

パラジウム触媒反応の酸化的付加の制御と新反応開拓

塚本 裕一

Development of New Palladium (0)-Catalyzed Reactions Based on Novel Oxidative Addition Mode

Hirokazu TSUKAMOTO

Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University, 6-3 Aramaki-aza aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8578, Japan

(Received April 2, 2008)

We have developed palladium (0)/monophosphine-catalyzed trans-selective arylyative, alkenylative, alkylative, and alkynylative cyclization reactions of alkyne-aldehydes and -ketones with organoboron reagents. These reactions afford six-membered allylic alcohols with *endo* tri- or tetra-substituted olefin groups and/or five-membered counterparts with *exo* olefin groups. The ratios of these products are dramatically affected by alkyne substituents as well as the phosphine ligand. The remarkable trans selectivity of the process results from the novel reaction mechanism involving 'anti-Wacker'-type oxidative addition. Although the cyclization reactions are influenced by the length of the tether between the alkyne and carbonyl group, they can be applied to a multi-component synthesis of biologically important indenenes bearing three substituent groups at 1, 2, 3-positions from available *o*-ethynylbenzaldehyde derivatives. A two-component coupling reaction in methanol provides 1*H*-indenols, while a three-component reaction involving secondary aliphatic amines as the third component in DMF affords 1*H*-indenamines. This method allows combinatorial preparation of unsymmetrically substituted 1*H*-indenenes that cannot be prepared *via* previous synthetic routes. The same catalytic system can also transform allene-carbonyl compounds into 3-cyclohexenols and -cyclopentenols with alkyl, aryl, alkenyl, alkynyl, and boryl groups at C-3. Microwave irradiation efficiently increases not only the reaction rate but also the product yield by suppressing formation of hydroarylation byproducts. Cyclization of optically active 1,3-disubstituted allene-aldehyde reveals that the reaction proceeds through not carbopalladation but 'anti-Wacker'-type oxidative addition.

Key words—palladium (0); organoboron reagents; trans-selective alkylative cyclization; alkyne-aldehyde; allene-aldehyde; 'anti-Wacker'-type oxidative addition

有機合成において、パラジウムは最も汎用されている遷移金属触媒の1つであり、有機触媒ではなし得なかった炭素-炭素、炭素-ヘテロ原子、炭素-水素結合をいとも簡単に生成させることができる。また、配位子の選択によって反応性を大きく変化させることができるのも遷移金属触媒の魅力であり、近年、新規な配位子の開発によりさらなる適用範囲の拡大がなされている。¹⁾ 筆者は、「パラジウム触媒への酸化的付加」をキーワードとし、これまでパラジウム触媒の酸化剤として用いられることのなかった

反応基質への展開を、独自の発想によって行ってきた。

パラジウム触媒反応における反応基質（酸化剤）として、ハロゲン化アリール・アリルなどの有機ハロゲン化合物がこれまで主として用いられてきたが、ハロゲン元素などの脱離基の導入は、その調製工程を必要とするだけでなく、反応系中に酸を生成するため、中和剤として添加した塩基によって反応終了後には化学量論量の塩の副生をもたらしてしまう。したがって、高い反応性と温和な反応条件を併せ持つ優れた反応剤ではあるものの、昨今の有機合成反応において要求されている「環境調和」や「原子効率」などの観点において十分なものとは言い難い。

本総説では、有機ホウ素試薬を用いたアルキンや

東北大学大学院薬学研究科（〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉6-3）

e-mail: hirokazu@mail.pharm.tohoku.ac.jp

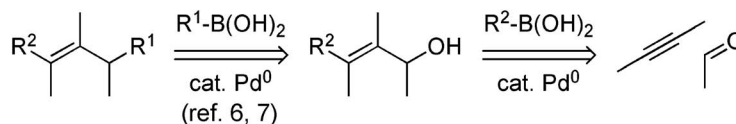
本総説は、平成19年度日本薬学会東北支部奨励賞の受賞を記念して記述したものである。

アレンを有するカルボニル化合物の環化・カップリング反応による3置換シクロアルケノール類の合成法²⁻⁴⁾について紹介する。本環化・カップリング反応は、有機ホウ素試薬の安定性、入手容易さ、毒性の低さ、官能基共存性に加え、脱離基の導入工程も塩基の添加も必要としないため、「環境調和」に優れている。また、ここに示す実験結果は、本環化反応が電子豊富な0価パラジウム触媒の不飽和結合を介した分子内求電子剤への求核攻撃（アンチWacker型酸化的付加⁵⁾）という新しい反応機構によって進行していることを示唆している。

