

## ロジウム触媒を用いる有機フッ素化合物の新反応の開発

佐藤 和之

## Development of New Reactions of Fluorine Compounds Using a Rhodium Catalyst

Kazuyuki SATO

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Setsunan University, 45-1 Nagaotoge-cho, Hirakata City 573-0101, Japan

(Received March 27, 2006)

Novel fluoroalkylated products where a  $\text{CF}_2\text{COOEt}$  group was introduced at the  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones or the Reformatsky-type products have been obtained selectively by the reaction of  $\text{BrCF}_2\text{COOEt}$  and  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones with  $\text{Et}_2\text{Zn}$  in the presence of  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  depending on the solvents. Furthermore, the novel  $\alpha$ -fluoroalkylated products could synthesize by using various halofluoroalkyl compounds ( $\text{R}_f\text{-X}$ ) instead of  $\text{BrCF}_2\text{COOEt}$ . On the other hand, this Reformatsky-type reaction by imines gave difluoro- $\beta$ -lactams or 3-amino-2,2-difluorocalboxylic esters without or with  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , selectively.

**Key words**—rhodium catalyst; fluoroalkylation; Reformatsky reaction;  $\beta$ -lactam; amino acid

## 1. はじめに

現在、有機フッ素化合物は医薬、農薬、液晶材料などの様々な分野で利用されている。<sup>1-4)</sup>特に医薬品に目を向けると、フッ素を分子内に含有する医薬品は世界医薬品銘柄別の売り上げ（2005年度）上位20位のうち約3割を占めている。これは有機フッ素化合物の化学的、生物学的及び物理学的特性を基盤とする薬理効果の発現・増強、薬物動態の改善が認知されつつあるからであろう。しかし、有機フッ素化合物は通常の有機化合物とは異なる反応性を示すため、その合成法に関する研究はいまだ十分に行われておらず、より効率的かつ簡便な合成法の探索が急務である。

そこで、筆者は有機フッ素化合物の特異な反応性に着目し、Rh触媒を利用した今までに報告例のない全く新しい反応の開発を目指した。以下、われわれが開発した反応を3章に分けて報告する。

## 2. ロジウム触媒を用いた新反応の発見

ロジウム触媒を用いた還元反応やホルミル化反応は古くから知られており、それらの反応は現在の有機合成化学の一端を担っている。<sup>5,6)</sup>近年、Miyaura

らはロジウム触媒を用いた $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物への1,4-付加反応を報告し、ロジウム触媒を用いた研究はより盛んに行われるようになった。<sup>7-10)</sup>そのような中、Hondaらはロジウム触媒存在下、ブromo酢酸エチルとカルボニル化合物のReformatsky型反応を報告した。<sup>11)</sup>

そこで筆者は、 $\text{BrCF}_2\text{COOEt}$  (**1**)をビルディングブロックとして用いる新反応の開発として、化合物**1**から導いた亜鉛試薬がロジウム触媒存在下、 $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物と反応し、1,4-付加体(**5**)を与えるものと期待し反応を検討したところ、目的の1,4-付加体(**5**)は得られず、1,2-付加体(**4**)とともにenoneの $\alpha$ -位に $\text{CF}_2\text{COOEt}$ 基が導入した化合物(**3**)が収率よく得られることを見出した(Scheme 1)。<sup>12)</sup>

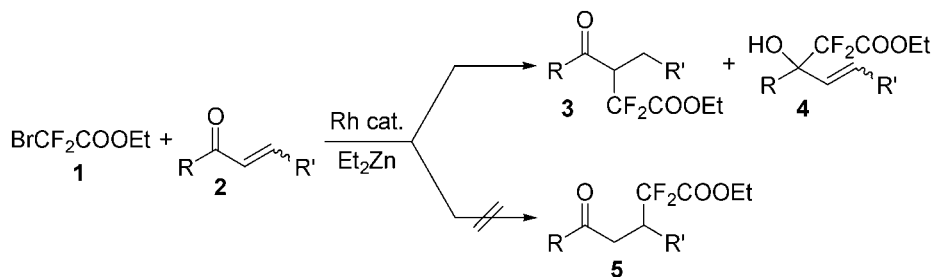
すなわち、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ のTHF溶液に**1**と2-cyclohexen-1-one (**2a**)を加え、 $0^\circ\text{C}$ で $\text{Et}_2\text{Zn}$ をゆっくり滴下したところ、少量のReformatsky型1,2-付加体(**4a**)とともに**2a**の $\alpha$ -位に $\text{CF}_2\text{COOEt}$ 基が導入された新規な化合物(**3a**)が高収率で得られた。種々の反応条件を検討した結果、興味深いことに、溶媒に $\text{CH}_3\text{CN}$ を用いて反応を行ったところ、**3a**は全く得られず**4a**のみが選択的に得られた(Scheme 2)。

