遷移金属触媒及び系内発生塩基を利用した炭素-水素結合官能基化反応の開発

熊田(野澤)佳菜子

C–H Functionalization by Transition-metal-catalyst or *in Situ* Generated Base

Kanako Nozawa-Kumada

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

(Received May 30, 2019)

Direct functionalization of the C–H bond is a highly attractive method because it does not require any pre-functionalized starting materials. Therefore this method can be adopted to attain the atom- and step-economic synthesis of organic compounds. We recently developed novel C–H functionalization reactions using two strategies. The first strategy is transition-metal catalyzed C–H functionalization, which comprises the copper-catalyzed oxidative C(sp³)-H functionalization of 2-alkyl-*N*-arylbenzamides for the synthesis of *N*-aryl-isoindolinones. This method can be applied to various substituted substrates and the synthesis of bioactive compounds, indoprofen and DWP205190. It provides an efficient approach toward the construction of isoindolinone skeletons. The second strategy is an *in situ* generated base-mediated C–H functionalization comprising the deprotonative silylation of C(sp)-H and C(sp²)-H bonds by the base generated *in situ* from trifluoromethyltrimethylsilane (CF₃SiMe₃) and its activator. In the C(sp)-H silylation of terminal alkynes, 1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1*H*)-pyrimidinone (DMPU) acts as both a solvent and activator; therefore no additional activator is required. Moreover, the preferential deprotonation of terminal alkynes using this system proceeds faster than the trifluoromethylation of ketones and esters.

Key words—C–H functionalization; copper; isoindolinone; *in situ* generated base; silylation

1. はじめに

省エネルギーや高い環境調和性が求められる中、より効率的な物質変換法の開発は急務である。様々な有機化合物に遍在する炭素-水素結合を直接的に官能基化する反応は、アトムエコノミー・ステップエコノミーに優れているため、これを達成する手段として近年注目を集めている。今回筆者は、1) 遷移金属触媒を用いた手法、2) 系内発生塩基を用いた手法、の2つのアプローチで炭素-水素結合を官能基化する新規プロセスの開発に成功したので以下詳細を述べる。

2. 遷移金属触媒を用いた炭素-水素結合官能基化による複素環骨格構築法の開発¹⁾

炭素-水素結合官能基化の中でも、遷移金属触媒を用いた脱水素型クロスカップリング反応 (cross-

dehydrogenative-coupling; CDC) は、双方の基質の修飾を必要としないため、最も理想的な反応形式の1つであると言える。²⁻¹⁰⁾ 近年活発に研究が行われており、これまでに様々な炭素-炭素結合形成反応や炭素-ヘテロ原子(窒素, 酸素, 硫黄)結合形成反応が達成されている。

ところで、sp³炭素-水素結合官能基化の古典的な反応の1つに1958年に報告されたKharasch-Sosnovsky反応がある。¹¹⁾ この反応は銅触媒と *tert*-ペルオキシ安息香酸ブチルを用いたシクロヘキサンのアリル位 sp³炭素-水素結合エステル化反応である。近年になって、過酸化物を酸化剤とし、外部からカルボン酸、アミド、アミン等を添加することで sp³炭素-酸素結合^{12,13)}や sp³炭素-窒素結合形成反応が達成されている。¹⁴⁻²²⁾ さらにこれらの報告ではアリル位だけではなく、ベンジル位やシクロヘキサンの sp³炭素-水素結合官能基化にも適用が拡大されている。これは、CDC反応の一種であり、今回筆者は、本手法を分子内反応へと適用することで、含 sp³炭素複素環化合物の効率的合成法の開発が可

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: kumada@m.tohoku.ac.jp

本総説は、2018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。

Table 1. Effect of the Reaction Parameter for Isoindolinone Synthesis

Entry	"Cu" (mol%)	Ligand (mol%)	Solvent	Yield (%) ^a
1	CuI (20)	None	Benzene	Trace
2	CuI (20)	Pyridine (40)	Benzene	17
3	CuI (20)	Pyridine (40)	DMSO	Trace
4	CuI (20)	Pyridine (40)	DCE	57
5	Cu(OAc) ₂ (20)	Pyridine (40)	DCE	26
6	CuBr (20)	Pyridine (40)	DCE	47
7	CuI (20)	4-OMe-Py (40)	DCE	65
8	CuI (20)	DMAP (40)	DCE	86
9	CuI (10)	DMAP (30)	DCE	85 (82) ^b

^a Determined by ¹H NMR using 1,1,2-trichloroethane as an internal standard. ^b Isolated yield in parentheses.