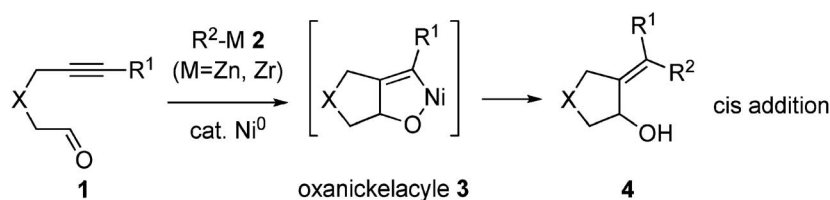
なお、筆者らは、このほかにもアリルアルコールと有機ボロン酸試薬との直接的クロスカップリング反応⁶⁻⁸⁾、アリルエーテルの環状1,3-ジカルボニル化合物を用いた脱アリル化反応⁹⁻¹¹⁾、アリアルトシラートの還元的切断反応^{12,13)}など、これまでパラジウム触媒の酸化剤として用いられることの少なかった反応基質の変換反応を見い出している。興味のある方は、引用論文を参考にして頂きたい。

筆者らは、既に0価パラジウム触媒を用いたアリルアルコールと有機ボロン酸試薬の直接的クロスカップリング反応^{6,7)}を報告しているが、出発原料となるアリルアルコールには市販されているものが少なく、特に多置換オレフィンを有するアリルアルコールを立体選択的に得ることは容易ではない。そこで、アリルアルコール自体を0価パラジウム触媒及び有機ボロン酸試薬の組み合わせを用いて効率的に構築することができれば、さらなる多様性に富ん

だ構造変換が可能になると考えた (Scheme 1)。0価ニッケル触媒を利用した、アルキン、アルデヒド及び有機金属試薬の3成分連結反応によるアリルアルコール合成法は、温和な反応条件下、1工程で多置換型アリルアルコールを与える重要な反応の1つであり、有機金属試薬はアルキンに対しシス付加することが知られている。^{14,15)} 本反応は、亜鉛やジルコニウムなどの求核性の低い有機金属試薬 **2** を用いるため、分子内反応にも適用可能であり、4置換環外オレフィンを有する環状アリルアルコール **4** を、比較的単純な構造を持つアルキン-アルデヒド **1** から得ることができる (Scheme 2)。一方、ニッケルと同族の0価パラジウム触媒がこのような3成分連結反応に用いられることはなかった。これは恐らく、パラジウム触媒を用いたカルボニル基への付加反応の反応例がほとんどないことに起因している。また、同族の0価ニッケル触媒がアルキンとアルデヒドの配位によりオキサニッケラサイクル **3** の形成を伴う酸化的付加を受けるのに対し、筆者の知る限りカルボニル基とのπ配位錯体が報告されていないパラジウム触媒にそのような環化触媒作用そのものが存在すると予測されていなかったためであろう。さらに、0価パラジウム触媒は、アリアルボロン酸存在下、アルキンのヒドロアリル化反応を進行させることが報告されており、¹⁶⁾ 3成分連結反応への利用は期待できないように思われた。しかしながら、筆者らは本反応においてパラジウム触媒と有機ホウ素試薬の組み合わせを用いることができ



Scheme 1. Direct Cross-coupling Reaction between Allylic Alcohols and Organoboronic Acids & Three-component Coupling Reaction between Alkynes, Aldehydes, and Organoboronic Acids



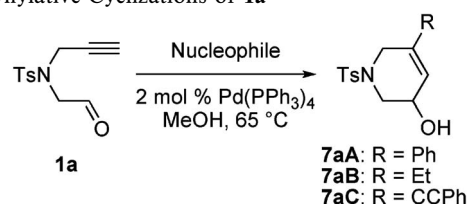
Scheme 2. Cis-selective Ni⁰-catalyzed Alkylative Cyclization of Alkyne-aldehyde **1** with Organometallics **2**

