

環境調和型合成反応を指向した水中ラジカル反応の開発

上田 昌史

Development of Radical Reactions in Water Aimed at Environmentally Benign Synthetic Reactions

Masafumi UEDA

Kobe Pharmaceutical University, 4-19-1 Motoyamakita, Higashinada, Kobe 658-8558, Japan

(Received March 17, 2004)

The aqueous medium radical reactions of a variety of imine derivatives such as oxime ether, oxime, hydrazone, nitron, and *N*-sulfonylimine were investigated. Triethylborane-mediated intermolecular alkyl radical addition to glyoxylic oxime ether, oxime, and nitron in water proceeded smoothly to give α -amino acid derivatives in good yields. Alkyl radical addition to *N*-sulfonylimine proceeded in aqueous media using zinc as a radical initiator. The zinc-mediated radical reaction of the hydrazone with a chiral camphorsultam provided the corresponding alkylated products with good diastereoselectivities, which could be converted into enantiomerically pure α -amino acids. The indium-mediated radical reactions provide new opportunities for carbon-carbon bond formation such as alkylation reactions of imines and 1,4-addition to electron-deficient olefins. The indium-mediated tandem reactions also proceeded effectively *via* two carbon-carbon bond-forming processes for the preparation of various types of functionalized cyclic compounds.

Key words—radical reaction; aqueous media; oxime ether; indium; environmentally benign reactions

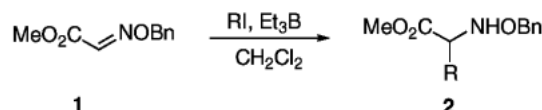
1. はじめに

近年、ラジカル反応は、厳密な無水条件や脱酸素条件を必要とせず、穏和な条件下で炭素—炭素結合を形成できる手法として活発に研究され始めた。^{1–8)}しかし、その多くの研究が毒性の高いスズヒドリド試薬を用いており、ラジカル反応のさらなる発展のためには、スズヒドリドに依存しない反応の開発が不可欠だと考えられている。特に、イミン類のラジカル反応においてスズヒドリドを用いた場合には、副反応として還元反応も進行する。⁹⁾筆者らは、それら有毒な試薬を用いない安全で環境に配慮したラジカル反応の開発を目的とした研究を展開している。

最近、筆者らはラジカル開始剤としてトリエチルボランを用いたオキシムエーテル **1** の分子間炭素ラジカル付加反応がスズヒドリド非存在下でも進行す

ることを見出した (Scheme 1).^{10,11)}

本反応は、トリエチルボランから発生したエチルラジカルがヨウ素原子移動反応を経由してアルキルラジカルに変換される。このアルキルラジカルが、トリエチルボランにより活性化されたオキシムエーテルに付加する。その後、生成したアミニルラジカルとトリエチルボランが反応し、エチルラジカルの再生を伴い、ラジカル連鎖反応が進行する。このようにトリエチルボランはラジカル開始剤のみでなく、ルイス酸やラジカル停止剤としても働き、オキシムエーテル基の活性化とラジカル連鎖反応の進行を促進していることを見出した (Fig. 1)。さらに、筆者らは、本反応を立体選択的な炭素ラジカル付加反応に展開するために、基質としてオキシムエーテル **3**¹²⁾ やニトロソ **5**¹³⁾ を用いて、 α -アミノ酸の不



Scheme 1. Radical Addition via Iodine Atom-Transfer Process

神戸薬科大学 (〒658-8558 神戸市東灘区本山北町 4-19-1)