Table 1に示すように、他の基質にこの反応を応

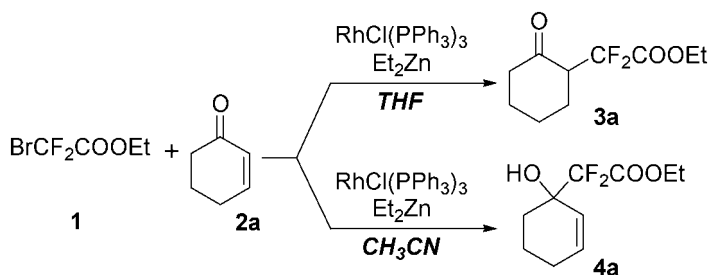
摂南大学薬学部 (〒573-0101 枚方市長尾峠町 45-1)

e-mail: sato@pharm.setsunan.ac.jp

本総説は、平成17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。



Scheme 1.



Scheme 2.

用したところ、**2a** では高収率かつ高選択的に **3a** が得られたが、**2b** では全く **3b** は得られなかった。また、収率や選択性に若干問題が残るが、entries 3—5 では対応する化合物 **3** が得られた。一方、entry 6 では 1,2-付加体 (**4f**) のみが得られた。以上の結果は、 $\alpha,\beta$ -不飽和ケトンの  $\beta$ -炭素上に 2 個の置換基があると **3** の生成が著しく阻害されることを示している。

### 3. $\alpha$ -位フルオロアルキル化反応の開発

**3-1.  $\alpha$ -位トリフルオロメチル化反応<sup>13)</sup>** 先の反応において、 $\text{BrCF}_2\text{COOEt}$  (**1**) の代わりに  $\text{CF}_3\text{I}$  (**6**) を用いても反応が進行するならば、この反応は enone の  $\alpha$ -位に選択的に  $\text{CF}_3$  基を導入する非常に効果的な反応になると考えた。そこで基質に 4-phenyl-3-buten-2-one (**2e**) を用い種々反応条件を検討したところ、予想通り **7e** が高収率で得られた。また興味深いことに、われわれが行った反応条件ではカルボニル基に  $\text{CF}_3$  基が導入された化合物 (**8**) は全く得られなかった (Scheme 3)。

次に Table 2 に示すように、本反応を種々の基質に応用したところ、反応は効果的に進行し目的の **7** が収率よく得られた。

**3-2. 反応機構** ここで本反応の機構について考察してみた。まず、**1** や **6** のようなハロフルオロ

アルキル化合物 ( $\text{R}_f\text{-X}$ ; **9**) と  $\text{Et}_2\text{Zn}$  が反応し亜鉛試薬が系内で生成しているならば、1,2-付加体や 1,4-付加体が得られるはずである。しかし、いずれも主生成物として得られていないことから、まずロジウム触媒が  $\text{Et}_2\text{Zn}$  と反応し、エチルロジウム錯体 (**11**) を経由してロジウムヒドリド錯体 (**12**) が生成すると考えた。次に **12** による **2** の 1,4-還元によりロジウムエノラート (**13**) が生じ、**9** の酸化的付加及び還元的脱離により  $\alpha$ -位付加体 (**10**) が得られ、同時にロジウム触媒が再生し触媒サイクルが回ると考えた (Fig. 1)。

**3-3.  $\alpha$ -位ペルフルオロアルキル化反応** もし、Fig. 1 のような機構により反応が進行するならば、種々の  $\text{R}_f\text{-X}$  (**9**) を用いると enone の  $\alpha$ -位に選択的に  $\text{R}_f$  基を導入できると考えた (Scheme 4)。

そこで、 $\alpha$ -位トリフルオロメチル化反応 (3-1 項)

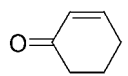
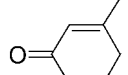
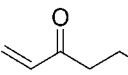
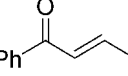
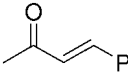
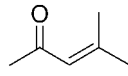