ば、安定性に乏しいニッケル触媒及び有機亜鉛試薬に代わる実用的手法になるものと考えた。また、パラジウム触媒とニッケル触媒とでは、カルボニル基との相互作用が異なることが予想されたため、その立体選択性の差異にも興味を持ち、反応開発に着手することとした。ちょうどその頃、林らによって光学活性ジエン配位子を利用した1価ロジウム触媒と有機ボロン酸**5**の組み合わせによる、カルボロレーション中間体**6**を経るアルキン-アルデヒド**1**のシスカつエナンチオ選択的な環化反応 (Scheme 3)^{17,18)}が報告され、落胆した記憶がある。しかしながら、われわれは0価パラジウム触媒を用いた場合には、従来の遷移金属触媒では果たすことのできなかったトランス選択性が発現し、アリルアルコール**7**及び**8**が得られることを明らかとした (Scheme 4)。この発見は、その新しい反応機構のみならず、多様性指向型有機合成¹⁹⁾の観点においても注目になるものであった。²⁾

まず、末端アルキン-アルデヒド**1a**を基質とし、フェニルボロン酸 (**5A**) 存在下、触媒としてテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウムを用い、メタノール溶媒中 65°C にて加熱、かく拌を行ったところ、環化体**7aA**が単一生成物として得られた (Table 1, Entry 1)。本環化反応においてはメタノール溶媒が必須であり、非プロトン性溶媒を用いた場合にはヒドロアリール化¹⁶⁾が副反応として進行する。各種官能基や、電子供与性基及び電子求引

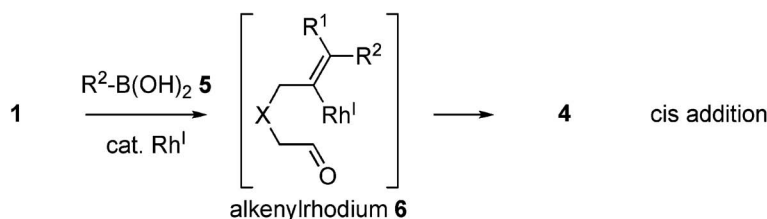
性基を有するアリールボロン酸、ヘテロアリールボロン酸、アルケニルボロン酸も求核剤として反応し、高収率で対応する6員環アリルアルコールを与えた。 β -水素を有したトリアルキルホウ素を用いた際には、 β -水素脱離を伴うことなく望むアルキル化体を与えた (Entry 2)。また、触媒量のヨウ化銅存在下、過剰量の末端アルキンを用いることによってアルキニル基の導入も可能である (Entry 3)。求電子剤としてケトンを利用する場合には、反応温度を 80°C とし、反応時間を延長することによって高収率で3級アリルアルコールを得ることができ。なお、本反応では顕著な Thorpe-Ingold 効果²⁰⁾が観測され、エーテル酸素やメチレン炭素をテザー

Table 1. Pd(PPh₃)₄-catalyzed Arylative, Alkylative, and Alkynylative Cyclizations of **1a**

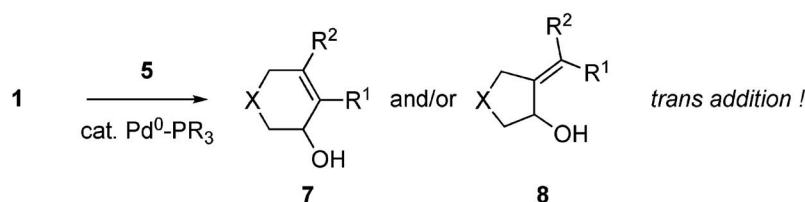


Entry	Nucleophile	Product	Time (h)	Yield (%)
1 ^{a)}	PhB(OH) ₂	7aA	6	92
2 ^{b)}	Et ₃ B	7aB	9	100
3 ^{a,c)}	PhCCH-CuI	7aC	6	92

^{a)} Reaction with 1.5 equiv. of nucleophile. ^{b)} Reaction with 2.0 equiv. of nucleophile. ^{c)} Reaction with 8 mol% of CuI.