能になると考えた。実際に合成する化合物としては、イソインドリノンを選択した。この骨格は天然物や医薬品の基本骨格として多く存在する重要な構造であり、その効率的な合成法の開発は重要であると言える。

2-1. 反応条件の最適化 モデル基質として 2-methylbenzanilide (**1a**) を用い、触媒: CuI 20 mol%, 酸化剤: *t*BuOO*t*Bu 2.0 当量, ベンゼン溶媒中, 100°C を初期条件に設定し、反応条件の最適化を行った (Table 1)。配位子を添加しない条件ではほとんど反応が進行しなかったのに対し (Entry 1)、ピリジンを用いることで低収率ながら反応が進行することが分かった (Entry 2)。続いて、反応溶媒の検討を行ったところ、1,2-dichloroethane (DCE) を用いた際に最も高い収率で目的生成物が得られた (Entries 2-4)。さらに、ピリジン系配位子の検討を進めたところ、電子供与性基を有するピリジンが反応を加速させることが分かり、DMAP を用いたとき高収率で目的の環化体を得られた (Entries 4 and 7-8)。ピリジン系配位子は、*t*BuOO*t*Bu の開裂を促進していると考えられ、その中でも配位性の高い DMAP を用いた際にその効果が顕著に現れたと考察している。²³⁻²⁵ 最後に、触媒の低減化を目指し、CuI 10 mol%, DMAP 30 mol% にて反応を行ったが、収率の低下はみられず、良好に反応が進行した (Entry 9)。

2-2. 基質適用範囲の検討 続いて、本最適条件を用いて基質適用範囲の検討を行ったところ、ベ

ンズアミド側のベンゼン環上に電子供与性基を有する基質では良好な収率で目的生成物が得られた (Scheme 1, **2b**, **2c**)。また、ハロゲン原子を有する基質でも脱ハロゲン化は起こらず、中程度の収率で目的の反応が進行した (**2d**)。さらに、反応点を複数有する基質においても選択的に反応が進行し、環化体が良好な収率で得られた (**2e**)。続いて、アミドの窒素上の置換基について検討を行った結果、アリール基を有する基質ではその電子状態にかかわらず良好に目的の反応が進行した (**2f**, **2g**)。さらに、アミド上の置換基として *t*-Bu 基を有する基質に対しても本反応は適用可能であった (**2h**)。また、基質の 2 位の置換基としては、メチル基だけではなくエチル基でも反応が進行し、中程度の収率で目的の閉環体を得られた (**2i**)。

2-3. 生理活性物質合成への応用 本反応系の生理活性物質合成への応用を目的とし、イソインドリノン骨格を有する indoprofen²⁶⁻²⁸) と DWP205190²⁹⁾ の合成研究に着手した。

まず、抗炎症作用を有する indoprofen (**8**) の合成を行った (Scheme 2)。ニトロベンゼン (**3**) に対し、水素化ナトリウムと methyl 2-chloropropionate を作用させることで、4 位が修飾された化合物 **4** を得た。**4** のニトロ基を SnCl₂/HCl によって還元することで、**5** を得ることに成功した。得られた **5** に対し、*o*-toluoyl chloride とトリエチルアミンを作用させることで、アミド体 **6** を得た。アミド体 **6** を筆者らが開発した銅触媒 sp³ 炭素-水素官能基化

Scheme 1. C(sp³)-H Functionalization of 2-Alkyl-N-arylbenzamides for the Synthesis of Isoindolinones Scheme 2. Synthesis of Indoprofen (**8**)

の条件に付すことで高収率にて目的の化合物 **7** を得ることに成功した. さらに LiOH によるエステルの加水分解反応を行うことで, indoprofen (**8**) を 5 工程, 総収率 18% で合成することに成功した.

