フェノール類から多置換芳香族化合物の効率的合成

井川 貴詞

Efficient Synthesis of Multisubstituted Aromatic Compounds from Phenol Derivatives

Takashi Ikawa

Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Osaka University; 1-6 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan.

(Received June 30, 2014)

Phenols are abundant in nature and diverse phenols are readily available commercially at low cost. Thus, phenols can be used as the raw materials for the synthesis of valuable multisubstituted aromatic compounds by the direct activation of phenolic hydroxyl groups (C–O bond activation), followed by substitutions with other substituents. Although the derivatization of phenolic hydroxyl groups to sulfonates, such as triflates, nonaflates, tosylates and mesylates, followed by the transition-metal-catalyzed coupling reactions has been extensively investigated for this purpose, the direct C–O bond activation of phenols for subsequent functional group transformation has been a long-standing challenge in modern organic synthesis. In this review, I have summarized my recent studies on the formal direct C–O bond activation of phenols using nonafluorobutanesulfonyl fluoride (NfF) for the synthesis of multisubstituted aromatics. I have focused on the dual use of NfF, a less expensive commercially available reagent, including the tentative formation of highly reactive nonaflates from phenols and the use of the liberated fluoride ion as a nucleophile to promote the reactions of nonaflates. The following four topics are discussed: 1) palladium-catalyzed coupling reactions of phenols, 2) novel preparation of benzyne from 2-silylphenols, 3) synthesis of fluorinated aromatic compounds *via* the formation of benzyne, and 4) Hiyama coupling of (*tert*-butyldimethylsilyl)arenes activated by internal phenolic hydroxyl groups.

Key words—phenol; C–O bond activation; palladium-catalyzed coupling; fluoride ion; nonafluorobutanesulfonate; multisubstituted aromatic compound

1. はじめに

ベンゼン環に直結した水酸基を有するフェノール誘導体は、多くの生物活性天然物中に含まれる部分構造であるとともに、合成医薬品や機能性分子としても幅広く利用される (Fig. 1).¹⁾ また、フェノール類は安価に入手可能な合成原料としても利用可能であることから、フェノール類の変換反応は医薬品や有機材料の開発において極めて重要な役割を果たす。しかし、従来法ではフェノール性水酸基を保護した状態で芳香環上を官能基化するのが一般的であった (単純な求電子置換反応は除く)。最近では、新しい遷移金属触媒反応を用いることによって、水酸基を保護することなく、フェノール類の芳香環

C–H 結合を位置選択的に官能基化できるようになってきた。^{2–11)}

一方、フェノール性水酸基を他の官能基へと変換することによって、新たな多置換芳香族化合物を合成する手法の開発研究も近年、活発に行われている。^{12–25)} 中でも、フェノール性水酸基をスルホナート化した、トリフラート¹²⁾ 又はノナフラート¹³⁾ さらにはメシラート¹⁴⁾ やトシラート¹⁵⁾ **2** のパラジウム触媒的カップリング反応は、フェノール性水酸基を2段階で様々な官能基へと変換する極めて有力な手法である (Scheme 1)。しかし、この種の方法ではステップ数が増える上にアトムエコノミーが悪いことが最大の欠点である。一方最近、フェノール性水酸基をスルホナート化することなく、水酸基を直接変換する手法の報告例も増えつつある。^{16–25)} しかし、それぞれの変換反応は基質が大幅に限定されているのが現状である。以上のような背景の中で、一般性あるフェノール性水酸基の直接変換法の開発が待ち望まれていた。

The author declares no conflict of interest.

