

典型元素の特性を活かした複素環化合物の合成

大熊健太郎¹⁾

(平成 21 年 5 月 30 日受理)

Synthesis of Heterocycles by Activation of Main-group Elements

Kentaro OKUMA¹⁾

(Received May 30, 2009)

Abstract

Recent studies concerning to the formation of heterocycles from thiones and alkenes were described. Thione *S*-oxides reacted with Lawesson reagent to give the corresponding thione *S*-sulfides, which further reacted with thiones to give 1,2,4-trithiolanes in good yields. In the case of di-*tert*-butyl thioketene *S*-oxide, intramolecular cyclization proceeded predominantly to give 3,3-di-*tert*-butylthiirane-2-thione (*α*-dithiolactone) in 86% yield. Treatment of 3,3-di-*tert*-butylthiirane-2-thione with nitrile oxide generated from ethyl chlorooxyimidoacetate and triethylamine resulted in the formation of 4,4-di-*tert*-butyl-1,2-dithietan-3-one in 82% yield. The reaction of thiobenzophenone with maleic anhydride gave the corresponding 1,2-dithiolane, whereas the reaction of thiobenzophenone with propiolic acid gave a mixture of 1*H*-isothiochromene and 6*H*-1,3-oxathiin-6-one. The reaction of other thiones with propiolic acid gave 6*H*-1,3-oxathiin-6-ones exclusively. Reaction of dimethylthiomethylsulfonium trifluoromethanesulfonate with 2-alkenylanilines gave dihydroindoles in good yields, whereas reaction with 2-alkenylacetanilides afforded benzoxazines. Similarly, reaction of phenylselenenyl chloride with 2-alkenylanilides followed by oxidation gave 3-substituted indoles in good yields. Chalcones reacted with phenyl selenenyl chloride to afford 2-substituted quinolines in good yields. Finally, zinc bromide catalyzed intramolecular cyclization of 2-alkynyl anilines to afford 2-substituted indoles in high yields.

1) 緒言

低周期の典型元素は天然存在比も多く、手に入れやすいことから、有機反応の試薬として重要な役割を果たしている。我々も典型元素（特に硫黄、リン、及びセレン）の特性を活かした有機合成を志向し、これらの元素を含む多くの複素環合成を検討してきた¹⁾。近

年遷移金属元素を利用した有機合成反応が盛んに研究されている。触媒量で反応が進行し、元素効率もよいことから多くの研究者が新しい反応を開発し、従来の合成法と異なる方法論を用いて、複雑な化合物を合成している。最近でもノーベル賞を獲得した有機合成反応、すなわち 2001 年野依らによる立体選択的の不斉水

¹⁾ 福岡大学理学部化学科, 〒 814-0180 福岡市城南区七隈 8-19-1

Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka, 814-0180, Japan

素化, 2005年グループスらによるオレフィンメタセシスなどが存在する²⁾. 問題点は, 生成物にごく微量の遷移金属が混入しこれを取り除くことが困難なことである³⁾. 特に生体内に導入する物質においては, 微量の遷移金属が生体内に及ぼす影響を考慮しなければならず, このために遷移金属の特性を典型元素に置き換える, すなわち典型元素を用いて遷移金属の代わりに触媒的に反応を進行させる合成法の開発が行われている. 本稿では, 典型元素の特性を活かした小員環化合物の合成と, 典型元素を用いた二重結合及び三重結合の活性化による複素環化合物の合成に焦点を当てて述べていく.

2-1) 硫黄を含んだ小員環化合物の合成

硫黄が容易にスルフィドやポリスルフィドに変化する特性を活かして, ベンゼン縮合4員環であるベンゾチエートの合成および1,2-ジチオランの合成を報告した⁴⁾. 3員環ラクトンである α -ラクトンは1970年代から合成の試みがなされてきたが安定に単離できない. すべて2量化するかポリ乳酸などの高分子になってしまう. 硫黄原子を1個含む α -チオラクトンについては1977年に報告された1例のみであり, 詳しい研究はされていない⁵⁾. 硫黄原子を2個含む3員環ラクトンである α -ジチオラクトンは知られていない. 硫黄原子を2個含む3員環であるジチラン, 隣り合わせに硫黄を2個含んだ4員環化合物である1,2-ジ

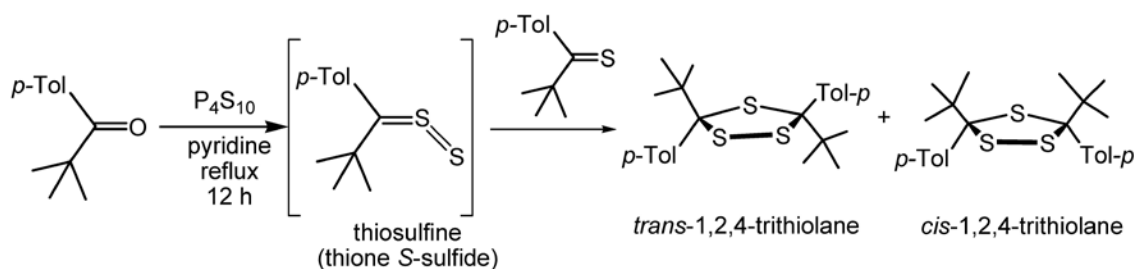
チエタンについては単離および反応の報告例がある⁶⁾.