続いて, DWP205190 (**13**) の合成研究に着手した (Scheme 3). 本化合物は Daewoong Pharmaceutical 株式会社により見い出された $\text{TNF-}\alpha$ 阻害作用を有する化合物である. はじめに, 2-methoxy-5-nitrophenol (**9**) を出発物質とし, bromocyclopentane との $\text{S}_\text{N}2$ 反応を行うことで, **10** を高収率にて

得た. さらに, **10** のニトロ基を SnCl_2 で還元し **11** を合成した. 続いて, *o*-toluoyl chloride に対して, **11** を作用させアミド化することで, 筆者が開発したイソインドリノン合成法の基質となる **12** を合成した. **12** に対し, 上述の最適条件を適用することで, 良好な収率にて目的の化合物 **13** を得ることに成功した.

これらの結果から, 今回開発したイソインドリノン合成の手法は生理活性物質の合成にも適用可能であり, 本手法の有用性を示せたと言える.

Scheme 3. Synthesis of DWP205190 (13)

Scheme 4. Working Hypothesis of C-H Silylation by *in Situ* Generated Base

3. 系内発生塩基を用いた炭素-水素結合ケイ素化反応の開発 有機ケイ素化合物は、水や酸素に安定であり、低毒性・低環境負荷性であるという利点から現在光応答・電子輸送などの機能性材料や医薬品に幅広く利用される重要な化合物群である。また、有機合成の分野においても、古くから保護基やカップリング反応の基質として様々な反応に用いられており、合成的利用価値の高い化合物群であると言える。その合成法としては、リチウム試薬やグリニャール反応剤により生成した有機金属化合物をケイ素化する方法や、³⁰⁻³⁵⁾ 遷移金属触媒による炭素-ハロゲン結合³⁶⁻⁴²⁾あるいは炭素-水素結合⁴³⁻⁴⁶⁾のケイ素化反応がよく用いられる。

当研究室では以前から、フッ化物塩と有機ケイ素試薬との強固なケイ素-フッ素結合の形成を駆動力として、系内に塩基を発生させ、この塩基を反応に利用することで、多様な分子変換反応を達成している。⁴⁷⁻⁵²⁾ 本手法は穏和な条件下、系内で触媒的に塩基や求核剤を発生させることが可能であり、従来の有機金属試薬を用いた場合と比較して、簡便かつ官能基共存性に優れた反応が実現可能である。今回筆者は、有機ケイ素試薬が塩基前駆体かつケイ素化剤

として機能することで、炭素-水素結合のケイ素化が実現可能になると考えた。すなわち、芳香族炭素-水素結合のケイ素化を例にとると、(1) 塩基前駆体がフッ化物塩によって活性化されることで、系内で塩基が発生し、これが芳香族のプロトンを引き抜く、(2) 生じたカルボアニオンが塩基前駆体と反応することで目的のケイ素化合物が生成し、塩基が再生することで目的の反応が進行すると考えた (Scheme 4)。本手法は、従来のケイ素化で必要であった極低温条件や多段階の反応操作を必要とせず、また遷移金属を用いない合成法であるため、環境調和性にも優れた有用な手法であると言える。

3-1. 芳香族炭素-水素結合ケイ素化反応^{53,54)}

はじめに、ベンゾチオフェン (14a) をモデル基質とし、反応条件の精査を行った (Table 2)。室温において塩基前駆体の検討を行ったところ、本反応は当研究室の以前の研究で用いていた tris(trimethylsilyl)amine (N(SiMe₃)₃) 等のアミノシランでは進行せず、トリフルオロメチルトリメチルシラン (CF₃SiMe₃) を用いた場合にのみ低収率ながら反応が進行することが分かった (Entries 1-4)。さらに、反応温度を 0 °C にすることで中程度まで収

Table 2. Effect of the Reaction Parameter for the Silylation of **14a**

Entry	Base precursor	Fluoride	Temp. (°C)	Yield (%) ^a
1	N(SiMe ₃) ₃	KF	rt	0
2	NMe(SiMe ₃) ₂	KF	rt	0
3	NMe ₂ (SiMe ₃)	KF	rt	0
4	CF ₃ SiMe ₃	KF	rt	14
5	CF ₃ SiMe ₃	KF	0	51 (41) ^b
6	CF ₃ SiMe ₃	RbF	0	86 (83) ^b
7	CF ₃ SiMe ₃	CsF	0	83 (82) ^b
8 ^c	CF ₃ SiMe ₃	CsF	0	97 (94) ^b

^a Determined by ¹H NMR using 1,1,2-trichloroethane as an internal standard. ^b Isolated yield in parentheses. ^c The reaction time was 2 h.