Scheme 3. Cis-selective Rh^I-catalyzed Arylative Cyclization of **1** with Arylboronic Acid **5**



Scheme 4. Trans-selective Pd⁰-catalyzed Alkylative Cyclization of **1** with **5**

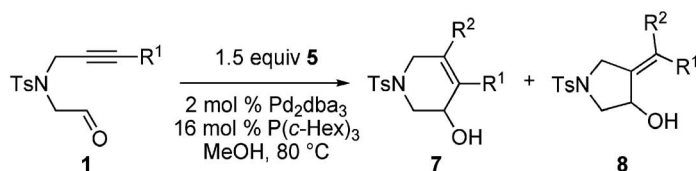
とするものや、テザーが2元素及び4元素のアルキン-アルデヒド化合物では、環化生成物が得られなかった。

次に、内部アルキンを有するアルデヒド **1b-d** を用いて同様に環化反応を試みたが、反応は全く進行しなかった。そこで、様々なホスフィン配位子を用いて検討した結果、トリフェニルホスフィンより σ -供与性の高いトリシクロヘキシルホスフィンを配位子として用いることにより、トランス付加が進行し、6員環及び5員環アリルアルコール **7-8** の混合物が得られた (Table 2, Entries 1-3)。これら環化体の生成比はアルキン上の置換基の立体及び電子的因子により変化し、置換基のアルキル鎖が長いほど環化反応が遅く、6員環アリルアルコールの生成比が向上した (Entries 1, 2)。また、アリール基をアルキン末端に導入すると環化反応が促進され、カルボニルとアリール基の結合した *sp* 炭素との間に優先的に結合が生成した (Entry 3)。また、トリフェニルホスフィンを配位子として用いた場合と対照的に、末端アルキンを有するアルデヒド **1a** は5員

環アリルアルコール **8** を優先的に与えた (Entry 4)。

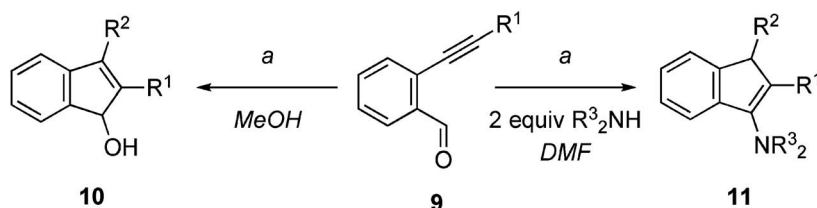
このアルキン末端上のアリール基導入による環化反応の促進は、4-アルキナール **9** においても観測され、トリシクロヘキシルホスフィンを配位子として用いると、望む2,3-二置換インデノール **10** が得られた (Scheme 5, **9**→**10**)。インデノール **10** は生物活性物質や機能性物質として注目されているが、その合成法²¹⁻³¹⁾の多くは、オルト位にカルボニル基を有する芳香族メタル中間体を利用したアルキンのカルボメタル化によるものであり、非対称アルキンを用いた際の位置選択性はアルキン上の2つの置換基に依存し、基質に依存しない完全な制御を行うことができない。筆者らの開発した手法は、完全な位置選択性を持ってインデノールを与えるため、これまでの合成法とは一線を画した画期的な合成法であると言える。詳細な検討の結果、アルキン末端の置換基としてはアリール基のみならず、アルケニル基やアルキニル基においても環化反応が進行し、無置換体やアルキル置換体では進行しない。インデノールの2位アルキル体 **10b** を直接得ることはできな

Table 2. Pd⁰-PCy₃-catalyzed Arylative Cyclizations of **1a-d**



Entry	1	R ¹	Time (h)	Yield (%)	7 : 8 ^{a)}
1 ^{b)}	1b	Me	2	90	61 : 39
2 ^{b)}	1c	Bu	8	66	83 : 17
3 ^{c)}	1d	<i>p</i> -Me-C ₆ H ₄	1	97	93 : 7
4 ^{b)}	1a	H	0.2	78	32 : 68

a) The ratio is based on isolated yields. b) PhB(OH)₂ is the nucleophile. c) *p*-MeO-C₆H₄B(OH)₂ is the nucleophile.



R¹ = Aryl, Alkenyl, and Alkynyl

^a 1.5 equiv **5**, 5 mol % Pd⁰-PCy₃, 80 °C

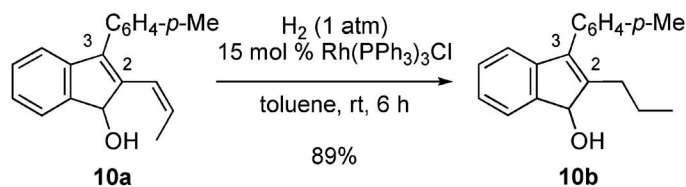
Scheme 5. Pd⁰-PCy₃-catalyzed Alkylative Cyclizations of 4-Alkynal **9**

ったが、アルケニル体 **10a** の選択的な還元により得ることが可能である (Scheme 6).