大阪大学大学院薬学研究科薬品製造化学分野 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 1-6)

e-mail: ikawa@phs.osaka-u.ac.jp

本総説は、平成 25 年度日本薬学会東海支部学術奨励賞の受賞を記念して記述したものである。

Fig. 1. Biologically Active Compounds Containing Phenolic Hydroxyl Group

Scheme 1. Stepwise Synthesis of Biaryls **3** through Sulfonation of Phenols **1** and Their Pd-catalyzed Couplings of Sulfonates **2** [Ms = SO₂Me, Ts = SO₂C₆H₄(*p*-Me), Tf = SO₂CF₃, Nf = SO₂(CF₂)₃CF₃]

フェノール性水酸基の優れたノナフラート化剤であるノナフルオロブタンスルホニルフルオリド (nonafluorobutanesulfonyl fluoride; NfF) **4** は、安価かつ安定で有用な反応剤である。^{26,27)} この試薬 **4** は、脂肪族アルコールとの反応にも利用されており、この場合、**4** から放出されたフッ素アニオンがノナフルルオキシ基 (NfO 基) の背面から求核攻撃するため、ノナフラート化で反応は停止せず、一挙にフッ素化まで進行することが知られている (Scheme 2).²⁸⁾ 本アルコールのフッ素化反応は、試薬の特性が存分に生かされた優れた変換反応と言える。

NfF **4** を用いるフェノール性水酸基のノナフラート化反応は、数多く報告されているにもかかわらず、その際に生じたフッ素アニオンを有効に利用した反応は、筆者らによる報告以前には全く報告例がなかった。筆者らは、**4** による二重活性化に基づく多置換芳香族化合物合成法として、1) フェノール類の鈴木カップリング反応、²⁹⁾ 2) フェノール類か

Scheme 2. *In-situ* Nonafluorylation of Alcohols **5** using NfF **4** for the Synthesis of Alkylfluorides **7**

井川貴詞

大阪大学大学院薬学研究科・助教 博士 (薬学)。2005 年岐阜薬科大学大学院薬学研究科博士後期課程修了、同年米国 MIT 化学科博士研究員 (上原記念生命科学財団ポスドクトラルフェロー)、2007 年静岡県立大学薬学部・助教を経て 2013 年 6 月より現職。2008 年有機合成化学協会ダイセル研究企画賞、2013 年日本薬学会東海支部学術奨励賞。

Scheme 3. *In-situ* Nonafflylation of Phenols **1** Using NfF **4** for the Synthesis of Multisubstituted Aromatics **3**, **10**, **11**Table 1. One-pot Suzuki Couplings of Phenol Derivatives **1** with Boronic Acids **8** Using NfF **4**

$ \begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{1} \end{array} + \begin{array}{c} (\text{HO})_2\text{B}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Y} \\ \text{8} \end{array} \xrightarrow[\text{MeCN, 60 }^\circ\text{C}]{\text{NfF 4, Cs}_2\text{CO}_3, \text{Pd}_2(\text{dba})_3, \text{SPhos}} \begin{array}{c} \text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\text{Y} \\ \text{3} \end{array} $					
Entry	Phenol 1	Boronic acids 8	Time (h)	Product 3	Yield (%) ^a
1	 1a	 8a	9	 3a	97
2	 1b	 8b	18	 3b	60
3	 1c	 8c	9	 3c	87
4	 1d	 8d	24	 3d	71

^a Isolated yield.

らのベンザインの発生,³⁰⁾ 3) 芳香環上のフッ素化反応³¹⁾の開発に成功した (Scheme 3). 本総説では, 上記3種の反応と合わせて, 筆者らの開発した 4) 分子内フェノール性水酸基によって活性化された極めて嵩高い TBDMS 置換アレーンの檜山カップリング反応³²⁾についても紹介する.

2. フェノール性水酸基の *in situ* 活性化を利用する多置換ビアリール類合成²⁹⁾

鈴木カップリング反応は, パラジウム触媒存在下, 芳香族ホウ素化合物を基質として, ビアリール化合物を触媒的に合成する有力な反応である.³³⁾ 本反応は, 高配位ホウ素の形成によりトランスメタル

化を促進させるために, フッ素アニオンなどのアニオン種共存下にて反応を行うことが多い. 筆者らは, NfF **4**を用いたフェノール類のノナフレート化の際に生じるフッ素アニオンをボロン酸の活性化に利用するドミノ型鈴木カップリング反応を開発した. フェノール **1**とボロン酸 **8**, **4**のアセトニトリル溶液中にパラジウム触媒と塩基存在下, 60°Cで加熱攪拌すると **1**のノナフレート化とカップリング反応が一挙に進行し, ビアリール **3**が得られる. 本反応は, 幅広い基質一般性があり, **1**及び **8**の芳香環上に電子供与基, 電子求引性基のいずれが存在しても問題なく進行する (Table 1). また, 脂肪酸基