これらの事実に基づき, チオ及びセレノケトン誘導体を用いて硫黄やセレン原子を含む3, 4, 5および6員環化合物の合成を検討した.

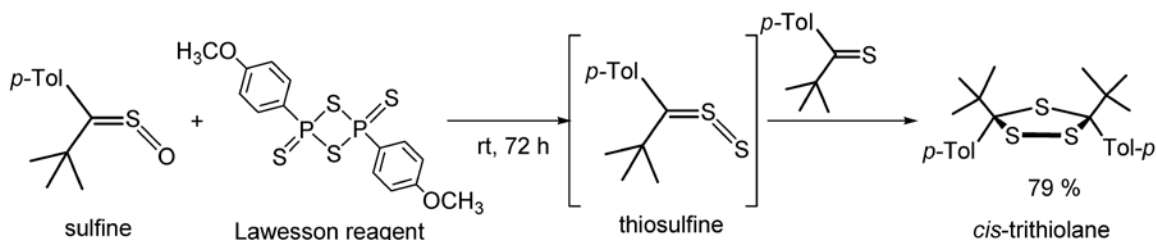
2-2) チオスルフィンの反応による1,2,4-トリチオラン及び α -ジチオラクトンの合成

無水マレイン酸の存在下, リンイリドと硫黄とを反応させると5員環ジスルフィドである1,2-ジチオラン誘導体を得られた. 形式的にはチオスルフィンが生成し, 1,3-ダイポール付加をしたということになる. トルエン還流では生成物の収率が低くキシレン還流条件で収率が向上した. この反応条件では系中にチオスルフィンが存在するかあるいはラジカル的に反応が進行しているかどうか分からない. チオ化試剤としてよく知られている P_4S_{10} とピバロフェノンとの反応をピリジン還流中で行ったところ, 相当するシス及びトランス1,2,4-トリチオランを得た. 反応中に生成したチオスルフィンとチオンが付加反応を起こして生成したと考えられる (Scheme 1)⁷⁾.

室温付近でチオスルフィンの存在を確認するためにチオンS-オキシド(スルフィン)にチオ化試剤であるローソン試薬を反応させると, シス-1,2,4-トリチオランを良好な収率で得ることができた. この結果はチオスルフィンが室温下でも生成することを示している (Scheme 2)⁸⁾.



Scheme 1.



Scheme 2.

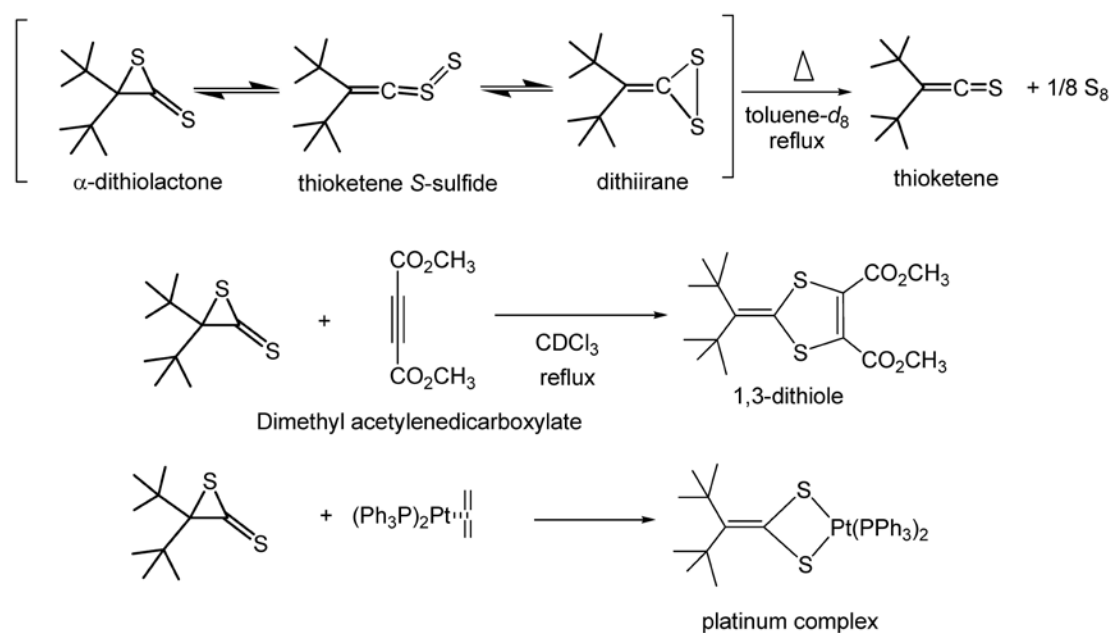
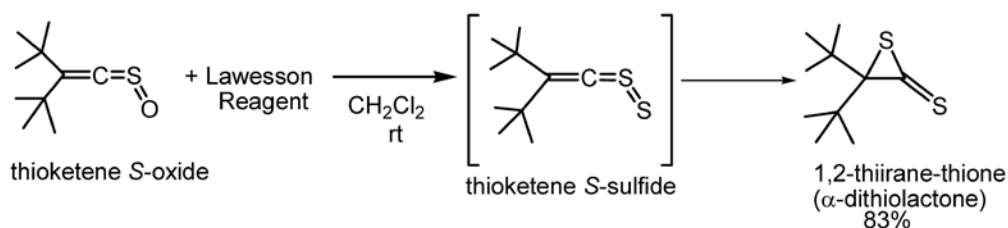
チオスルフィンの反応性のさらなる検討を行ったところ硫黄原子を二つ以上含む3員環および4員環化合物である α -ジチオラクトンおよび1,2-ジチエタン-3-オンの合成に成功した。 α 位にメチル基を含む t -ブチル基や2,2,6,6-シクロヘキシル基をもつケトンから出発し、9段階で相当するチオケテン S-オキシドを合成した。チオ化剤としてローソン試薬を用いると、チオスルフィン (thioketene S-sulfide) を経由して最終的に α -ジチオラクトンを合成することができた。3-クロロ過安息香酸を用いた酸化反応を行うと相当する S-オキシドが得られた。X-線構造解析によれば炭素硫黄単結合はジチオラクトン S-オキシドのほうが α -チオラクトンよりも長く、ジチエタンのそれに近いことが判明した (Scheme 3)⁹。