e-mail: masa-u@kobepharma-u.ac.jp

*本総説は、平成 15 年度日本薬学会近畿支部奨励賞の受賞を記念して記述したものである。

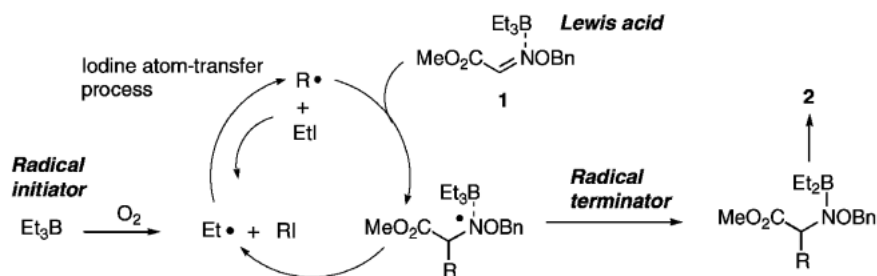
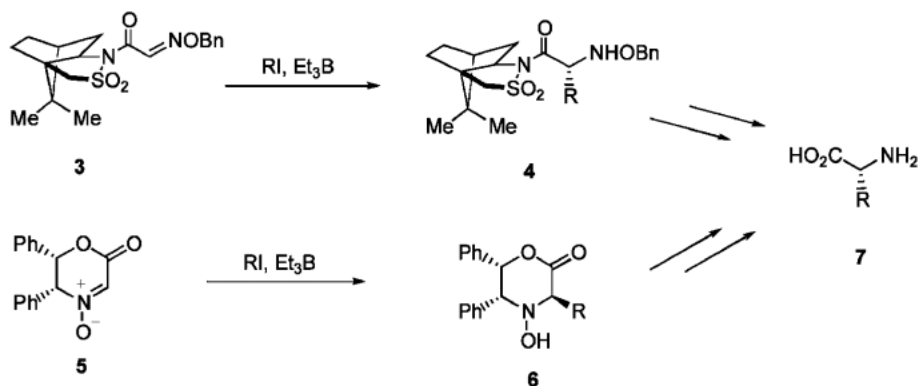
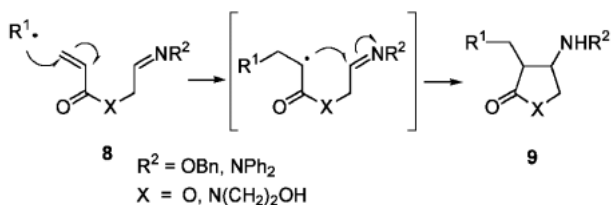


Fig. 1. Possible Reaction Pathway



Scheme 2. Diastereoselective Radical Addition Reaction



Scheme 3. Tandem Radical Addition-Cyclization Reaction

斉合成を行った (Scheme 2). これまでに、ニトロンのラジカル反応の例としては、ラジカル捕獲剤としての反応しか知られておらず、本反応はニトロンをラジカル受容体として合成反応に利用した最初の研究である。

さらに、分子間反応と分子内反応を組み合わせた反応として、2つの炭素—炭素結合を一挙に形成するタンデム型ラジカル付加—閉環反応を開発した (Scheme 3).¹⁴⁾ また、水の生成を伴うイミンの形成とラジカル反応をワンポットで行う α -アミノ酸類のワンポット合成の開発にも成功している。¹⁵⁾

筆者らは、前述の研究とともにラジカル種が水に対して安定であることに着目し、安価で安全である水を溶媒として用いた水中炭素—炭素結合形成ラジ

カル反応の開発研究も行っている。本稿では、水溶媒中でラジカル開始剤としてトリエチルボランや亜鉛を用いたイミン類への分子間炭素ラジカル付加反応の開発と1電子移動型ラジカル開始剤としてインジウムを用いたラジカル反応の開発について述べる。

2. トリエチルボランを用いたイミン類への水中ラジカル付加反応

一般に、中性炭素ラジカルは水に対して安定であるため、水中でのラジカル反応の開発が期待されている。^{16–23)}

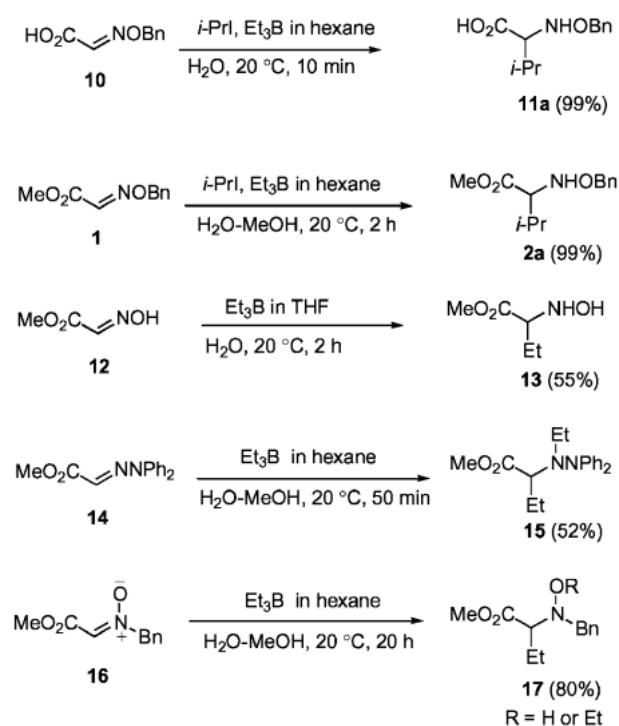
筆者らは、始めにラジカル開始剤として Et_3B を用いて、種々のイミン類への水中炭素ラジカル付加反応を検討した。²⁴⁾ 水に可溶性カルボキシル基を有するオキシムエーテル **10** へのイソプロピルラジカル付加反応を検討したところ、反応は10分で終了し、定量的に目的のイソプロピル体 **11a** が得られた (Scheme 4)。次に、オキシムエーテル **1**、オキシム **12**、ヒドラゾン **14**、ニトロン **16** など様々なイミン類への水中炭素ラジカル付加反応を検討した。その結果、基質により反応性が異なるものの、いずれの場合も目的の付加体を得られることが判明した。一般に、イミン類は水に不安定と考えられているた