Scheme 4. Various Couplings of Phenol Derivatives **1d-1f** Scheme 5. One-pot Synthesis of **10** by Diels-Alder Reactions of Furans **9** with Benzyne **18** Generated from 2-Silylphenols **1g** Using NfF **4**

が分子内に存在してもノナフラート化はフェノール性水酸基において選択的に進行し、カップリング生成物 **3b** が得られる (Entry 2).

鈴木カップリングと同様、アセチレン **12** との菌頭カップリング、アルケニルスズ **13** との Stille カップリング、アミン **14** との Buchwald-Hartwig アミノ化反応にも本法を適用することができる (Scheme 4). なお、芳香族アミン **14** 共存下でもフェノール **1** のノナフラート化とカップリング反応は選択的に進行し、**14** のアミド化は全く進行しない.

3. 2-シリルフェノールを前駆体とするベンザイン発生と多置換芳香族化合物合成³⁰⁾

ベンザインは、その高い反応性ゆえに多様な変換反応が可能である.³⁴⁻³⁶⁾ したがって、ベンザインをフェノール類から発生させることができれば、フェノール類の新しい変換法として有力な手法となる. 筆者は、フェノールから容易に合成できるオルトリメチルシリルフェノール **1g** を基質とするベンザイン **18** 発生法を開発した (Scheme 5). 本法では、**1g** のアセトニトリル溶液中に NfF **4** を塩基存在下で反応させることで、フェノール性水酸基のノナフ

ラート化が進行し、**2a** が系内で発生、同時に **4** から生じたフッ素アニオンはオルト位のシリル基を攻撃することによって **18** が発生する. 生じた **18** は、反応系中のフラン **9** と環化付加することで **10** が得られる.

1g から本法によって発生させたベンザイン **18** は多様な反応剤との反応に適用可能である (Scheme 6). 例えば、アジド **19** との (3+2) 環化付加反応、アミン **20** の求核付加反応、銅触媒を用いる **18** とアセチレン **21**、塩化アリル **22** の 3 成分連結反応は、首尾よく進行し多様な芳香族化合物 **23-25** へと変換することができる.

本ベンザイン発生法は、2-ブロモフェノール **1h** からの 5 段階ワンポット反応への適用が可能である (Scheme 7). まず、**1h** をヘキサメチルジシラザンによるシリル化後、ブチルリチウムによるシリル基の転移によって系内にリチウムアルコキシド **27** を発生させる. ここへ NfF **4** とフラン **9a**、炭酸セシウム、クラウンエーテルを加えると、ベンザイン **18a** が発生したことを示す環化付加生成物 **10a** を与える.

Scheme 6. Synthesis of Various Compounds **23–25** from **1gA** Scheme 7. 5-Step One-pot Synthesis of **10a** from 2-Bromophenol **1h**

4. フェノール性水酸基の活性化による芳香族フッ素化合物合成³¹⁾

分子内にフッ素原子を有する天然物はほとんど存在しないが、多くの低分子医薬品は、芳香環上にフッ素原子を有している。しかし、芳香環にフッ素を効率よく導入する手法は少なく、反応条件も過酷であることが多い。したがって、芳香族フッ素化合物合成法は医薬品開発において極めて重要な研究課題である。²¹⁾ 最近、取扱い容易なフッ素アニオンを用いる有力なフッ素導入法が報告されつつあるが、^{37–39)} いまだ高い反応温度が必要であることなど改善の余地がある。筆者は、先に開発したオルトシリルフェノール **1g** からのベンザイン発生法を用いて、ベンザイン **18** への求核付加反応による芳香族フッ素化合物合成に成功した (Table 2)。すなわ