チオピバロフェノンを用いると分子間反応により1,2,4-トリチオランが生成するのに対し、チオケテン

を用いると分子内反応が優先することが明らかとなった。この反応性の違いは嵩高さの違いによるものと考えられる。

2-3) α -ジチオラクトンの反応

α -ジチオラクトンの熱分解を行うとチオケテンと硫黄に定量的に変換する。脱硫黄剤としてトリフェニルホスフィンを加えても同様にチオケテンに変換する。アセチレンジカルボン酸ジメチルとの反応では1,3-ジチオールが収率よく得られた。すなわち α -ジチオラクトンは1,3-ダイポールとして作用する。さらにジチオラート白金およびパラジウム錯体が容易に得られることも明らかとなった。これら全ての反応は3員環が開環してより安定な直鎖状化合物や5員環化合物に変換することを示している (Scheme 4)¹⁰。



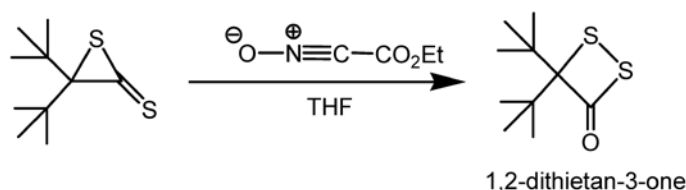
2-4) 1,2-ジチエタン-3-オンの合成

ニトリルオキシドと α -ジチオラクトンとの反応を行うと一次反応生成物としてまず5員環生成物であるオキサアザチオランが生成し、ついでニトリルを放出して環化、転移し最終的に1,2-ジチエタン-3-オンが生成することが明らかとなった (Scheme 5)¹¹⁾。反応の原動力はニトリルの脱離の容易さである。従来単離されている唯一のジチエタンであるジチアトパジンと反応性を比較すると大きな違いがあることが判明した。熱分解ではジチアトパジンは容易にシングレット硫黄とアルケンに開裂するのに対し、1,2-ジチエタン-3-オンにおいてはキシレン還流の条件でも開裂せず、熱的に安定である。安定化の要因はカルボニル基の電子吸引性の効果が大きいと考えられる。ジチエタンにおいては孤立電子対の軌道が互いに重なり合うのに対し、カルボニル基の電子吸引の効果で電子密度が低下

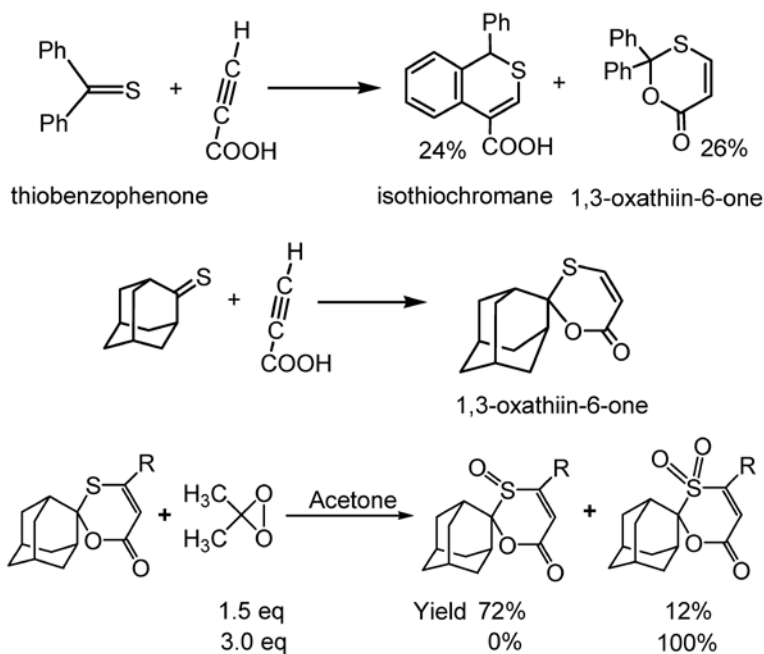
するために孤立電子対の電子密度が低下し軌道の重なりが相対的に少なくなり安定化したのだろうと考えている。過酸を用いて酸化すると位置選択的にアルキル基側の硫黄原子が酸化される。ジチエタンの4員環骨格にカルボニル基を導入すると安定性が増すことが明らかとなった¹²⁾。

2-5) チオンとプロピオール酸との反応による1,3-オキサチイン-6-オンの合成

チオベンゾフェノンとプロピオール酸との反応は大野らにより40年近く前に行われている。4+2型の反応が進行しイソチオクロマンが得られることが知られていたが、逆にプロピオール酸がジエンとして反応し1,3-オキサチイン-6-オンもほぼ1:1の比で生成することを確認した。他の置換基をもったチオンでは、収率良く1,3-オキサチイン-6-オンが得られた。こ



Scheme 5



Scheme 6.