佐藤和之

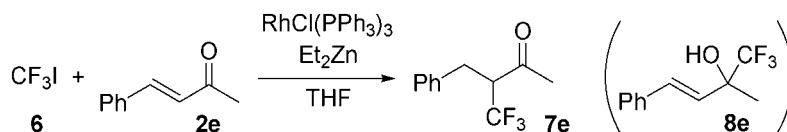
摂南大学薬学部薬化学研究室助手 (安藤研究室)。1973 年生まれ。和歌山県橋本市出身。摂南大学薬学部卒業、同大学院薬学研究科博士前期課程修了、同大学院薬学研究科博士後期課程中退。1999 年より摂南大学薬学部薬化学研究室 (熊懷研究室) 助手に就任。2005 年日本薬学会近畿支部奨励賞、2005 年有機合成化学協会ファイザー研究企画賞受賞。

Table 1. Reaction of **1** with Several  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones

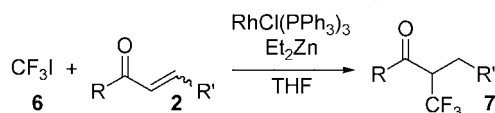
$$\text{BrCF}_2\text{COOEt} \quad \mathbf{1} + \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}' \quad \mathbf{2} \xrightarrow[\text{Et}_2\text{Zn}]{\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3} \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{CF}_2\text{COOEt})-\text{CH}_2-\text{R}' \quad \mathbf{3} + \text{HO}-\text{C}(\text{CF}_2\text{COOEt})-\text{CH}(\text{R}')-\text{CH}_2-\text{R}' \quad \mathbf{4}$$

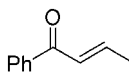
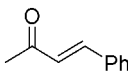
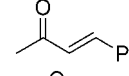
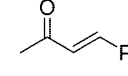
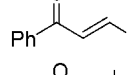

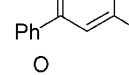

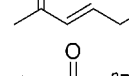

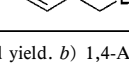
Entry	<b>2</b>	Time (h)	Yield of <b>3</b> (%) <sup>a,b</sup>	Yield of <b>4</b> (%) <sup>a,b</sup>
1	 <b>2a</b>	0.5	71	4
2	 <b>2b</b>	4	0	63
3	 <b>2c</b>	3	25	0
4	 <b>2d</b>	3	10	38
5	 <b>2e</b>	4	38	12
6	 <b>2f</b>	4	0	45

<sup>a</sup>) Isolated yield. <sup>b</sup>) Purified by ODS column chromatography.



Scheme 3.

Table 2.  $\alpha$ -Trifluoromethylation of Various  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones

Entry	<b>2</b>	Time (h)	Yield of <b>7</b> (%) <sup>a</sup>	Entry	<b>2</b>	Time (h)	Yield of <b>7</b> (%) <sup>a</sup>
1	 <b>2d</b>	1	35	7	 <b>2k</b>	1	65
2	 <b>2e</b>	0.5	77	8	 <b>2l</b>	1	65
3	 <b>2g</b>	1	31	9	 <b>2a</b>	0.5	55
4	 <b>2h</b>	3	0	10	 <b>2m</b>	1	53
5	 <b>2i</b>	1	67	11	 <b>2n</b>	0.5	0 <sup>b</sup>
6	 <b>2j</b>	1	59				

<sup>a</sup>) Isolated yield. <sup>b</sup>) 1,4-Adduct was obtained in 44%.

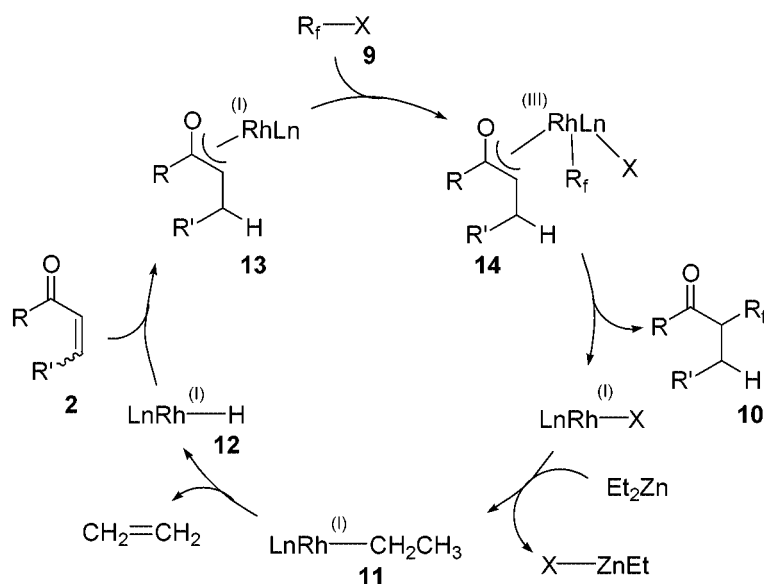
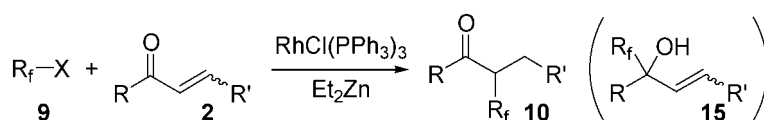
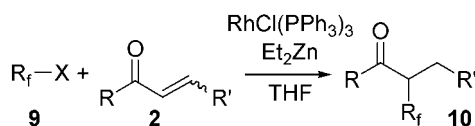