ち、オルトシリルフェノールのアセトニトリル溶液中にフッ化セシウム存在下、NfF **4** を加えて攪拌後、 $\text{Bu}_4\text{NF}(\text{t-BuOH})_4$ ⁴⁰⁾ クラウンエーテルを加えると、**18** の発生とフッ素化反応が一挙に進行し、芳香族フッ素化合物 **11** が生成する。この方法は、フェノール性水酸基のオルト位に嵩高い置換基を有する基質の場合には、系中でのノナフラート化が全く進行せず、目的化合物 **11** を合成することができない。

代替法として、オルトシリルフェノール **1g** のノナフラート **2a** をあらかじめ調製し、フッ素化を行う手法を開発した (Table 3)。この手法では、嵩高い置換基がフェノール性水酸基のオルト位に存在しても反応は進行し (Entry 3)、先の手法より工程数は一工程長くなるものの、より幅広い基質適用性を有している。筆者らの開発した相補的な 2 つの手法

Table 2. One-pot Synthesis of Aromatic Fluorides **11** from 2-Silylphenols **1g**

Entry	Phenol 1g	Benzyne 18	Product 11	Yield (%) ^a
1	 1gB	 18b	 11a	62
2	 1gC	 18c	 11b	50
3	 1gD	 18d	 11c	73

^a Isolated yield.Table 3. Stepwise Synthesis of Aromatic Fluorides **11** from 2-Silylphenols **1g**

Entry	Nonaflate 2a	Yield of 2a (%)	Benzyne 18	Product 11	Yield of 11 (%) ^a
1	 2aA	87	 18b	 11a	67
2	 2aB	85	 18e	 11d	88 ^b
3	 2aC	84	 18f	 11e	58

^a Isolated yield. ^b Determined by GC.

Scheme 8. Hiyama Couplings of 8-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-1-naphthols **28** Prepared from **1** Scheme 9. Reactivity of Methyl Ether **32** under Coupling Conditions

は、フェノール類 **1** を原料とする新しい芳香族フッ素化合物合成法として有用である。

5. 分子内フェノール性水酸基を活用する TBDMS 基活性化型多置換ビアリール合成³²⁾

芳香族ケイ素化合物のカップリング反応として広く知られる檜山カップリングは、ビアリール類を合成するための環境負荷の低い有力な反応の 1 つである。^{41,42)} しかし、このカップリング反応を達成するためには、ケイ素上にフッ素や酸素などの電子陰性の大きな原子の置換が必要な場合がほとんどであり、安定で取扱い容易なトリアルキルシランの檜山カップリングは極めて困難とされている。^{43,44)} 筆者らは、分子内のフェノール性水酸基を利用することで、極めて嵩高い *tert*-butyldimethylsilyl 基 (TBDMS 基) を活性化し、初めてその檜山カップリングに成功した (Scheme 8)。本カップリング反応は、多様なヨウ化アリール **29** 及び 8-ヒドロキシナフチルシラン **28** が適用可能であり、一般性あるビアリール類 **31** の合成法として有用である。本反応において、原料 **28** の芳香環上に置換した TBDMS 基が、生成物 **31** では、ペリ位酸素上に転移しており、高配位中間体 **30** の生成が示唆された。

また、**28** のメチルエーテル **32** を基質として Scheme 8 と全く同じ反応条件下、長時間反応を行っても、原料回収となる (Scheme 9)。この実験結果からも、本反応には分子内フェノール性水酸基による隣接基関与、すなわち高配位中間体 **30** の形

成が必須であると言える。

分子内オキシアニオンのキレート化を利用する檜山カップリング反応は、他の研究者らによっても報告されており、⁴⁵⁻⁴⁹⁾ 特に檜山、中尾らによって開発された手法は、基質一般性が高く優れた方法である (Scheme 10)。⁴⁷⁻⁴⁹⁾ すなわち、オルト位にヒドロキシメチル基を有するアリールシラン **33** とヨウ化アリール **29** をパラジウム触媒存在下、反応させるとケイ素上に置換した R^1 が選択的にトランスメタル化し、ビアリール化合物へと変換することが可能である。また、シラン **33** の構造を一部改良することによって R^1 がアルキル基の場合でもトランスメタル化反応は効率的に進行し、環境負荷が小さく、一般性ある **29** とのアリール-アルキルクロスカップリング反応が開発された。⁴⁸⁾