Scheme 5. C–H Bond Silylation of Various Arenes

^a The reaction was run for 24 h. ^b The reaction was conducted using 0.2 eq. of CsF in DME for 1 h. ^c CF₃SiEt₃ was used instead of CF₃SiMe₃. ^d Reaction conditions: CF₃SiPh₃ (1.5 eq.), CsF (0.5 eq.), DMI, 0°C to rt, 4 h.

率が向上した (Entry 5). これは, トリフルオロメチルアニオン等価体の分解が抑制されたためであると考えられる.^{55–58)} 続いて, フッ化物塩の検討を行ったところ, フッ化ルビジウム (RbF) 又はフッ化セシウム (CsF) を用いることで, 良好にケイ素化が進行することを見出した (Entries 6 and 7). さらに本反応は 2 時間で完結していることが分かった (Entry 8).

本反応の基質適用範囲について検討を行った (Scheme 5). 本反応系は様々なベンゾチオフェン, ベンゾフラン, チオフェン誘導体に対して適用可能であり, 対応するケイ素化体を良好な収率にて

得た (**15b–f**). 続いて, 更なる基質適用範囲の拡大を目指し, ベンゼン誘導体への適用を試みた. その結果, 1,3-ジフルオロベンゼン誘導体を基質とし, 1,2-dimethoxyethane (DME) を溶媒とした際に良好に反応が進行することが分かった (**15g**, **15h**). さらに本反応は, 塩基前駆体のケイ素上の置換基を変更することで, トリエチルシリル化, トリフェニルシリル化も可能であった (**15i**, **15j**).

3-2. 末端アセチレン炭素-水素結合ケイ素化反応⁵⁹⁾ 続いて, 本手法を末端アルキンのケイ素化反応へ適用することを目標に検討を行った. その結果, 1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2 (1*H*)-pyrimi-

Table 3. Effect of the Reaction Parameter for the Silylation of **16a**

16a $\xrightarrow[\text{Solvent, Temp., 24 h}]{\text{CF}_3\text{SiMe}_3 \text{ (1.2 equiv)}}$ **17a**

Entry	Solvent	Temp. (°C)	Yield (%) ^a
1	DMPU	rt	> 95 (2) ^b
2	DMI	rt	53
3	DMSO	rt	71
4	Toluene	rt	N.R.
5	CH ₂ Cl ₂	rt	N.R.
6	THF	rt	N.R.
7	DMPU	40	> 95 (95) ^c

^a Determined by ¹H NMR using 1,1,2-trichloroethane as an internal standard. ^b Yield of starting material in parentheses. ^c Isolated yield in parentheses.

Table 4. C–H Bond Silylation of Terminal Acetylenes

16b-i $\xrightarrow[\text{DMPU, 40°C, 24 h}]{\text{CF}_3\text{SiMe}_3 \text{ (1.2 equiv)}}$ **17b-i**

Entry	R	Yield (%)
1	H	90 (17b)
2	OMe	97 (17c)
3	<i>t</i> -Bu	88 (17d)
4	Br	94 (17e)
5	I	quant. (17f)
6	CN	64 (17g)
7	CO ₂ Me	92 (17h)
8	NO ₂	99 (17i)

dinone (DMPU) を溶媒とすることで、フッ化物塩等の活性化剤を用いることなく反応が進行することが分かった。本反応は、潮解性や吸湿性の高いフッ化物塩等の活性化剤を添加せずに CF₃SiMe₃ を活性化することができるため、簡便な操作で反応を行うことが可能であり、また活性化剤を用いずに反応が進行する例は極めて少ないため、^{60,61)} 学術的にも新規性の高い反応であると言える。