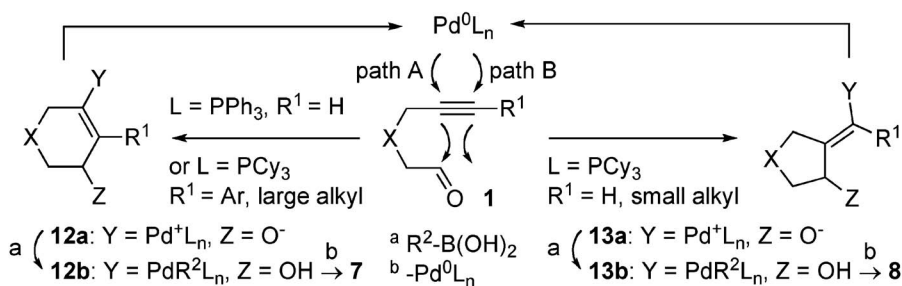
さらに、脂肪族 2 級アミンを第三成分とした多成分連結反応により、インデナミン **11** が得られることも明らかとなった (Scheme 5, **9**→**11**). エナミン体 **11** は、反応系中に一度生成した熱力学的に不安定な環状アリルアミンが、塩基性条件下異性化することによって生じたものと考えられる。なお、インデノール合成においては、メタノールが必須な反応溶媒であったが、インデナミン合成においては DMF 溶媒が最もよい結果を与えた。DMF 溶媒中アミン非存在下においては、インデノール **10** が生成しないこと、また別途合成した **10** を同反応条件で処理してもインデナミン **11** に変換されないことから、本反応はアルデヒドとアミンから生成したイミニウムイオンが求電子剤として働き、進行したものと考えられる。

これらの環化・カップリング反応において共通に観測されたトランス選択性は、シス選択性を示す 0 価ニッケル触媒によるオキサメタラサイクル形成を伴う酸化的付加や、1 価ロジウム触媒によるカルボメタレーションによる反応機構を否定し、Scheme 7 に示す反応機構を示唆している。すなわち、本環化反応が電子豊富な 0 価パラジウム触媒の不飽和結合を介した分子内求電子剤への求核攻撃 (アンチ Wacker 型酸化的付加⁵⁾) という新しい反応機構に

よって進行しているものと考えられる。酸化的付加により生じたアルケニルパラジウム (II) 中間体 **12**–**13a** は有機ホウ素試薬とトランスメタリ化、続く **12**–**13b** からの還元的脱離により触媒サイクルが成立する。カルボニル基への付加反応において、メタノール溶媒が必須であったのはバルクの水素結合によるカルボニル基の活性化が必須であることを示唆しており、より求電子性の高いイミニウムイオンにおいてはそのような活性化を必要とせず、環化反応が進行するものと思われる。また、酸化的付加の様式 (位置選択性) は、パラジウム上のホスフィン配位子の σ -供与性に大きく依存し、 σ -供与性の低いトリフェニルホスフィンが配位したパラジウム触媒は求核性が低いため、環化の際に立体障害を生じないように無置換のアルキン末端とカルボニル基が結合を生成する (Scheme 7, path A)。アルキン末端へのアルキル基の導入は、アルキン上の電子密度を向上させると同時に、環化の際の立体障害を増加させるため、本環化反応は進行しない。一方、 σ -供与性が高く、より嵩高いトリシクロヘキシルホスフィンが配位したパラジウム触媒は、内部アルキンをも攻撃できる十分な求核性を有しており、環化の際の立体障害よりも、アルキンへの求核攻撃の際の立体障害が効いてくるため、より立体障害の少ない炭素上に攻撃する。アリール基は、パラジウム触媒の求核攻撃により一時的に生じるアニオンを共鳴安



Scheme 6. Preparation of 2-Alkyl-1H-indenol **10b** via Chemoselective Hydrogenation of **10a**