Fig. 1.



Scheme 4.

Table 3.  $\alpha$ -Fluoroalkylation Using Several Halofluoroalkyl Compounds

Entry	R <sub>f</sub> -X	2	Time (h)	Yield of 10 (%)	Entry	R <sub>f</sub> -X	2	Time (h)	Yield of 10 (%)		
1	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> -I	9-1	2a	2	52	5	Ph-C≡C-CF <sub>2</sub> -Br	9-3	2a	22	0 <sup>a)</sup>
2	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> -I	9-1	2e	1	62	6	Cl-CF <sub>2</sub> COOMe	9-4	2a	5	0
3	C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> -I	9-2	2a	3	41	7	Br-CF <sub>2</sub> COOEt	1	2a	0.5	71 <sup>b)</sup>
4	C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> -I	9-2	2e	1	46	8	I-CF <sub>2</sub> COOEt	9-5	2a	0.5	68

a) 1,2-Addition product (15a-3) was obtained in 19% yield. b) 1,2-Addition product (4a) was obtained in 4% yield with 3a.

と同一条件を用い、反応を検討したところ、用いる基質によっては 1,2-付加体 (15) が得られるものの、予想通り 10 が得られた (Table 3)。また entries 6—8 で分かるように、塩素化合物では 10 を与えなかったが、臭素、ヨウ素化合物では収率よく反応が進行した。これは臭素化合物、ヨウ素化合物は塩素化合物に比べロジウムエノラート (13) への酸化的付加が容易に進行するためと考えられる。

また、系内で 12 を発生できるなら、Et<sub>2</sub>Zn 以外

のアルキル金属試薬やヒドリド試薬を用いても反応が進行すると推測できる (Fig. 2)。そこで、活性種にロジウムヒドリド錯体 (12) が関与していることを確認するために、種々のアルキル金属試薬及びヒドリド試薬共存下の反応を検討した (Table 4)。その結果、Et<sub>2</sub>Zn 以外の大抵の試薬では生成物を得ることができなかったが、entries 4, 5, 7 のような試薬では反応が進行した。この結果は、われわれが提案した機構を経て反応が進行していることを強く支

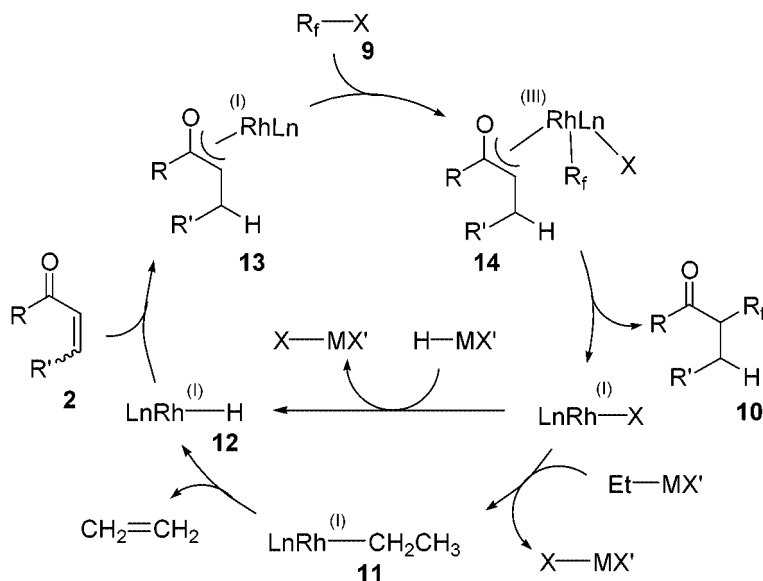
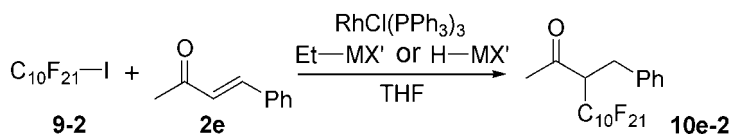


Fig. 2.