め、その水中反応はほとんど研究されていなかった。本反応のように水中でも比較的安定なイミンを用いれば、目的の水中ラジカル反応が効率的に進行することを初めて明らかにした。

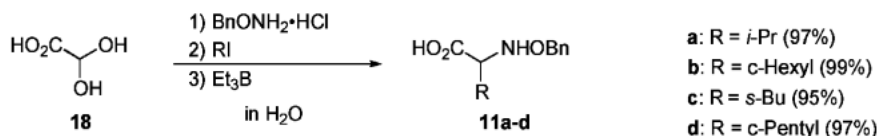
次に、本反応を α -アミノ酸類の水中ワンポット合成に応用した。グリオキシル酸水和物 **18**, $\text{BnONH}_2 \cdot \text{HCl}$, RI の 3 成分を用いて反応を検討したところ、水中でもオキシムエーテルが生成し、その後ラジカル反応を行うことにより、目的の α -アミノ酸誘導体 **11a–d** が得られた (Scheme 5)。

3. 亜鉛を用いたイミン類への水中ラジカル付加反応

現在、ラジカル反応の分野において、スズヒドリドを用いない原子移動反応や 1 電子移動反応の開発が望まれている。^{25–27} 著者らは金属亜鉛の 1 電子移動能に着目し、イミン類の水中ラジカル付加反応



Scheme 4. Et_3B -Mediated Radical Addition to Imine Derivatives in Water



Scheme 5. One-Pot Synthesis of α -Amino Acids in Water

を検討した。スルホニルイミン **19** を少量のジクロロメタンに溶かし、ヨウ化アルキルと亜鉛を加え、室温で激しく攪拌しながら、飽和塩化アンモニウム水溶液を 15 分かけて滴下した。その結果、イソプロピルやシクロヘキシルなど二級のアルキルラジカルとの反応では、良好な収率で、目的の付加体 **20** が得られた。この時、副生成物として少量の還元体 **21** も生成した (Table 1, entry 1–3)。また、嵩高い三級の *t*-ブチルラジカルとも速やかに反応し、目的の付加体が 66% の収率で得られた (entry 4)。しかし、不安定な一級のメチルラジカルとの反応では目的のメチル体は全く得られず、還元体が 16% の収率で得られた (entry 5)。アルキル付加体 **20** の生成経路に関しては、ヨウ化アルキルと亜鉛からアルキルラジカルが発生し、スルホニルイミンに付加し、生成したアミニルラジカルの亜鉛による 1 電子還元、プロトネーションを経て付加体 **20** が得られたと考えられる。また、還元体の生成経路に関しては、スルホニルイミン **19** が亜鉛により直接還元され、還元体 **21** が得られたと考えられる (Fig. 2).²⁸

次に、亜鉛によるカンファースルタムを有するオキシムエーテル **3** 及びヒドラゾン **22** への立体選択的水中ラジカル付加反応を検討した (Scheme 6)。

Table 1. Zinc-Mediated Alkyl Radical Addition to *N*-Sulfonylimine

Entry ^{a)}	R	Yield (%)	
		20	21
1	<i>i</i> -Pr	73	8
2	<i>c</i> -Pentyl	64	18
3	<i>s</i> -Bu	56	10
4	<i>t</i> -Bu	66	20
5	Me	0	16

a) Reactions were carried out with RI (5 equiv.) and zinc (7 equiv.). b) Isolated yield.