はじめに、4-ethynyltoluene (**16a**) をモデル基質し、フッ化物塩を添加しない条件において溶媒の検討を行った (Table 3)。DMPU 以外にも、DMI、DMSO を用いると目的生成物 **17a** が得られたが、DMPU を溶媒とした際の収率には及ばなかった (Entries 2 and 3 vs. 1)。これらはいずれもドナー性の高い溶媒であり、これらの溶媒のルイス塩基性が CF₃SiMe₃ の活性化に大きく関わっていると考えられる。^{60,61)} 一方、トルエンやジクロロメタン等の低

極性溶媒では反応は全く進行しなかった (Entries 4–6)。DMPU を溶媒とし、反応温度を室温とした際には、わずかながら原料の残存がみられたが (Entry 1)、40°C にて反応を行うことで、原料が完全に消失し、高収率で目的生成物が得られることが分かった (Entry 7)。

続いて、得られた最適条件を用い基質適用範囲について検討を行ったところ、本反応は様々な置換基を有するフェニルアセチレン誘導体に適用可能であることが分かった (Table 4)。無置換のフェニルアセチレン、メトキシ基、アルキル基等の電子供与性基を有する基質では高収率で目的生成物が得られた (Entries 1–3)。さらに、ハロゲン原子 (Entries 4 and 5) やシアノ基、エステル等の電子求引性を有する基質に関しても官能基を損なうことなく反応が進行し、良好な収率にてケイ素化が進行した (Entries 6–8)。

Scheme 6. Trimethylsilylation of **16j** Using Methods A and B

ところで、 CF_3SiMe_3 を用いた末端アセチレンのケイ素化反応は既に報告例があり、これらの反応ではアルカリ金属フッ化物やテトラメチルアンモニウムブROMAID (TBAF) 等を活性化剤として用いている。⁶²⁻⁶⁴⁾ しかしながら、これらの手法ではエステルやケトンを有する基質を用いると反応系中が複雑化したり、カルボニル基に対するトリフルオロメチル化も競合することが知られている。一方、本反応系ではエステルを有する基質でも高収率で目的物が得られたことから (Table 4, Entry 7), 高選択的に炭素-水素結合のケイ素化が進行することが予想される。そこで更なる選択性の評価を行うため、4-ethynylacetophenone (**16j**) を基質とし、本反応系 (Scheme 6, method A) と活性化剤として CsF を添加する従来法 (method B)⁶²⁾ の条件に付した。 CF_3SiMe_3 を 1.0 当量用いて検討を行った結果、本反応系を用いると高選択的に末端アルキンのケイ素化反応が進行することが分かった (method A)。一方で、従来法を用いた際には全くケイ素化体は得られず、トリフルオロメチル化体 **18** と二分子が縮合した生成物 **19** が得られた (method B)。以上これらの結果より、本反応系は高い選択性でケイ素化反応が進行することが判明し、本手法の有用性を示すことができた。

4. おわりに

ここまでに示してきた通り、筆者は炭素-水素結合官能基化による新規反応の開発を目標に研究を行

い、銅触媒を用いた酸化的 sp^3 炭素-水素結合官能基化によるイソインドリノン合成法及び系内発生塩基を用いた炭素-水素結合官能基化によるケイ素化反応を見出した。今後、これらの手法の適用を拡大していき、効率的な有機合成を実現することで広範な分野に貢献したい。

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において行われたものであり、終始、御指導御鞭撻頂きました根東義則教授に深謝申し上げます。また、本研究成果は、共同研究者の日々の努力によるものであり、厚く御礼申し上げます。なお、本研究の一部は、科学研究費補助金、住友財団基礎科学研究助成のご支援により行われたものであり、併せて感謝申し上げます。

利益相反 開示すべき利益相反はない。

REFERENCES

- 1) Nozawa-Kumada K., Kadokawa J., Kameyama T., Kondo Y., *Org. Lett.*, **17**, 4479–4481 (2015).
- 2) Li C.-J., *Acc. Chem. Res.*, **42**, 335–344 (2009).
- 3) Scheuermann C. J., *Chem. Asian J.*, **5**, 436–451 (2010).
- 4) Zhang C., Tang C., Jiao N., *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 3464–3484 (2012).