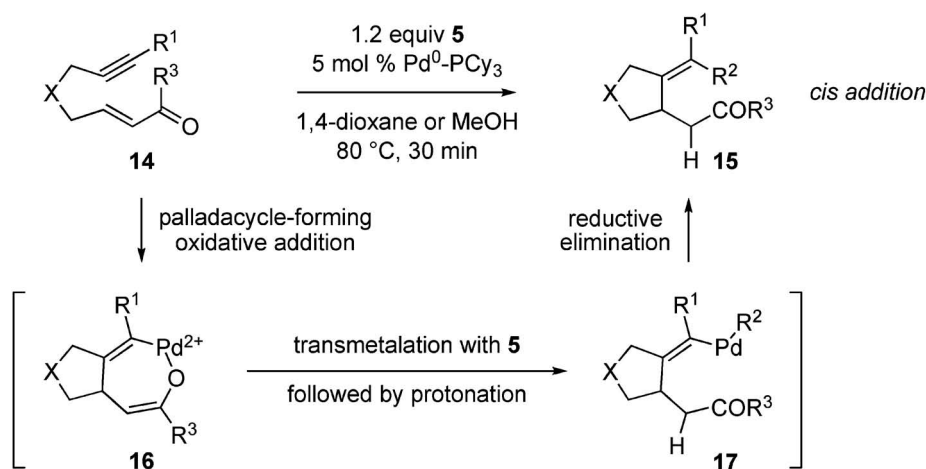
Scheme 7. Plausible Reaction Mechanism

定化することが可能であるため、その β 炭素への求核攻撃を位置付けることができるものと考えられる。

では、なぜパラジウム触媒が同族のニッケル触媒とは全く異なる立体選択性を示すのだろうか？この選択性の差異がニッケル触媒とパラジウム触媒のカルボニル基との π 錯体形成能の差に起因すると仮定すると、求電子剤によってその選択性は変化する可能性がある。そこで、求電子剤を α, β -不飽和カルボニル基に変えて環化反応を検討したところ、有機金属試薬と α, β -不飽和カルボニル化合物がアルキンに対しシス付加した環状化合物 **15** が得られた (Scheme 8).³²⁾ この結果は、パラジウム触媒を用いたアルキン-アルデヒドの環化反応と対照的であるが、ニッケル触媒と有機亜鉛試薬を用いた場合は

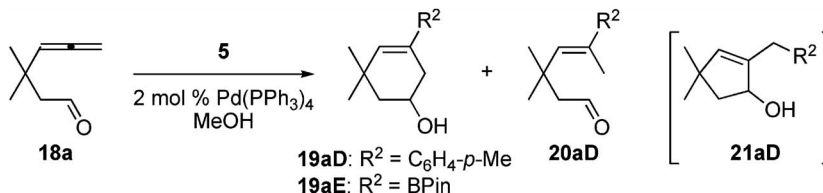
同様の選択性であり、³³⁾ パラジウム触媒の炭素-炭素二重結合への π 錯体形成能が炭素-酸素二重結合のそれに比べて高いために、酸化的付加の様式がニッケル触媒と同様のメタラサイクル形成機構に変化したことを示唆している。

続いて、不飽和結合をアルキンからアレンとし、そのカルボニル化合物の環化・カップリング反応を行うことにした (Table 3).⁴⁾ これまでにその環化反応が検討されていなかった 4,5-ジエン-アルデヒド **18a** を、アルキン-アルデヒドと同様の反応条件 (小過剰のアリールボロン酸とテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム触媒存在下、メタノール溶媒中 65°C にて加熱・かく拌) に付した場合には、3 位置置換 3-シクロヘキセノール **19aD** とともにヒドロアリール化体 **20aD**³⁴⁻³⁶⁾ が多く副生した



Scheme 8. Cis-selective Pd⁰-catalyzed Arylative Cyclization of **14**

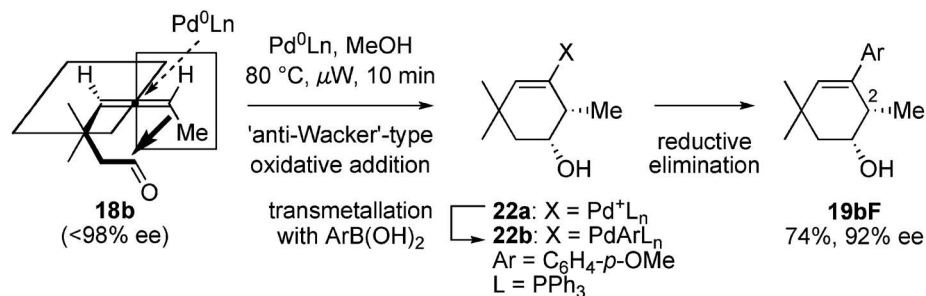
Table 3. Pd(PPh₃)₄-catalyzed Arylative and Borative Cyclizations of **18a**