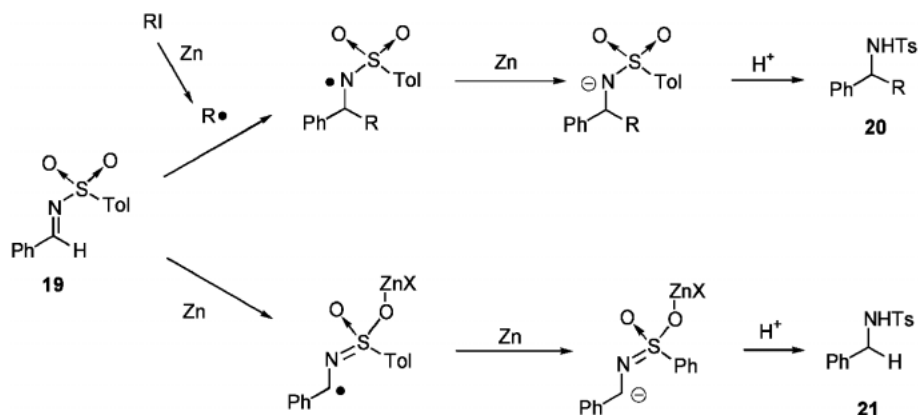
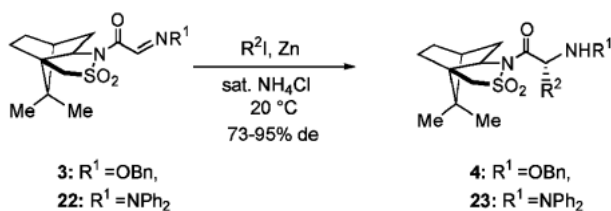
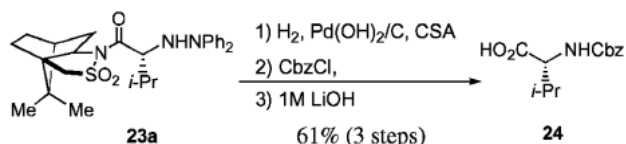


Fig. 2. Possible Reaction Pathway



Scheme 6. Zinc-Mediated Diastereoselective Radical Addition in Water

Scheme 7. Conversion into *N*-cbz-Valine

その結果、イミン部分の還元は起こらず、目的のラジカル反応が速やかに進行し、立体選択的に付加体が得られた。次に、得られた付加体 **23a** を加水分解による脱ジフェニルアミノ化、アミノ基の保護、加水分解を経てバリン誘導体 **24** へ変換し、 α -アミノ酸の不斉合成を達成した (Scheme 7).²⁹⁾

4. インジウムを用いた水中ラジカル付加反応

インジウムはアルカリ金属やアルカリ土類金属に匹敵するほどの低い第一イオン化ポテンシャルを有しており、水中でも安定な金属である。^{25-27,30)} そのため、インジウムを用いた水中反応は数多く報告されているが、その多くがアリルインジウム試薬を活性種としたカルボニル化合物のアリル化反応である。

そこで、筆者らはインジウムの1電子移動能に着目し、水中で1電子移動により活性化されていないヨウ化アルキルにおいてもアルキルラジカルを発生



Scheme 8. Indium-Mediated Generation of Alkyl Radicals

させることができるのではないかと考え、本研究に着手した (Scheme 8)。

4-1. インジウムを用いたイミン類及び電子不足オレフィンへの水中炭素ラジカル付加反応 始めに、インジウムのラジカル開始剤としての効果を確認するため、これまでの筆者らの研究でラジカル反応に対して高い反応性を示したオキシムエーテル **1** 及びヒドラゾン **14** へのイソプロピルラジカル付加反応を検討した。³¹⁾ まず、水-ジクロロメタン混合溶媒中、オキシムエーテルへのイソプロピルラジカル付加反応を行ったところ、反応終了には長時間を要したが、目的の付加体 **2a** が76%の収率で得られた (Table 2, entry 1)。興味深いことに、水の非存在下では反応は全く進行せず、反応の進行のためには水が必須であることが判明した (entry 2)。また、溶媒を水-メタノール均一系混合溶媒に変えて反応を行うと、反応時間が大幅に短縮された (entry 3)。さらに、ラジカル捕捉剤として有名なガルビノキシルフリーラジカルを添加すると反応が進行しなかったことから、本反応がラジカルを経由して進行していることが示唆された (entry 4)。また、ヒドラゾン **14** を基質としてイソプロピルラジカル付加反応を行ったところ、高収率で目的の付加体 **15a** が得られた。ヒドラゾンはオキシムエーテルに比べて加水分解を受けにくく、そのため、収率良く

Table 2. Indium-Mediated Isopropyl Radical Addition to Oxime Ether **1** and Hydrazone **14**

$$\text{MeO}_2\text{C}-\text{CH}=\text{NR}^1 \xrightarrow{\text{In}, i\text{-PrI}} \text{MeO}_2\text{C}-\text{CH}(\text{i-Pr})-\text{NHR}^1$$

1: R¹ = OBn
14: R¹ = NPh₂

2a: R¹ = OBn
15a: R¹ = NPh₂

Entry	R ¹	Solvent	Product	Time (h)	Yield (%) ^{a)}
1 ^{b)}	OBn	H ₂ O-CH ₂ Cl ₂	2a	22	76
2 ^{b)}	OBn	CH ₂ Cl ₂	2a	24	NR
3 ^{c)}	OBn	H ₂ O-MeOH	2a	0.5	74
4 ^{d)}	OBn	H ₂ O-MeOH	2a	0.5	NR
5 ^{e)}	NPh ₂	H ₂ O-MeOH	15a	1	98

a) Isolated yield. b) Reactions were carried out with *i*-PrI (5 equiv. × 2) and indium (7 equiv.).
 c) Reaction was carried out with *i*-PrI (4 equiv. × 2) and indium (7 equiv.). d) Reaction was carried out with galvinoxyl free radical (2 equiv.), *i*-PrI (4 equiv. × 2) and indium (7 equiv.).
 e) Reaction was carried out with *i*-PrI (5 equiv. × 2) and indium (7 equiv.).