これらの化合物の反応性についても検討した (Scheme 6)¹³⁾.

2-6) 1,3-オキサチイン-6-オンの反応

1,3-オキサチイン-6-オンの反応を検討した. スルホキシドを熱分解すると, 無置換の化合物では高分子化合物となるが, メチル基置換体ではジオキサセノン, Ph 置換基ではジスルフィドが得られた (Scheme 7).

さらにジエンとしてアントラセンとの反応を行った. 相当する付加体はスルホンの場合のみ得られた (Scheme 8).

付加体の合成には3段階必要であるが, 全収率75%程度で得られるのでこの付加体の反応性について検討した. 塩基性条件でメタノール分解をすると α 位にスルホン酸エステルをもつカルボン酸エステルが生成した. 反応時間を長くするとスルホン酸エステル

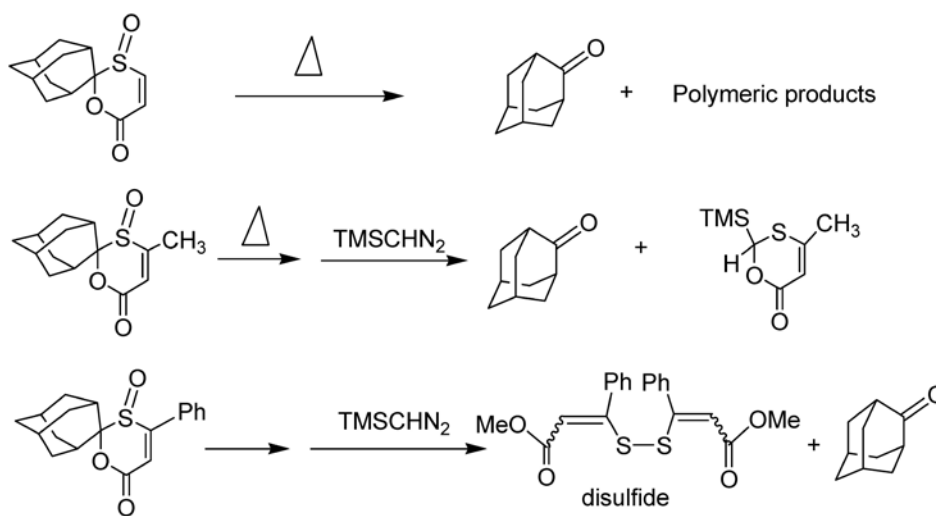
が脱離する. 水素化アルミニウムリチウムで還元を行うと分子内スルフィン酸エステルが主生成物として得られた. 環状スルフィン酸エステルの新規な合成法となる (Scheme 9).

またスルホンと二級アミンと反応させると求核反応を起こしてアミド類が生成する (Scheme 10)¹⁴⁾.

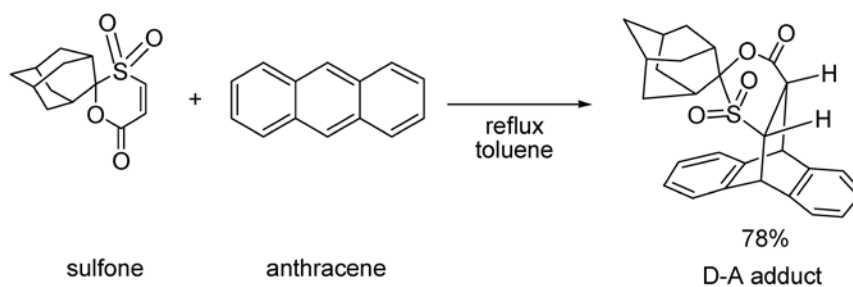
メチル体ではメチル基の水素が引き抜かれてベンゾイル化が進行した. この生成物を熱分解すると4-メルカプトピロンが生成する. 硫黄を含むピロン類の合成法となりうる (Scheme 11)¹⁵⁾.

2-7) 1,3-オキサチイン-6-オンのWagner-Meerwein転移反応

チオフェンコンとプロピオール酸との反応でも相当する1,3-オキサチイン-6-オンが立体選択的に得られる. この生成物はエキソ体であることがX-線構造解



Scheme 7



Scheme 8.

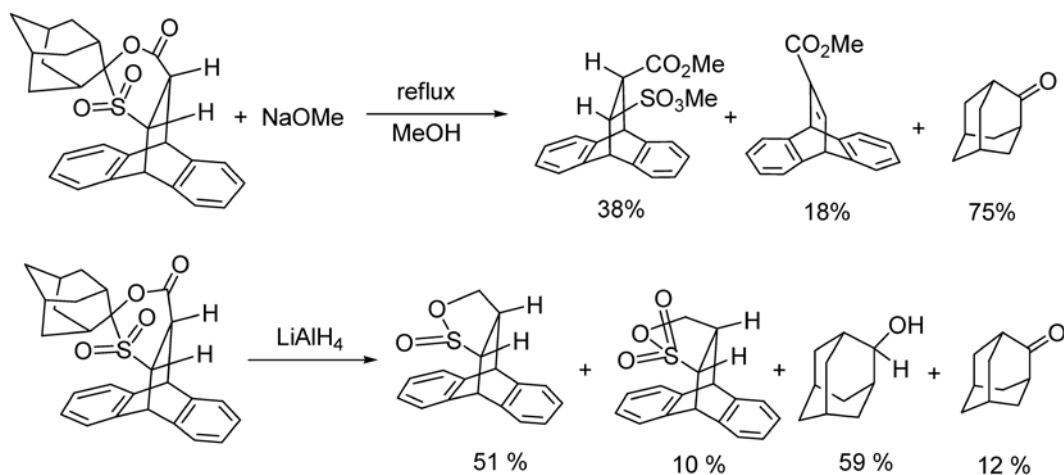
析により判明した (Scheme 12).