- 5) Jeffrey J. L., Sarpong R., *Chem. Sci.*, **4**, 4092–4106 (2013).
- 6) Girard S. A., Knauber T., Li C.-J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 74–100 (2014).
- 7) Batra A., Singh P., Singh K. N., *Eur. J. Org. Chem.*, 4927–4947 (2016).
- 8) Varun B. V., Dhineshkumar J., Bettadapur K. R., Siddaraju Y., Alagiri K., Prabhu K. R., *Tetrahedron Lett.*, **58**, 803–824 (2017).
- 9) Guo S.-R., Kumar P. S., Yang M., *Adv. Synth. Catal.*, **359**, 2–25 (2017).
- 10) Qin Y., Zhu L., Luo S., *Chem. Rev.*, **117**, 9433–9520 (2017).
- 11) Kharasch M. S., Sosnovsky G., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 756 (1958).
- 12) Tran B. L., Driess M., Hartwig J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 17292–17301 (2014).
- 13) Lu B., Zhu F., Sun H.-M., Shen Q., *Org. Lett.*, **19**, 1132–1135 (2017).
- 14) Pelletier G., Powell D. A., *Org. Lett.*, **8**, 6031–6034 (2006).
- 15) Wiese S., Badiei Y. M., Gephart R. T., Mossin S., Varonka M. S., Melzer M. M., Meyer K., Cundari T. R., Warren T. H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 8850–8855 (2010).
- 16) Xia Q., Chen W., Qiu H., *J. Org. Chem.*, **76**, 7577–7582 (2011).
- 17) Gephart R. T., Huang D. L., Aguila M. J. B., Schmidt G., Shahu A., Warren T. H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 6488–6492 (2012).
- 18) Xia Q., Chen W., *J. Org. Chem.*, **77**, 9366–9373 (2012).
- 19) Tran B. L., Li B., Driess M., Hartwig J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 2555–2563 (2014).
- 20) Teng F., Sun S., Jiang Y., Yu J.-T., Cheng J., *Chem. Commun.*, **51**, 5902–5905 (2015).
- 21) Zeng H.-T., Huang J.-M., *Org. Lett.*, **17**, 4276–4279 (2015).
- 22) Qi X., Zhu L., Bai R., Lan Y., *Sci. Rep.*, **7**, 43579 (2017).
- 23) Zhang C., Jiao N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 6174–6177 (2010).
- 24) Roy S., Phukan P., *Tetrahedron Lett.*, **56**, 2426–2429 (2015).
- 25) Kim M. H., Kim J., *J. Org. Chem.*, **83**, 1673–1679 (2018).
- 26) Ravikumar K., *Acta Crystallogr., Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, **50**, 589–592 (1994).
- 27) Lawrence N. J., Liddle J., Bushell S. M., Jackson D. A., *J. Org. Chem.*, **67**, 457–464 (2002).
- 28) Csende F., Miklós F., Porkoláb A., *ARKIVOC*, 378–388 (2013).
- 29) Park J. S., Balk K. U., Son H. J., Lee J. H., Lee S. J., Cho J. Y., Park J., Yoo E. S., Byun Y. S., Park M. H., *Arch. Pharm. Res.*, **23**, 332–337 (2000).
- 30) Colvin E. W., “Silicon Reagents in Organic Synthesis,” Academic Press, London, 1988.
- 31) “The Chemistry of Organic Silicon Compounds,” Vol. 2, ed. by Rappoport Z., Apeloig Y., Wiley & Sons, New York, 1998.
- 32) Greene T. W., Wuts P. G. M., “Greene’s Protective Groups in Organic Synthesis,” Wiley-VCH, New York, 1999.
- 33) Nishide K., Miyamoto T., Kumar K., Ohsugi S. I., Node M., *Tetrahedron Lett.*, **43**, 8569–8573 (2002).
- 34) Manoso A. S., Ahn C., Soheili A., Handy C. J., Correia R., Seganiash W. M., DeShong P., *J. Org. Chem.*, **69**, 8305–8314 (2004).
- 35) Oestreich M., Auer G., Keller M., *Eur. J. Org. Chem.*, 184–195 (2005).
- 36) Denmark S. E., Kallemeyn J. M., *Org. Lett.*, **5**, 3483–3486 (2003).
- 37) Yamanoi Y., *J. Org. Chem.*, **70**, 9607–9609 (2005).
- 38) Hamze A., Provot O., Alami M., Brion J.-D., *Org. Lett.*, **8**, 931–934 (2006).
- 39) Yamanoi Y., Nishihara H., *Tetrahedron Lett.*, **47**, 7157–7161 (2006).
- 40) McNeill E., Barder T. E., Buchwald S. L., *Org. Lett.*, **9**, 3785–3788 (2007).
- 41) Yamanoi Y., Nishihara H., *J. Org. Chem.*, **73**, 6671–6678 (2008).
- 42) Iizuka M., Kondo Y., *Eur. J. Org. Chem.*, 1161–1163 (2008).
- 43) Cheng C., Hartwig J. F., *Chem. Rev.*, **115**, 8946–8975 (2015).
- 44) Lee K.-S., Katsoulis D., Choi J., *ACS Catal.*, **6**, 1493–1496 (2016).
- 45) Fang H., Guo L., Zhang Y., Yao W., Huang Z., *Org. Lett.*, **18**, 5624–5627 (2016).
- 46) Komiyama T., Minami Y., Hiyama T., *ACS Catal.*, **7**, 631–651 (2017).
- 47) Inamoto K., Okawa H., Taneda H., Sato M., Hirono Y., Yonemoto M., Kikkawa S., Kondo Y., *Chem. Commun.*, **48**, 9771–9773

