子剤での捕捉を試みた。この際は、亜リン酸ジエチルのカルコンへの1,2-付加と求電子剤への直接的な付加の競合の問題を回避するために、アリルアルコール**6**を $\alpha$ -オキシアリルアニオンの前駆体として用いた。検討の結果、本手法により触媒的に発生する $\alpha$ -オキシアリルアニオンは、カルコン誘導体のみならず様々なマイケルアクセプターやイミン、アルデヒドで捕捉可能であり、対応する付加生成物を良好な収率かつ中程度から良好なジアステレオ選択性で与えた(図11)。なお、得られた生成物のアルケニルホスフェート部位は容易にケト基へと変換することができる。

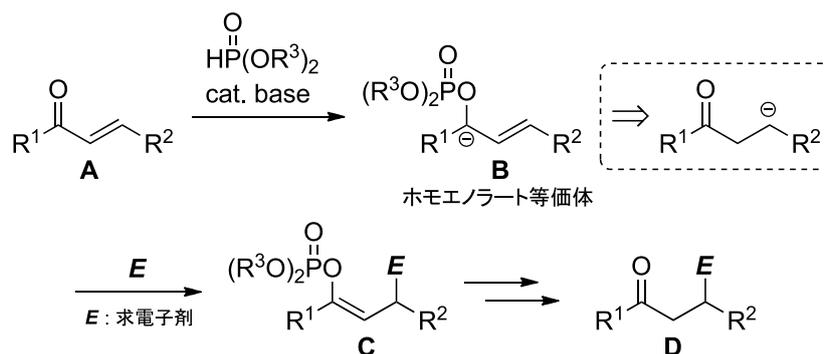


図9 [1,2]-ホスファ-ブルック転位を利用したホモエノラート等価体の発生と利用

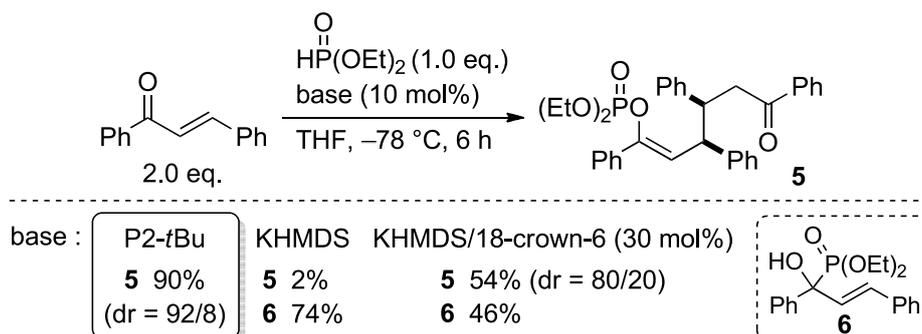


図10 カルコン誘導体の二量化反応

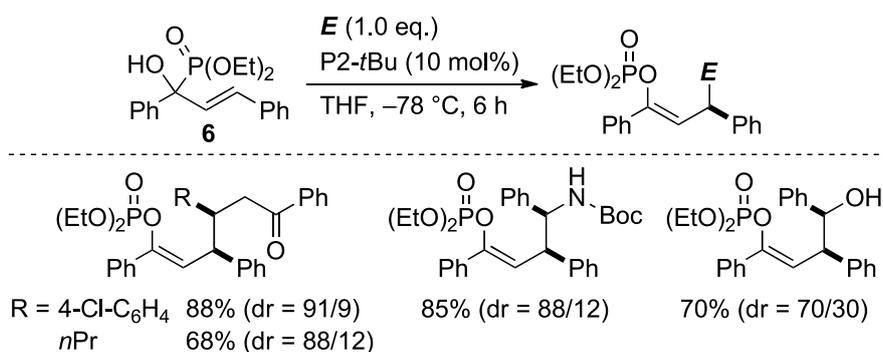


図11 ホモエノラート等価体の求電子剤への付加反応

## 04 | おわりに

有機塩基触媒を用いた新たな炭素-炭素結合生成反応の開発において、有機塩基への『超強塩基性』の付与の有効性が明らかとなってきた。不斉有機超強塩基触媒を用いることで、プロト求核剤の適用範囲が格段に広がった。また、強塩基性のホスファゼンを触媒として用いることで、[1,2]-ホスファ-ブルック転位による新たな高度分子変換が可能となった。その一方で、今後に向けた課題も多く残されている。例えば、キラルビス(グアニジノ)イミノホスホラン触媒による反応の立体選択性の制御が十分でない場合、この触媒に匹敵する塩基性をもつ不斉有機塩基触媒が他に存在しないために現状では打開する術がない。また、[1,2]-ホスファ-ブルック転位を利用した炭素-炭素結合生成反応については、反応のバリエーションや立体選択性の制御が課題となっている。これらの課題の克服を目指し、新たな不斉有機超強塩基触媒の開発ならびに新たな反応系の開発を進めているところである。

### 参考文献

- 1) C. Palomo, M. Oiarbide, R. López, *Chem Soc Rev* **38**(2), 632-653 (2009).
- 2) H. Suzuki, I. Sato, Y. Yamashita, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **137**(13), 4336-4339 (2015).
- 3) W. Bao, H. Kossen, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **139**(12), 4362-4365 (2017).
- 4) T. Ishikawa, T. Kumamoto, *Synthesis* **2006**(5), 737-752 (2006).
- 5) D. Leow, C.-H. Tan, *Chem Asian J* **4**(4), 488-507 (2009).
- 6) M. Terada, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **68**(11), 1159-1168 (2010).
- 7) D. Uruguchi, T. Ooi, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **68**(11), 1185-1194 (2010).
- 8) H. Krawczyk, M. Dziegielewski, D. Deredas, A. Albrecht, Ł. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **21**(29), 10268-10277 (2015).
- 9) J. S. Bandar, T. H. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **134**(12), 5552-5555 (2012).
- 10) M. G. Núñez, A. J. M. Farley, D. J. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **135**(44), 16348-16351 (2013).
- 11) T. Takeda, M. Terada, *J. Am. Chem. Soc.* **135**(41), 15306-15309 (2013).
- 12) T. Takeda, M. Terada, *Aust. J. Chem.* **67**(7), 1124-1128 (2014).
- 13) A. Kondoh, M. Oishi, T. Takeda, M. Terada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**(52), 15836-15839 (2015).
- 14) T. Takeda, A. Kondoh, M. Terada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**(15), 4734-4737 (2016).
- 15) A. Kondoh, M. Terada, *Org. Biomol. Chem.* **14**, 4704-4711 (2016).
- 16) A. Kondoh, R. Ozawa, T. Aoki, M. Terada, *Org. Biomol. Chem.* **15**, 7277-7281 (2017).
- 17) A. Kondoh, T. Aoki, M. Terada, *Org. Lett.* **16**(13), 3528-3531 (2014).
- 18) Y. Kondo, M. Ueno, Y. Tanaka, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **63**(5), 453-463 (2005).
- 19) A. Kondoh, T. Aoki, M. Terada, *Chem. Eur. J.* **21**(36), 12577-12580 (2015).
- 20) A. Kondoh, T. Aoki, M. Terada, *Chem. Eur. J.* **23**(12), 2769-2773 (2017).