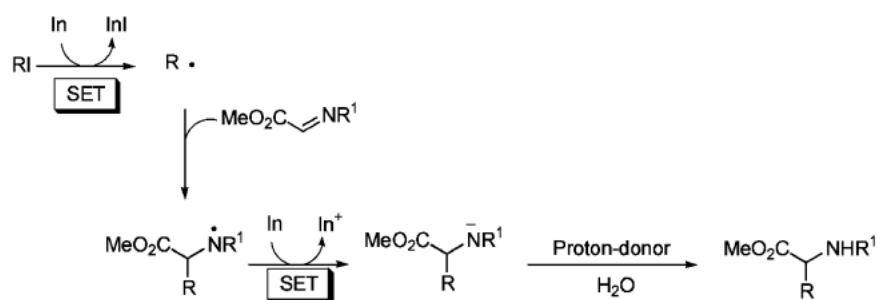
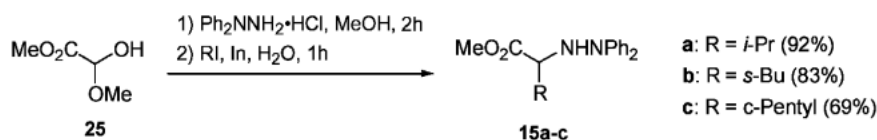


Fig. 3. Possible Reaction Pathway



Scheme 9. One-Pot Reaction

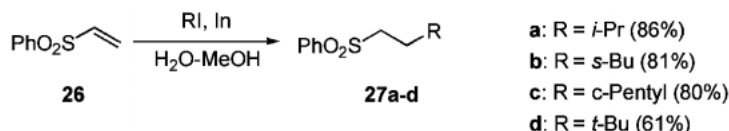
反応が進行したと考えられる。

本反応の反応経路は、以下のように考えられる (Fig. 3)。インジウムから RI への 1 電子移動により発生した炭素ラジカルがイミンに付加し、アミニルラジカルが生成する。さらにインジウムからの 1 電子移動によりアミドアニオンとなり、水と反応して目的の生成物が得られる。水はプロトン供給源として働くとともに、インジウムの活性化にも有効に働いていると考えられる。

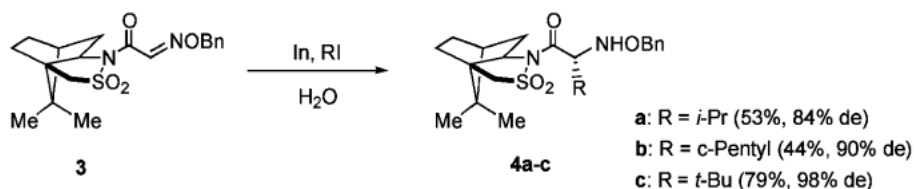
次に、本反応をワンポット反応に展開した。ワンポット反応は一般に抽出・精製の手間を省けるばかりでなく、有機溶媒の使用量を減らせるなどグリー

ンケミストリーの観点から望ましいとされている。グリオキシル酸誘導体 **25**、ジフェニルヒドラジン塩酸塩及びヨウ化アルキルの 3 成分を用いた α -アミノ酸のワンポット合成を検討した結果、水の脱離を伴うヒドラゾンの生成と、続くラジカル反応を経て目的の α -アミノ酸誘導体 **15a-c** が収率良く得られた (Scheme 9)。

さらに、電子不足なオレフィンとしてフェニルビニルスルホン **26** への Michael 型ラジカル付加反応を検討したところ、目的の付加体 **27a-d** が収率良く得られ、ラジカル開始剤としてのインジウムの汎用性が実証された (Scheme 10)。また、インジウ



Scheme 10. Indium-Mediated Michael-Type Reaction



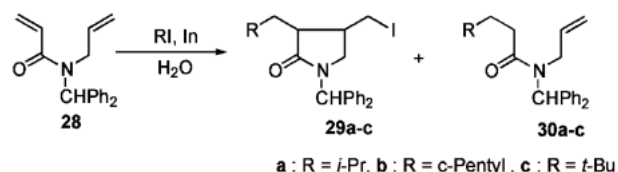
Scheme 11. Indium-Mediated Diastereoselective Radical Addition to Oxime Ether