興味深いことにこの反応を無溶媒でプロピオール酸を3倍当量用いて室温で行うと、全く別の生成物が得られる。いったん付加体が生成し、酸により転移をする。Wagner-Meerwein 転移がノルボルナン骨格をもつ硫黄化合物で起こるのは Mloston らの報告が知られているだけである。この反応の詳細については別の

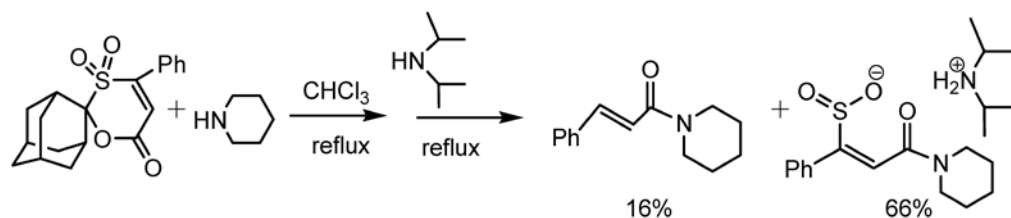
機会で紹介したい (Scheme 13)¹⁶⁾。

3-1) 窒素を含む複素環の合成

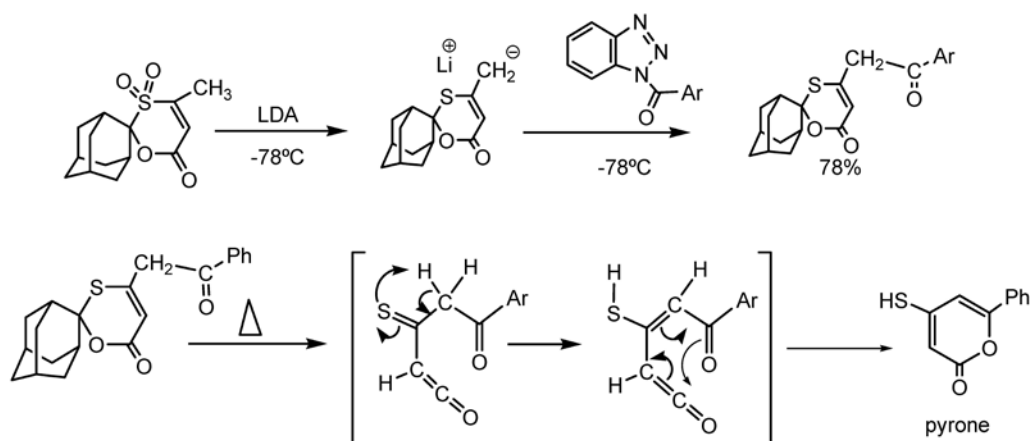
インドール、キノリン類は有機合成及び薬品の中間体としてきわめて有用な化合物であり、多くの合成法が報告されている。現在においても汎用性の高い合成法の検索がなされている。例えば Hegedus は、パラジ



Scheme 9



Scheme 10.



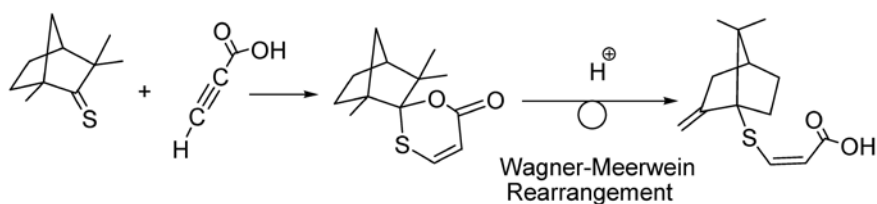
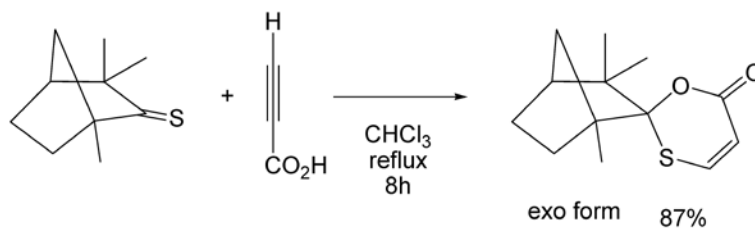
Scheme 11

ウムを二重結合の活性化試剤として用い、分子内環化によるインドールの合成を 1976 年に報告した¹⁷⁾。その後この方法論に基づく種々の複素環化合物の合成法が報告されている。硫黄やセレン、ヨウ素などの典型元素を利用してこの方法を応用できないかと考えた。さらに亜鉛などの典型金属を利用した二重結合あるいは三重結合の活性化による複素環化合物の合成法を検