上記に示した檜山、中尾らによる手法は、筆者らの手法と類似の 5 員環高配位中間体 **36** を形成する檜山カップリングであるが、筆者らの報告した反応とは切断される炭素-ケイ素結合が異なっている (Fig. 2)。すなわち、檜山らによる中間体 **36** の場合、切断される結合は高配位酸素の対面に置換する R^1 とケイ素とのアピカル結合であるのに対し、筆者らの中間体 **30** の場合、エクアトリアル結合が切断されヨウ化アリール **29** とのカップリング反応が進行する点で、2 つの檜山カップリング反応は大きく異なる。

6. おわりに

筆者らは、NfF を用いてフェノール性水酸基を反応系中で活性化し、水酸基を別の官能基へ変換する新しい多置換芳香族化合物合成法を確立した。9 個ものフッ素原子を含む NfF は、意外にもパーフルオロアルカンスルホナート化剤の中で最も安価かつ実験台上でも安定な試薬であり、その特徴を最大限に生かした筆者らの手法は、経済的にも有機合成化学的にも有用な手法である。また、フェノール類

Scheme 10. Hiyama and Nakao's Couplings of Tetraorgano Silane Reagents 33

Fig. 2. Difference between Our Intermediate 30 and Hiyama's One 36

は天然物中に幅広く存在しており、容易に入手可能であることから、本法を用いれば、多様性ある化合物ライブラリーを簡便に構築可能である。今後、本法が医薬品開発において重要な役割を果たすときが来るのを期待したい。

謝辞 本研究は、静岡県立大学薬学部で行われたものであり、終始ご指導を賜りました大阪大学大学院薬学研究科教授（元静岡県立大学薬学部教授）赤井周司先生に心より感謝申し上げます。また、本研究を遂行するにあたりご協力頂いた、高柳祥一博士、高木 晃博士を始めとする多くの学生に感謝致します。なお、本研究は、科学研究費補助金、上原記念生命科学財団、浜松科学技術研究所、有機合成化学協会ダイセル化学工業研究企画賞、中部電気利用基礎研究振興財団の援助によって行われたものであり、ここに御礼申し上げます。

REFERENCES

- 1) Tyman J. H. P., "Synthetic and Natural Phenols," Elsevier, Amsterdam, 1996.
- 2) Trost B. M., Toste F. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6305–6306 (1996).
- 3) Bedford R. B., Coles S. J., Hursthouse M. B., Limmert M. E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 112–114 (2003).
- 4) Ciana C.-L., Phipps R. J., Brandt J. R., Meyer F.-M., Gaunt M. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 458–462 (2011).
- 5) Lee D.-H., Kwon K.-H., Yi C. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 7325–7328 (2012).
- 6) Truong T., Daugulis O., *Chem. Sci.*, **4**, 531–535 (2013).
- 7) Sharma U., Naveen T., Maji A., Manna S., Maiti D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 12669–12673 (2013).
- 8) Kuram M. R., Bhanuchandra M., Sahoo A. K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 4607–4612 (2013).
- 9) Zhu R., Wei J., Shi Z.-J., *Chem. Sci.*, **4**, 3706–3711 (2013).
- 10) Huang Z., Jin L., Feng Y., Peng P., Yi H., Lei A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 7151–7155 (2013).
- 11) Zhang X.-S., Li Z.-W., Shi Z.-J., *Org. Chem. Front.*, **1**, 44–49 (2014).
- 12) Ritter K., *Synthesis*, 735–762 (1993).
- 13) Han X., Stoltz B. M., Corey E. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7600–7605 (1999).
- 14) So C. M., Kwong F. Y., *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 4963–4972 (2011).
- 15) Li B.-J., Yu D.-G., Sun C.-L., Shi Z.-J., *Chem. Eur. J.*, **17**, 1728–1759 (2011).
- 16) Kang F.-A., Sui Z., Murray W. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 11300–11302 (2008).
- 17) Ackermann L., Mulzer M., *Org. Lett.*, **10**, 5043–5045 (2008).
- 18) Luo Y., Wu J., *Tetrahedron Lett.*, **50**, 2103–2105 (2009).
- 19) Luo Y., Wu J., *Tetrahedron*, **65**, 6810–6814 (2009).
- 20) Yu D.-G., Li B.-J., Zheng S.-F., Guan B.-T., Wang B.-Q., Shi Z.-J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4566–4570 (2010).
- 21) Tang P., Wang W., Ritter T., *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11482–11484 (2011).
- 22) Yu D.-G., Shi Z.-J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 7097–7100 (2011).
- 23) Chen G.-J., Huang J., Gao L.-X., Han F.-S., *Chem. Eur. J.*, **17**, 4038–4042 (2011).
- 24) Čerňová M., Pohl R., Klepetářová B., Hocek M., *Synlett*, **23**, 1305–1308 (2012).