Table 4. Examination of Various Alkyl Metals or Metal Hydrides



Entry	Et-MX'	Temp. (°C)	Time (h)	Yield (%)	Entry	H-MX'	Temp. (°C)	Time (h)	Yield (%)
1	Et <sub>3</sub> Al	0 to RT	48	0	6	NaH	0 to RT	3	0
2	Et <sub>3</sub> B	0 to RT	48	nr	7	NaBH <sub>4</sub>	0 to RT	1	9
3	Et <sub>2</sub> Zn	0 to RT	1	46	8	DIBAL	0	1	0
4	EtMgBr	0	1	27	9	LiAlH <sub>4</sub>	0 to RT	1	0
5	Et <sub>2</sub> Mg <sup>a)</sup>	0 to RT	1	45	10	Et <sub>3</sub> SiH	0 to RT	48	0

a) See Refs. 14 and 15.

持するものと考えられる。

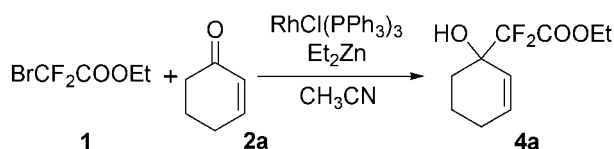
#### 4. Reformatsky 型反応の開発

**4-1. カルボニル化合物との Reformatsky 型反応<sup>12)</sup>** ハロジフルオロ酢酸エステルを用いる Reformatsky 反応は分子内に CF<sub>2</sub> 基を導入する最も効果的な手法である。<sup>16-18)</sup>しかし、BrCF<sub>2</sub>COOEt (1) とケトン類との Reformatsky 反応は、厳しい反応条件の必要性や金属亜鉛の活性化の煩雑性などの理由により収率よく Reformatsky 型 1,2-付加体 (4) を得るのは困難である。近年、TMS-X<sup>19-21)</sup> や TDAE<sup>22,23)</sup>, CeCl<sub>3</sub><sup>24)</sup> などの添加剤を用いた反応が報告され、緩和な反応条件でも 4 が得られるようになったが、金属亜鉛の活性化の煩雑性はいまだ解決されておらず、活性化の方法により

生成物の収率が変化する。そこでわれわれは 2 章で述べた反応が 1 つの解決法になり得ると考えた。

すなわち、RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の CH<sub>3</sub>CN 溶液に 1 と 2-cyclohexen-1-one (2a) を加え、0°C で Et<sub>2</sub>Zn をゆっくり滴下したところ、高収率かつ選択的に 4a が得られた (Scheme 5)。引き続き、この反応を種々のカルボニル化合物に応用したところ、予想通り高収率で 4 が得られた (Table 5)。

芳香族アルデヒド類との反応では、置換基効果に影響されることなく反応は円滑に進行した。また脂肪族アルデヒド類との反応も円滑に進行し、高収率で 4 が得られた。さらに、この反応は種々のケトン類にも応用でき、緩和な条件下で収率よく 4 が得られることを見出した。



Scheme 5.

Table 5. Reformatsky-type Reaction of **1** with Various Carbonyl Compounds

Entry	<b>2</b>	Temp. (°C)	Time (h)	Yield <sup>a)</sup> (%)
1	Ph-CHO	0	4.5	86
2	4-MeO-Ph-CHO	0	5	93
3	4-Cl-Ph-CHO	0 to RT	0.5	94
4	4-MeOOC-Ph-CHO	0 to RT	1	81
5		0 to RT	0.5	72
6	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -CHO	0 to RT	0.5	82
7	Ph-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CHO	0 to RT	1	82
8		0	1	80
9		0 to RT	1	78
10		0 to RT	0.5	91 <sup>b)</sup>
11		0 to RT	7	85

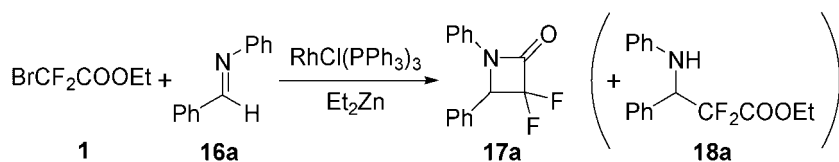
a) Isolated yield. b) **1** and Et<sub>2</sub>Zn were used 3 Eq.