Entry	5 ^{a)}	Product	Temp (°C)	Time (min)	Yield (%)
1	<i>p</i> -Me-C ₆ H ₄ B(OH) ₂ 5D	19aD	65	60	54 (24) ^{b)}
2	5D	19aD	80	60	69 (10) ^{b)}
3	5D	19aD	80, μ W	10	86 (trace) ^{b)}
4	(BPin) ₂ ^{c)} 5E	19aE	80, μ W	10	85

a) Reaction with 1.5 equiv. of **5D** or 2 equiv. of **5E**. b) **20aD** is also obtained in the yields shown in parenthesis.

c) Pin = pinacolato.

Scheme 9. Arylative Cyclization of Optically Active **18b** and Plausible Reaction Mechanism

(Entry 1). 反応条件の最適化の結果、反応温度を $80\text{ }^\circ\text{C}$ とし、マイクロ波照射下反応を行うと、その副生を抑えることができた (Entries 1, 2 vs. 3). なお、0 価パラジウム触媒への酸化的付加がアレン末端の sp^2 炭素上で起きたと考えられる 5 員環アリルアルコール **21aD** は生成しなかった. アルケニル基, アルキル基, アルキニル基のほか, 有機金属試薬としてビス (ピナコラート) ジボロンを用いることによってボロン酸エステルの導入も可能であった (Entry 4). 軸性不斉を有するアレン **18b** を反応基質とし, 環化体 **19bF** の 2 位の立体化学を決定することで, カルボニル基と有機ボロン酸がアレン末端側の π 平面に対し形式上トランス付加していることも明らかにした (Scheme 9). この結果は, 本反応がアルキン-アルデヒドの環化・カップリング反応と同様に, アンチ Wacker 型酸化的付加により進行していることを示唆している. また, テザーの鎖長が一炭素短い基質においても同様に環化反応は進行しシクロペンタノールを与えるが, 鎖長が一炭素長い基質においては, アレン内側の sp^2 炭素上で環化反応が進行しシクロペンタノールを与えるものの, 化学収率及びジアステレオ選択性において満足できるものではなかった. この問題は, 触媒を酢酸パラジウム-SEGPHOS に変えることにより解決し, カルボパラデーショ型反応機構を経たシスカつエナンチオ選択的な環化・カップリング反応への展開に成功している.³⁷⁾

以上, 筆者らは 0 価パラジウム触媒と有機ホウ素試薬の組み合わせを用いたアルキンやアレンを有するカルボニル化合物の環化・カップリング反応を開発し, 先例のないトランス選択性を見出した. 本反応は新規なアンチ Wacker 型酸化的付加反応機構によって進行しているものと推測されるが, そのト

ランス選択性の発現理由は依然として明白でない. また, 有機ホウ素試薬とパラジウム触媒の共同作用によって環化反応が進行している可能性も否定できない. 今後, 反応機構の詳細を明らかとするとともに, 不斉反応への展開, 生物活性を有する脂環式化合物やヘテロ環化合物などの合成への応用も行っていきたいと考えている.

謝辞 本研究は, 東北大学大学院薬学研究科・分子変換化学分野・根東研究室において行われたものであり, 自由気ままな研究生生活を許して頂き, また日本薬学会東北支部奨励賞に推薦して頂きました研究室主催の根東義則教授に感謝いたします. 研究遂行にご助力して頂いた上野達彦, 松本友孝, 鈴木孝典, 内山朋美, 鈴木理紗子修士, 佐藤雅紀学士には格別の感謝の意を表します. また, 日本学術振興会若手研究 (B) 及び第 19 回 (2006 年度) 有機合成化学協会「萬有製薬研究企画賞」, 第 16 回 (2003 年度) 有機合成化学協会「コンビナトリアル・ケミストリー研究会・研究企画賞」のご支援に対し厚く御礼申し上げます.