- 25) Ackermann L., Pospesch J., Potukuchi H. K., *Org. Lett.*, **14**, 2146–2149 (2012).
- 26) Vorbrüggen H., *Synthesis*, 1165–1174 (2008).
- 27) Högermeier J., Reissig H.-U., *Adv. Synth. Catal.*, **351**, 2747–2763 (2009).
- 28) Bennua-Skalmowski B., Vorbrüggen H., *Tetrahedron Lett.*, **36**, 2611–2614 (1995).
- 29) Ikawa T., Saito K., Akai S., *Synlett*, **23**, 2241–2246 (2012).
- 30) Ikawa T., Nishiyama T., Nosaki T., Takagi A., Akai S., *Org. Lett.*, **13**, 1730–1733 (2011).
- 31) Ikawa T., Masuda S., Nishiyama T., Takagi A., Akai S., *Aust. J. Chem.*, **67**, 475–480 (2014).
- 32) Akai S., Ikawa T., Takayanagi S., Morikawa Y., Mohri S., Tsubakiyama M., Egi M., Wada Y., Kita Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 7673–7676 (2008).
- 33) Miyaura N., Suzuki A., *Chem. Rev.*, **95**, 2457–2483 (1995).
- 34) Dyke A. M., Hester A. J., Lloyd-Jones G. C., *Synthesis*, **24**, 4093–4112 (2006).
- 35) Sanz R., *Org. Prep. Proced. Int.*, **40**, 215–291 (2008).
- 36) Tadross P. M., Stoltz B. M., *Chem. Rev.*, **112**, 3550–3577 (2012).
- 37) Watson D. A., Su M., Teverovskiy G., Zhang Y., García-Fortanet J., Kinzel T., Buchwald S. L., *Science*, **325**, 1661–1664 (2009).
- 38) “Fluorine in Medicinal Chemistry and Chemical Biology,” ed. by Ojima I., Wiley-Blackwell, Chichester, 2009.
- 39) Nemoto H., Nishiyama T., Akai S., *Org. Lett.*, **13**, 2714–2717 (2011).
- 40) Kim D. W., Jeong H.-J., Lim S. T., Sohn M.-H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 8404–8406 (2008).
- 41) Nakao Y., Hiyama T., *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 4893–4901 (2011).
- 42) Denmark S. E., Ober M. H., *Aldrichimica Acta*, **36**, 75–85 (2003).
- 43) Trost B. M., Machacek M. R., Ball Z. T., *Org. Lett.*, **5**, 1895–1898 (2003).
- 44) Sahoo A. K., Oda T., Nakao Y., Hiyama T., *Adv. Synth. Catal.*, **346**, 1715–1727 (2004).
- 45) Taguchi H., Ghoroku K., Tadaki M., Tsubouchi A., Takeda T., *J. Org. Chem.*, **67**, 8450–8456 (2002).
- 46) Shindo M., Matsumoto K., Shishido K., *Synlett*, 176–178 (2005).
- 47) Nakao Y., Imanaka H., Sahoo A. K., Yada A., Hiyama T., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6952–6953 (2005).
- 48) Nakao Y., Takeda M., Matsumoto T., Hiyama T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4447–4450 (2010).
- 49) Nakao Y., Hiyama T., *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi*, **69**, 1221–1230 (2011).