- (2012).
- 48) Inamoto K., Araki Y., Kikkawa S., Yonemoto M., Tanaka Y., Kondo Y., *Org. Biomol. Chem.*, **11**, 4438–4441 (2013).
- 49) Inamoto K., Okawa H., Kikkawa S., Kondo Y., *Tetrahedron*, **70**, 7917–7922 (2014).
- 50) Taneda H., Inamoto K., Kondo Y., *Chem. Commun.*, **50**, 6523–6525 (2014).
- 51) Shigeno M., Fujii Y., Kajima A., Nozawa-Kumada K., Kondo Y., *Org. Process Res. Dev.*, **23**, 443–451 (2019).
- 52) Shigeno M., Nakaji K., Nozawa-Kumada K., Kondo Y., *Org. Lett.*, **21**, 2588–2592 (2019).
- 53) Sasaki M., Kondo Y., *Org. Lett.*, **17**, 848–851 (2015).
- 54) Nozawa-Kumada K., Osawa S., Sasaki M., Chataigner I., Shigeno M., Kondo Y., *J. Org. Chem.*, **82**, 9487–9496 (2017).
- 55) Folléas B., Marek I., Normant J. F., Saint Jalmes L., *Tetrahedron Lett.*, **39**, 2973–2976 (1998).
- 56) Maggiorosa N., Tyrre W., Naumann D., Kirij N. V., Yagupolskii Y. L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 2252–2253 (1999).
- 57) Kawai H., Yuan Z., Tokunaga E., Shibata N., *Org. Biomol. Chem.*, **11**, 1446–1450 (2013).
- 58) Prakash G. K. S., Wang F., Zhang Z., Haiges R., Rahm M., Christe K. O., Mathew T., Olah G. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 11575–11578 (2014).
- 59) Nozawa-Kumada K., Inagi M., Kondo Y., *Asian J. Org. Chem.*, **6**, 63–66 (2017).
- 60) Iwanami K., Oriyama T., *Synlett*, 112–114 (2006).
- 61) Komoda K., Shimokawa A., Amii H., *ChemistrySelect*, **4**, 2374–2378 (2019).
- 62) Ishizaki M., Hoshino O., *Tetrahedron*, **56**, 8813–8819 (2000).
- 63) Yoshimatsu M., Kuribayashi M., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1256–1257 (2001).
- 64) Arde P., Reddy V., Anand R. V., *RSC Adv.*, **4**, 49775–49779 (2014).