REFERENCES

- 1) Christmann U., Vilar R., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 366–374 (2005) and references therein.
- 2) Tsukamoto H., Ueno T., Kondo Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1406–1407 (2006).
- 3) Tsukamoto H., Ueno T., Kondo Y., *Org. Lett.*, **9**, 3033–3036 (2007).
- 4) Tsukamoto H., Matsumoto T., Kondo Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 388–389 (2008).
- 5) Camacho D. H., Saito S., Yamamoto Y., *Tetrahedron Lett.*, **43**, 1085 (2002).

- 6) Tsukamoto H., Sato M., Kondo Y., *Chem. Commun.*, 1200–1201 (2004).
- 7) Tsukamoto H., Uchiyama T., Suzuki T., Kondo Y., *Org. Biom. Chem.* (in press).
- 8) Tsukamoto H., Suzuki T., Sato M., Kondo Y., *Tetrahedron Lett.*, **48**, 8438–8441 (2007).
- 9) Tsukamoto H., Kondo Y., *Synlett*, 1061–1063 (2003).
- 10) Tsukamoto H., Suzuki T., Kondo Y., *Synlett*, 1105–1108 (2003).
- 11) Tsukamoto H., Suzuki T., Kondo Y., *Synlett*, 3131–3136 (2007).
- 12) Tsukamoto H., Suzuki R., Kondo Y., *J. Comb. Chem.*, **8**, 289–292 (2006).
- 13) Tsukamoto H., Suzuki R., Kondo Y., *Synlett*, 2005–2008 (2008).
- 14) Oblinger E., Montgomery J., *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9065–9066 (1997).
- 15) Ni Y., Amarasinghe K. K. D., Montgomery J., *Org. Lett.*, **4**, 1743–1745 (2002).
- 16) Oh C. H., Jung H. H., Kim K. S., Kim N., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 805–808 (2003).
- 17) Shintani R., Okamoto K., Otomaru Y., Ueyama K., Hayashi T., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 54–55 (2005).
- 18) Miura T., Shimada M., Murakami M., *Synlett*, 667–669 (2005).
- 19) Burke M. D., Schreiber S. L., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 46–58 (2004) and reference therein.
- 20) Jung M. E., Piizzi G., *Chem. Rev.*, **105**, 1735–1766 (2005).
- 21) Quan L. G., Gevorgyan V., Yamamoto Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3545–3546 (1999).
- 22) Gevorgyan V., Quan L. G., Yamamoto Y., *Tetrahedron Lett.*, **40**, 4089–4092 (1999).
- 23) Shintani R., Okamoto K., Hayashi T., *Chem. Lett.*, **34**, 1294–1295 (2005).
- 24) Matsuda T., Makino M., Murakami M., *Chem. Lett.*, **34**, 1416–1417 (2005).
- 25) Tsukamoto H., Kondo Y., *Org. Lett.*, **9**, 4227–4230 (2007).
- 26) Yang M., Zhang X., Lu X., *Org. Lett.*, **9**, 5131–5133 (2007).
- 27) Rayabarapu D. K., Yang C.-H., Cheng C.-H., *J. Org. Chem.*, **68**, 6726–6731 (2003).
- 28) Chang K.-J., Rayabarapu D. K., Cheng C.-H., *J. Org. Chem.*, **69**, 4781–4787 (2004).
- 29) Liebeskind L. S., Gasdaska J. R., McCallum J. S., Tremont S. J., *J. Org. Chem.*, **54**, 669–677 (1989).
- 30) Robinson N. P., Main L., Nicholson B. K., *J. Organomet. Chem.*, **364**, C37–C39 (1989).
- 31) Kuninobu Y., Tokunaga Y., Kawata A., Takai K., *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 202–209 (2006).
- 32) Tsukamoto H., Suzuki T., Uchiyama T., Kondo Y., *Tetrahedron Lett.*, **49**, 4174–4177 (2008).
- 33) Montgomery J., Savchenko A. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2099–2100 (1996).
- 34) Oh C. H., Ahn T. W., Reddy V. R., *Chem. Commun.*, 2622–2623 (2003).
- 35) Ma S., Jiao N., Ye L., *Chem. Eur. J.*, **9**, 6049–6056 (2003).
- 36) Qian R., Guo H., Liao Y., Guo Y., Ma S., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 4771–4774 (2005).
- 37) Tsukamoto H., Matsumoto T., Kondo Y., *Org. Lett.*, **10**, 1047–1050 (2008).