ムは亜鉛とは異なり、ラジカルの発生に酸性条件を必要とせず、しかもイミンの還元反応などの副反応は起こらない点で優れている。

4-2. インジウムを用いた立体選択的水中ラジカル付加反応 次に、本反応を立体選択的なラジカル反応に展開した。一般にラジカル反応の立体制御は難しく、その開発は重要課題の1つである。^{8,32)} 不斉補助基としてカンファースルタムを有するオキシムエーテル **3** へのアルキルラジカル付加反応を行ったところ、目的の付加体 **4a-c** が高い立体選択性で得られた (Scheme 11)。特に、嵩高い三級の *t*-ブチルラジカルとの反応では、最も良い収率及び立体選択性で付加体 **4c** が得られた。また、アリルインジウムを活性種として用いたオキシムエーテル **3** への立体選択的水中アリル化反応にも成功した。³³⁾

4-3. インジウムを用いたタンデム型水中ラジカル反応 次に、水中で2つの炭素-炭素結合形成することを目的としてタンデム反応の開発に着手した。一度に数カ所の結合を形成するタンデム反応は、環境的観点からも重要である。始めに、分子内に α , β -不飽和カルボニル基を有するオレフィン **28** を基質として、インジウム、ヨウ化イソプロピルによる水中タンデム反応を検討した (Scheme 12)。

その結果、付加-閉環-ヨウ素化が進行したヨウ化物 **29a** が収率良く得られ、同時に1,4-付加体 **30a** も少量生成した (Table 3, entry 1)。また、有機溶媒としてジクロロメタンを共存させると、反応時間の延長が見られた。さらに、他のアルキルラジカルとの反応も速やかに進行した (entry 3,4)。ヨウ化物 **29** が得られたことから本反応はラジカル機構で



Scheme 12. Indium-Mediated Tandem Reaction in Water

進行していることが示唆される。次に、閉環体 **29a** の開環反応により付加体 **30a** が生成する可能性を検証するため、得られた閉環体 **29a** を水中、ヨウ化イソプロピルとインジウムで処理したが、ヨウ素の還元や、開環反応は起こらなかった。これらの結果に基づき反応経路を次のように考察した (Fig. 4)。

始めに、インジウムからヨウ化アルキルへの1電子移動により、アルキルラジカルが発生する。アルキルラジカルは求核的なラジカルであるため、求電子性の強い α , β -不飽和カルボニル基に選択的に付加し、 α -カルボニルラジカル **A** が生成し、その後、分子内に存在するオレフィンと反応することにより、一級ラジカル **B** が生成する。一級ラジカルは不安定なため、速やかに、ヨウ化アルキルに捕獲され、アルキルラジカルの発生を伴い、閉環体 **29** が得られたと考えられる。一方、付加体 **30** の生成経路に関しては、2つの経路が考えられる。すなわち、 α -カルボニルラジカル **A** がインジウムからの1電子移動を受け、カルボアニオン **C** が生成し、**30** が得られる経路と、始めに発生したアルキルラジカルがインジウムからの1電子移動を受け、アルキルインジウム試薬が生成し、イオニックに共役付加反応が起こる経路である。しかし、水中で反応が進行し

Table 3. Indium-Mediated Tandem Reaction of **28**

Entry	RI	Solvent	Time (h)	Yield (%) ^{a)}	
				29a–c ^{b)}	30a–c
1 ^{c)}	<i>i</i> -PrI	H ₂ O	2	63 (3.2 : 1)	13
2 ^{c)}	<i>i</i> -PrI	H ₂ O–CH ₂ Cl ₂ (4 : 1)	20	63 (4.7 : 1)	21
3 ^{c)}	<i>c</i> -Pentyl I	H ₂ O	2	65 (4.0 : 1)	9
4 ^{c)}	<i>t</i> -BuI	H ₂ O	2	38 (3.6 : 1)	19

a) Isolated yields. b) Ratio in parentheses is for *trans*:*cis*-selectivity of **29a–c**; The *trans*:*cis*-selectivities were determined by ¹H NMR analysis. c) Reactions were carried out with RI (5 equiv.×2) and In (2 equiv.) in H₂O at 20°C.