#### 4-2. イミン類との Reformatsky 型反応<sup>25)</sup>

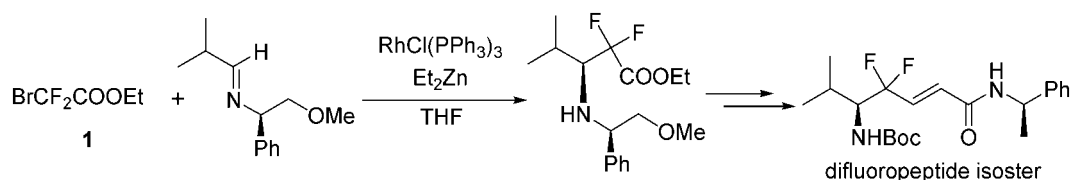
Honda らはロジウム触媒を用いたブromo酢酸エチルとイミン類との Reformatsky 型反応も報告している.<sup>26)</sup> 一方, **1** とカルボニル化合物との Reformatsky 型反応は円滑に進行したことから, われわれもこの反応をイミン類に適用できると考えた. そこで, RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の THF 溶液に **1** と *N*-benzylideneaniline (**16a**) を加え, 0°C で Et<sub>2</sub>Zn をゆっくり滴下したところ difluoro-β-lactam 体 (**17a**) が 62% の収率で得られた. 収率の改善を目指し種々反応を検討した結果, 溶媒に CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> を用いたとき 67% と最も収率よく **17a** が得られた (Scheme 6).

通常, **1** と **16** の Reformatsky 反応はフッ素の電気陰性度が大きいいため **17** を選択的に与える.<sup>27-29)</sup> 一方, 近年, Fujii らはペプチドイソスターの合成途中で **1** と **16** の反応による 3-amino-2,2-difluorocarboxylic ester (**18**) の合成を報告している (Scheme 7).<sup>30)</sup> そこで, われわれは **1** を用いても **17** と **18** が作り分けられると考え種々反応を検討した. しかし, この反応ではロジウムの量や反応溶媒を変化させても **18** は全く得られず, **17** のみを得られた. そこで種々の基質にこの反応を応用した (Table 6).

Entries 1-6 に示すような芳香族イミン類では置換基に関わらず収率よく **17** が得られたが, entry 7 や entries 8, 9 のような脂肪族イミン類では反応はあまり進行しなかった. また, entries 1, 2, 10, 11 から分かるように, 窒素上の置換基は反応に影響を及ぼすことなく **17** を与えたが, entries 12, 13 のよ



Scheme 6.



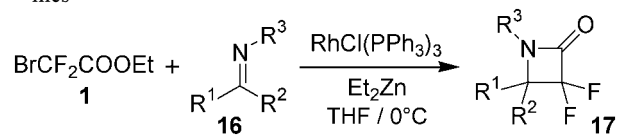
Scheme 7.

うな ketimine 類では収率は低下した。しかし、ここに示した基質を用いた場合でも、**18** は全く得られなかった。

**4-3. Difluoro- $\beta$ -lactam と 3-Amino-2,2-difluoro-carboxylic Ester の選択的合成法** 改めて Fujii らの反応<sup>30)</sup> を詳しく精査したところ、彼らは反応に用いるイミンを系中で合成し、精製操作を行わず反応を行っていた。そこで、entry 2 に示すように one-pot で合成したイミン (**16b**) を用い反応を検討したところ、**18b** が主生成物として得られた (Scheme 8, Table 7)。

この結果から、われわれは反応系中の水が **17** と **18** の生成に関与していると考え、種々反応条件を

Table 6. Reformatsky-type Reaction of **1** with Various Imines



Entry	<b>16</b>			Time (h)	Yield of <b>17</b> (%)	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>			
1	Ph	H	Ph	a	2	67
2	Ph	H	Bn	b	1	83
3	4-MeO-Ph	H	Bn	c	6	93
4	4- <sup>i</sup> Pr-Ph	H	Bn	d	1	80
5	4-Cl-Ph	H	Bn	e	1	82
6	4-MeOOC-Ph	H	Bn	f	1	80
7	4-NO <sub>2</sub> -Ph	H	Bn	g	7	Trace
8	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	Bn	h	18	35
9	<sup>t</sup> Bu	H	Bn	i	17	nr
10	Ph	H	Me	j	2	62
11	Ph	H	<sup>t</sup> Bu	k	21	86
12	Ph	Me	Bn	l	2	44
13	Ph	Ph	Bn	m	46	8 <sup>a)</sup>

a) The reaction was refluxed.