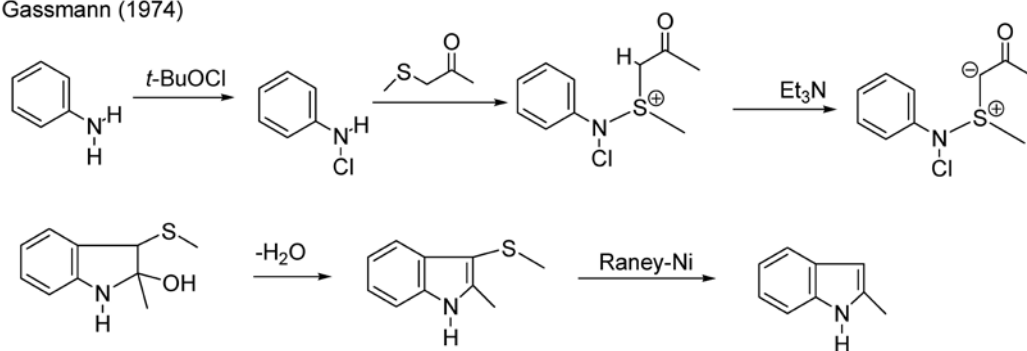
討した。

3-2) インドール合成

インドール類の合成法は Fischer の合成法以来 19 世紀より数多く報告されている¹⁾。フィッシャーは 1883 年にケトンやアルデヒドのフェニルヒドラゾンを経由してインドールを合成し



Gassmann (1974)



た。その後 100 年以上にもわたって、利用されている。この合成はヒドラゾンを経ることなく直接に、ケトン、フェニルヒドラジンを酸性条件で加熱することにより合成できるために有用である (Scheme 14)¹⁸⁾。

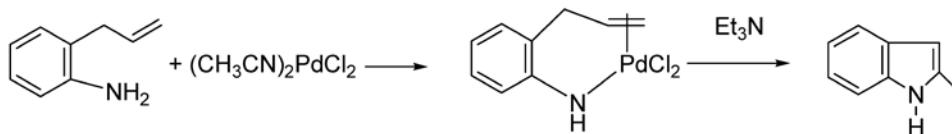
その後多くの研究者がインドール類の合成法を開発し報告している。20 世紀後半になり有機硫黄化学や有機金属化学の発展に伴い、温和な条件でインドールを合成できる合成法が報告された。Gassman は 1974 年アニリン、*t*-BuOCl、メチルチオ-2-プロパノンをトリエチルアミン存在下反応させることによりメチルチオインドールを 69% の収率で合成した。メチルチ

オ基はニッケルで用意に脱硫できるので温和な条件 (室温、弱塩基性) で容易にインドールが合成できたことになる (Scheme 15)¹⁹⁾。

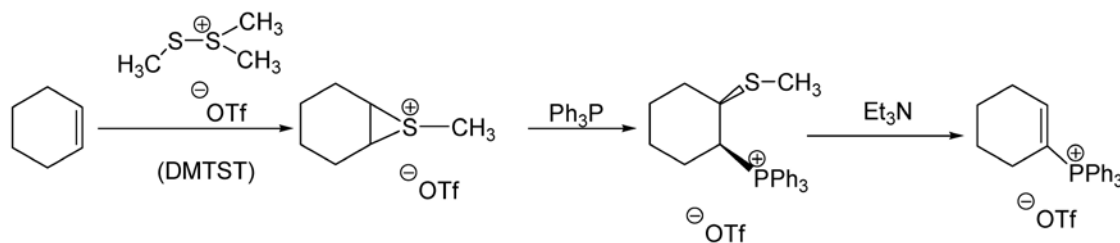
Hegedus は 1976 年オルト-アリルアニリンをトリエチルアミン存在下 2 価のパラジウム (PdCl_2) を用いて分子内ヒドロアミノ化を行いインドールの合成に成功した (Scheme 16)¹⁷⁾。

この型の反応を利用して多くの研究者が類似の合成を検討している。しかしながら多重結合を硫黄やセレンなどの典型元素を用いて活性化した例はそれほど多くない。

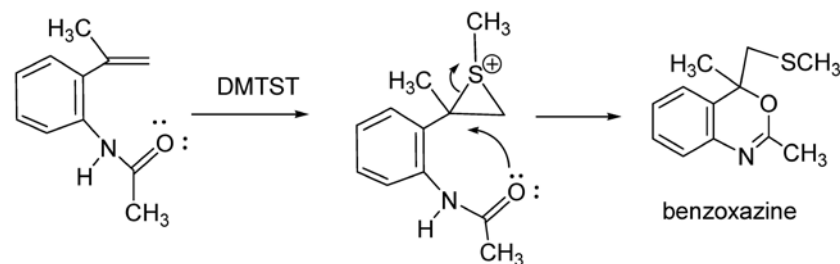
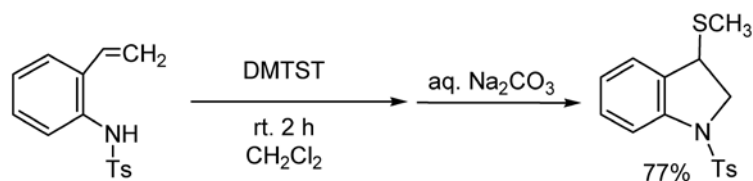
Hegedus (1976)



Scheme 16



Scheme 17



Scheme 18

3-3) 活性なセレンを用いた2-アルケニルアニリンの分子内環化

これまでに活性な硫黄試薬であるジメチルチオメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート (DMTST) を用いてアルケン類との反応を行い、これにトリフェニルホスフィンを加えるとホスホニウム塩の合成できることを報告した (Scheme 17)²⁰⁾.