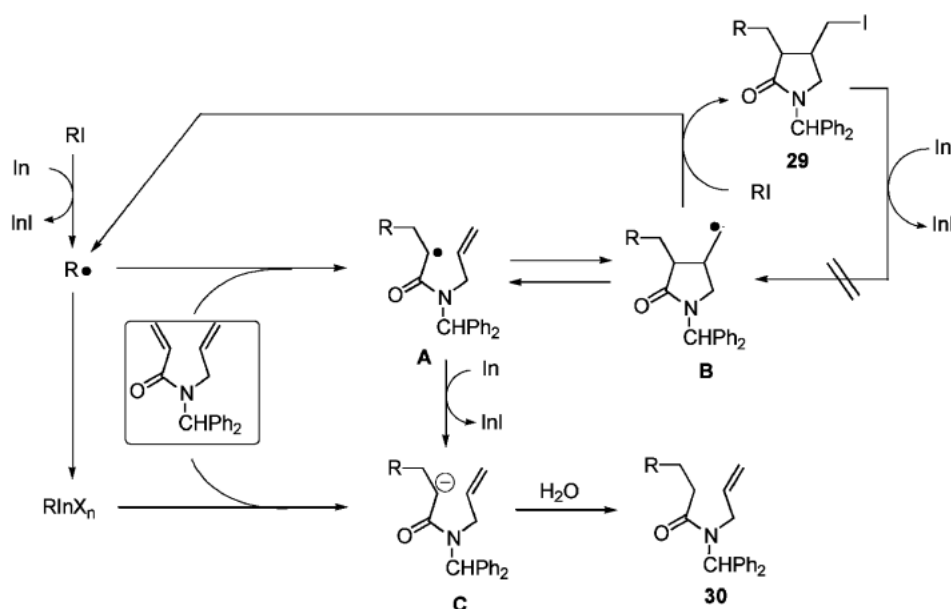
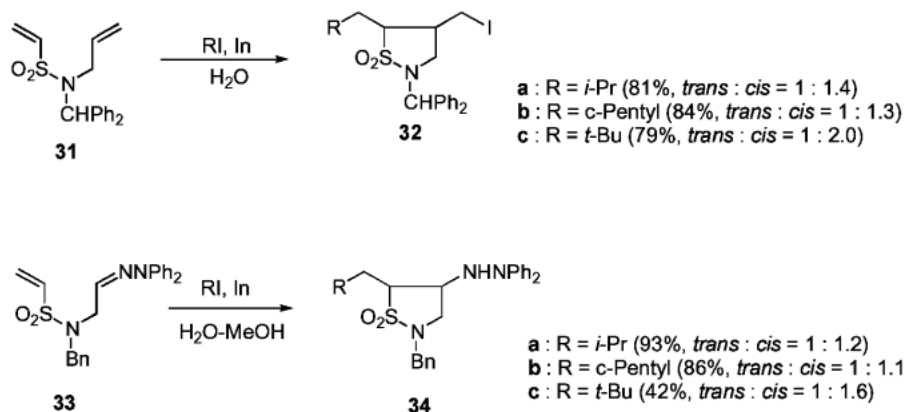


Fig. 4. Possible Reaction Pathway



Scheme 13. Tandem Radical Reaction of Sulfonamide

ていること、及び *t*-ブチル基の付加も容易に進行していることから、現在のところ、前者のラジカル反応経路で進行していると考えられる。

さらに、先の Michael 型ラジカル付加反応で高い

反応性を示したビニルスルホンをも分子内に有するオレフィン **31** を基質として、タンデム反応を検討した。その結果、目的の閉環体 **32** のみが高収率で得られた (Scheme 13)。本反応の特徴としては、2 つ

の炭素—炭素結合と1つの炭素—ヨウ素結合を一段階で構築する点が上げられる。さらに、ヒドラゾンをも有する基質 **33** のタンデム型付加—閉環反応も速やかに進行し、付加—閉環体 **34** が収率良く得られた。³⁴⁾

5. おわりに

筆者らは、環境調和型合成反応として水中ラジカル反応による炭素—炭素結合形成反応の開発に成功した。ラジカル開始剤としてトリエチルボラン、亜鉛及びインジウムを用いてイミン類への炭素ラジカル付加反応を検討し、立体選択的反応やワンポット反応に展開した。特に、筆者らはインジウムが水中で1電子移動型ラジカル開始剤と働くことを見出し、様々な水中ラジカル反応に展開してきた。溶媒としての水の利用は単に安価で無害だけでなく、保護—脱保護過程の省略や水中でしか起こらないユニークな新しい反応の発見につながると期待している。

謝辞 本研究を行うに当たり、ご指導とご支援を賜りました神戸薬科大学内藤猛章教授に厚くお礼申し上げます。また、本研究を推進するに当たり、ご協力いただきました共同研究者の皆様にも深く感謝いたします。なお、本研究は神戸薬科大学及び文部科学省科学研究費「若手研究(B)」のご支援により行われたものであり、併せて感謝いたします。