検討したところ、entry 7 に示すように、MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O を系中に添加することにより選択的に **18b** が得られることを見出した。また、この反応を他の基質に応用したところ、電子供与性、求引性の官能基を持つイミン (**16c**, **16e**) を用いても反応は円滑に進行し、**18** を選択的に与えることが分かった (Scheme 9)。

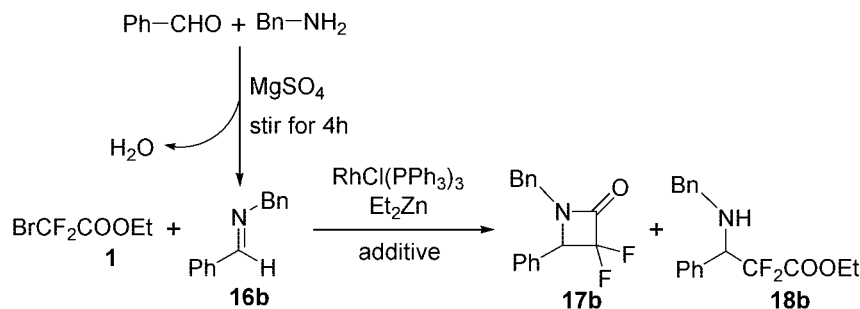
## 5. おわりに

以上述べてきたように、筆者はロジウム触媒を用いた有機フッ素化合物の新反応を開発した。まず  $\alpha$ -位フルオロアルキル化反応では種々のフルオロアルキル基を導入できることを見出した。特に、ケトンの  $\alpha$ -位に CF<sub>3</sub> 基を選択的に導入できたことは、医薬品の合成などにおいて役立つと考えている。また、 $\alpha$ -位フルオロアルキル化反応の反応機構もある程度解明できた。このことから、今後収率の改善や不斉合成なども可能と考える。

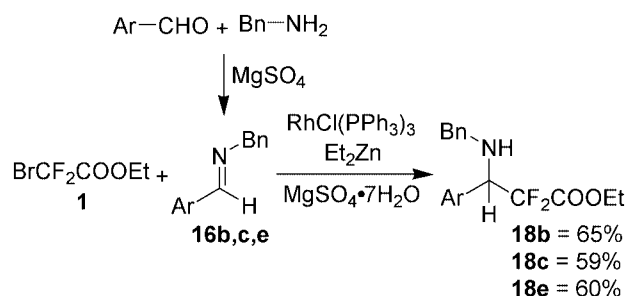
一方、ロジウム触媒を用いる Reformatsky 型反応では、アルデヒド類だけでなくケトン類を用いても緩和な条件下で収率よく Reformatsky 型 1,2-付

Table 7. Selective Formation of **17** and **18**

Entry	Used imine ( <b>16b</b> )	Additive (eq.)	Yield (%)	
			<b>17b</b>	<b>18b</b>
1	Distilled	None	83	Trace
2	One-pot synthesized	None	8	46
3	After filtration of MgSO <sub>4</sub>	None	59	4
4	Distilled	MgSO <sub>4</sub> (excess)	64	5
5	Distilled	BnNH <sub>2</sub> (cat.)	80	3
6	Distilled	H <sub>2</sub> O (1)	16	48
7	Distilled	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (excess)	Trace	65



Scheme 8.



Scheme 9.