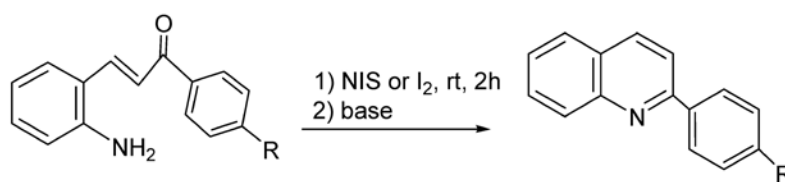
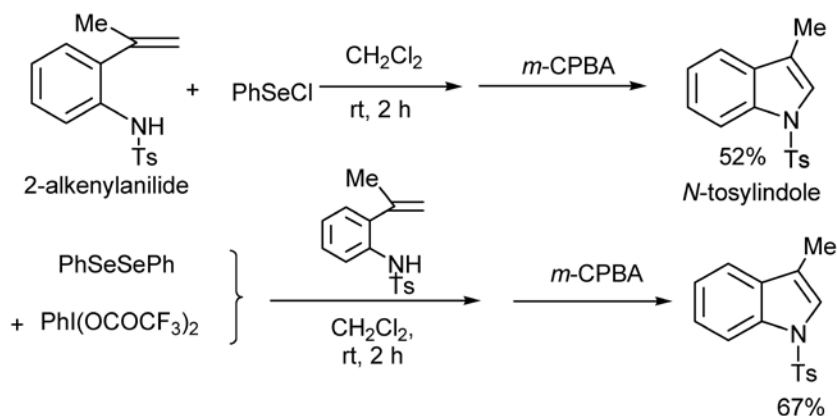
この反応を応用すれば分子内環化反応が可能になるのではないかと考えた。活性な硫黄を用いて分子内環化を行う反応は既に1980年代に活発に行われ、Capozziらはビス(メチルチオ)メチルスルホニウムヘキサクロロアンチモネートを用いてインドリン類の合成に成功しているが、活性化試剤のアンチモネートは合成が容易でない上に吸湿性のため取り扱いが難しく、その後この試薬を用いた研究はない²¹⁾。DMTSTは単離することなく室温下ジクロロメタン中で市販のジメチルジスルフィドとメチルトリフレートで当量混ぜるだけで調整できるので、この試薬を用いて反応が進行するかどうかを検討した。

実際に室温下 DMTST を用いて2-アルケニルアニリンを分子内環化することにより収率よくインドール類の合成に成功した (Scheme 18)²²⁾。ただし、保護基によってはベンゾオキサジンが生成する²²⁾。

3-4) 活性なセレンとアルケンとの反応によるインドールの合成

セレンは硫黄と同様に反応するが、セレンは金属性が高いので容易に脱離する。この特性を利用して、1980年代より分子内環化反応に利用されてきた²³⁾。セレン試薬としてフェニルセレンニルクロリドと、ジフェニルジセレニドを用いて、インドール類の合成に応用した。まず、フェニルセレンニルクロリドとN-トシル 2-イソプロペニルアニリンとの反応で室温下容易に環化反応が進行し、さらに酸化剤としてメタクロロ過安息香酸 (*m*-CPBA) を加えるとN-トシルインドールが得られた。活性なセレン試薬としてジフェニルジセレニドと高原子価ヨウ素の組み合わせを用いると収率が67%に向上した (Scheme 19)²⁴⁾。

インドール類の合成に成功したので、この反応をキノリン合成にも適用した。同様により収率でインドール類が得られることが判明した。硫黄化合物との違いは酸化剤を加えることにより容易にセレン置換基が脱離するために直接インドールが得られる点にある。二重結合の活性化によるインドール合成をキノリンの合成に応用した。温和な条件で二重結合が活性化され収率よくキノリン誘導体が得られることが明らかとなった (Scheme 20)²⁵⁾。



3-5) 亜鉛触媒を用いた2-アルキニルアニリンの環化によるインドールの合成

2-アルキニルアニリンは菌頭カップリング反応により収率よく種々の置換基をもった誘導体が容易に合成できることから、2-アルキニルアニリンを用いた分子内環化反応によるインドール合成法は魅力的であり、数多くの合成法が近年報告されている。しかしながら用いる触媒はパラジウムやルテニウムなどの高価な遷移金属あるいは塩基性の条件であり、最終生成物であるインドールに痕跡量の遷移金属が残り、それを取り除くことがきわめて難しいことが報告されている。我々は典型金属であり体内に残っても有害でない亜鉛を用いて遷移金属の代替が可能かどうかを検討した。その結果、容易に環化が可能であることが明らかとなった。保護基のついた2-アルキニルアニリンを亜鉛粉末の存在下ジプロモエタンを加え、エタノール中加熱還流を行うと、2置換N-トシルインドールがよい収率で得られた。反応には当量以上の亜鉛が必要である (Table 1)。アルキル置換基を変えても同様に収率よく反応が進行することが明らかとなった。すなわち、高価な遷移金属を用いずに亜鉛を用いて温和な条件で分子内環化反応が進行する。