REFERENCES

- 1) Fossey J., Lefort D., Sorba J., "Free Radicals in Organic Chemistry." translated by Lomas J., John Wiley & Sons, New York, 1995.
- 2) Ryu I., Sonoda N., Curran D. P., *Chem. Rev.*, **96**, 177–194 (1996).
- 3) Snider B. B., *Chem. Rev.*, **96**, 339–363 (1996).
- 4) Giese B., Kopping B., Göbel T., Dickhaut J., Thoma G., Kulicke K. J., Trach F., *Org. React. (N.Y.)*, **48**, 301–856 (1996).
- 5) Renaud P., Gerster M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 2562–2579 (1998).
- 6) Sibi M. P., Porter N. A., *Acc. Chem. Res.*, **32**, 163–171 (1999).
- 7) Bowman W. R., Bridge C. F., Brookes P., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1–14 (2000).
- 8) "Radicals in Organic Synthesis" Vol. 1 and 2, eds. by Renaud P., Sibi M. P., Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- 9) Ueda M., Miyabe H., Namba M., Nakabayashi T., Naito T., *Tetrahedron Lett.*, **43**, 4369–4371 (2002).
- 10) Miyabe H., Ueda M., Yoshioka N., Naito T., *Synlett*, 465–467 (1999).
- 11) Miyabe H., Yoshioka N., Ueda M., Naito T., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3659–3660 (1998).
- 12) Miyabe H., Ushiro C., Ueda M., Yamakawa K., Naito T., *J. Org. Chem.*, **65**, 176–185 (2000).
- 13) Ueda M., Miyabe H., Teramachi M., Miyata O., Naito T., *Chem. Commun.*, 426–427 (2003).
- 14) Miyabe H., Ueda M., Fujii K., Nishimura A., Naito T., *J. Org. Chem.*, **68**, 5618–5626 (2003).
- 15) Miyabe H., Ueda M., Yoshioka N., Yamakawa K., Naito T., *Tetrahedron*, **56**, 2413–2420 (2000).
- 16) Yorimitsu H., Nakamura T., Shinokubo H., Oshima K., *J. Org. Chem.*, **63**, 8604–8605 (1998).
- 17) Yorimitsu H., Nakamura T., Shinokubo H., Oshima K., Omoto K., Fujimoto H., *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11043–11047 (2000).
- 18) Yorimitsu H., Shinokubo H., Oshima K., *Synlett*, 674–686 (2002).
- 19) Kita Y., Nambu H., Ramesh N. G., Anikumar G., Matsugi M., *Org. Lett.*, **3**, 1157–1160 (2001).
- 20) Nambu H., Anikumar G., Matsugi M., Kita Y., *Tetrahedron*, **59**, 77–85 (2003).
- 21) Nambu H., Hata K., Matsugi M., Kita Y., *Chem. Commun.*, 1082–1083 (2002).
- 22) Sugiura M., Hagio H., Kobayashi S., *Chem. Lett.*, **32**, 898–899 (2003).
- 23) Khan T. A., Tripoli R., Crawford J. J., Martin C. G., Murphy J. A., *Org Lett.*, **5**, 2971–2974 (2003).
- 24) Miyabe H., Ueda M., Naito T., *J. Org. Chem.*, **65**, 5043–5047 (2000).
- 25) Li C. J., *Chem. Rev.*, **93**, 2023–2035 (1993).
- 26) Lubineau R., Angé J., Queneau Y., *Synthesis*, 741–760 (1994).
- 27) Li C. J., *Tetrahedron*, **52**, 5643–5668 (1996).

-
- 28) Miyabe H., Ueda M., Naito T., *Chem. Commun.*, 2059–2060 (2000).
- 29) Ueda M., Miyabe H., Nishimura A., Sugino H., Naito T., *Tetrahedron: Asymmetry*, **14**, 2857–2859 (2003).
- 30) Podlech J., Maier T. C., *Synthesis*, 633–655 (2003).
- 31) Miyabe H., Ueda M., Nishimura A., Naito T., *Org. Lett.*, **4**, 131–134 (2002).
- 32) “Stereochemistry of Radical Reactions: Concepts, Guidelines, and Synthetic Applications,” eds. by Curran D. P., Porter N. A., Giese B., VCH, Weinheim, 1996.
- 33) Miyabe H., Nishimura A., Ueda M., Naito T., *Chem. Commun.*, 1454–1455 (2002).
- 34) Ueda M., Miyabe H., Nishimura A., Miyata O., Takemoto Y., Naito T., *Org. Lett.*, **5**, 3835–3838 (2003).