加体 (4) が得られた。また、イミン類との反応においては、系中に  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  を添加するか否かで difluoro- $\beta$ -lactam (17) と 3-amino-2,2-difluorocarboxylic ester (18) を作り分けられることも分かった。

このように、ロジウム触媒を利用することにより様々な有機フッ素化合物を得ることができた。今後、ここに述べた反応がフッ素化学の一層の発展に寄与することを期待する。

**謝辞** 本研究は、摂南大学薬学部薬化学研究室、熊懷稜丸教授の下で行われたものであり、先生には終始ご懇到なるご指導ご鞭撻を賜りましたことを衷心より感謝いたします。また、本研究に際し、実験の細部に至るまでご指導ご助言を賜りました摂南大学薬学部薬化学研究室安藤 章教授、並びに表雅章博士に深く感謝いたします。本研究にご協力頂いた摂南大学薬学部薬化学研究室卒業研究生の皆様にも深く感謝いたします。最後に、本研究を行うに当たり、 $\text{CF}_3\text{I}$  を提供していただきました東ソー・エフテック株式会社に深く感謝いたします。

## REFERENCES

- Smart B. E., *Chem. Rev.*, **96**, 1555–1823 (1996).
- Resnati G., Soloshonok V. A., *Tetrahedron*, **52**, 1–330 (1996).
- Filler R., Kobayashi Y., Yagupolskii L. M., “Organofluorine Compounds in Medicinal Chemistry and Biomedical Applications,” Elsevier, Amsterdam, 1993.
- Welch J. T., *Tetrahedron*, **43**, 3123–3197 (1987).
- Tsuji J., “Transition Metal Reagents and

Catalysts: Innovations in Organic Synthesis,” John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 2002.

- Beller M., Bolm C., “Transition Metals for Organic Synthesis,” VCM, Weinheim, 1998.
- Hayashi T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 13–21 (2004).
- Fagnou K., Lautens M., *Chem. Rev.*, **103**, 169–196 (2003).
- Hayashi T., *Synlett*, 879–887 (2001).
- Miyaura N., *ACS Symp. Ser.*, **783**, 94–107 (2001).
- Kanai K., Wakabayashi H., Honda T., *Org. Lett.*, **2**, 2549–2551 (2000).
- Sato K., Tarui A., Kita T., Ishida Y., Tamura H., Omote M., Ando A., Kumadaki I., *Tetrahedron Lett.*, **45**, 5735–5737 (2004).
- Sato K., Omote M., Ando A., Kumadaki I., *Org. Lett.*, **6**, 4359–4361 (2004).
- Böhm V. P. W., Schulze V., Brönstrup M., Müller M., Hoffmann R. W., *Organometallics*, **22**, 2925–2930 (2003).
- Tobia D., Baranski J., Rickborn B., *J. Org. Chem.*, **54**, 4253–4256 (1989).
- Braun M., Vonderhagen A., Waldmüller D., *Liebigs Ann.*, 1447–1450 (1995).
- Lang E. W., Schaub B., *Tetrahedron Lett.*, **29**, 2943–2946 (1988).
- Hallinan E. A., Fried J., *Tetrahedron Lett.*, **25**, 2301–2302 (1984).
- Kobayashi S., Tanaka H., Amii H., Uneyama K., *Tetrahedron*, **59**, 1547–1552 (2003).
- Clavel P., Biran C., Bordeau M., Roques N., Trevin S., *Tetrahedron Lett.*, **41**, 8763–8767 (2000).
- Kitagawa O., Taguchi T., Kobayashi Y., *Tetrahedron Lett.*, **29**, 1803–1806 (1988).
- Ocampo R., Dolbier Jr. W. R., Abboud K. A., Zuluaga F., *J. Org. Chem.*, **67**, 72–78 (2002).
- Shen Y., Qi M., *J. Fluorine Chem.*, **67**, 229–232 (1994).
- Medebielle M., Kato K., Dolbier Jr. W. R., *Synlett*, 1541–1543 (2002).
- Sato K., Tarui A., Matsuda S., Omote M., Ando A., Kumadaki I., *Tetrahedron Lett.*, **46**, 7679–7681 (2005).
- Kanai K., Wakabayashi H., Honda T., *Heterocycles*, **58**, 47–51 (2002).
- Marcotte S., Pannecoucke X., Feasson C.,



- Quirion J. -C., *J. Org. Chem.*, **64**, 8461–8464 (1999).
- 28) Angelastro M. R., Bey P., Mehdi S., Peet N. P., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2**, 1235–1238 (1992).
- 29) Taguchi T., Kitagawa O., Suda Y., Ohkawa S., Hashimoto A., Iitaka Y., Kobayashi Y., *Tetrahedron Lett.*, **29**, 5291–5294 (1988).
- 30) Otaka A., Watanabe J., Yukimasa A., Sasaki Y., Watanabe H., Kinoshita T., Oishi S., Tamamura H., Fujii N., *J. Org. Chem.*, **69**, 1634–1645 (2004).