次に、保護基のない2-アルキニルアニリンを用いて反応を行った (Table 2)。触媒量のハロゲン化亜鉛

で反応が進行することが明らかとなった (Entries 3, 7-11)。

以上のことから、亜鉛のような典型金属を用いても分子内環化反応によるインドールの合成が可能であることを明らかにすることができた²⁶⁾。

4) ベンザインを用いたキサントンの合成

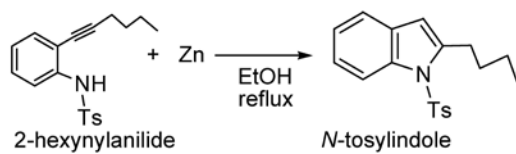
ベンザインは非常に活性な中間体であり、反応活性なことから種々の複素環化合物の合成中間体として用いられている。我々も α -ジチオラクトンや β -ジチオラクトンを用いて1,3-ジチオール誘導体の合成を報告した (Scheme 21)²⁷⁾。

この反応をアルデヒドに応用し相当するキサントン化合物を合成する方法が同様に報告されている。そこでこの反応をサリチルアルデヒド類に応用した。ベンザインとサリチルアルデヒド (10) との反応においてはキサントン及びキサントンが得られた (Scheme 22)。反応の中間体としてキサントールが得られることも明らかにした。この方法は種々のキサントン誘導体の合成に有用である²⁸⁾。

5) まとめ

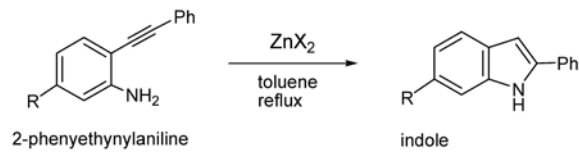
以上、硫黄やセレンなどの典型元素を用いた複素環化合物合成と亜鉛を用いたインドール類の合成について

Table 1. Reaction of 2-Hexynyl-N-tosylanilide with Zinc.



Entry	Zn(eq)	Additive	Time(h)	Yield/%
1	1.2	none	24	0
2	1.2	CH ₂ L ₂	12	15
3	1.2	BrCH ₂ CH ₂ Br	12	88
4	3	BrCH ₂ CH ₂ Br	5	86
5	1.2	BrCH ₂ CH ₂ Br	6	65
6	3	BrCH ₂ CH ₂ Br	24	88

Table 2. Reaction of 2-Phenylethylnylanilines with Zinc Halides.

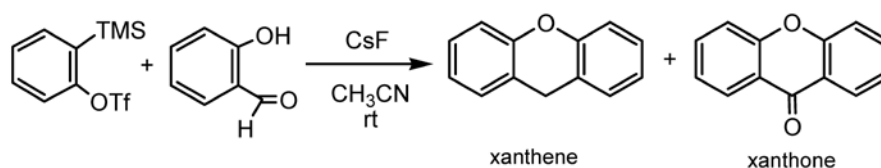
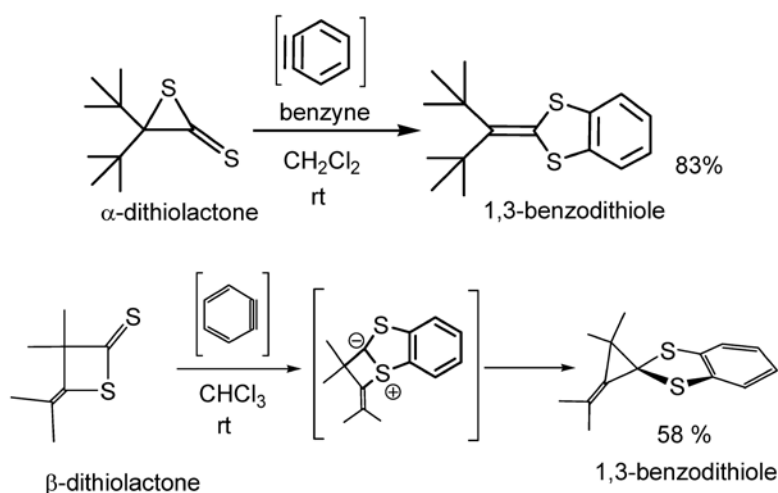


Entry	6	ZnX ₂	(eq)	Time(h)	Yield/%
1	R=H	ZnBr ₂	1	3	91
2	R=H	ZnBr ₂	0.5	3	91
3	R=H	ZnBr ₂	0.05	6	90
4	R=H	ZnBr ₂	0.01	24	12
5	R=H	Znl ₂	1	0.5	91
6	R=H	Znl ₂	0.1	4	91
7	R=H	Znl ₂	0.05	24	90
8	R=Me	ZnBr ₂	0.05	24	90
9	R=Br	ZnBr ₂	0.05	24	91
10	R=CN	ZnBr ₂	0.05	24	92
11	R=OMe	ZnBr ₂	0.05	24	92

て述べた。典型元素は天然存在比も多く、資源が偏在することもないので、安価で極めて使いやすい面がある。生体内ではこれらの化合物を用いて効率よく反応を進行させている。我々も生体内の反応に学ぶべく、これからも典型元素の効率のよい合成法について研究を続けていく必要がある。

文 献

- 1) 総説：大熊健太郎, 有機合成化学協会誌, 2005, 63, 791. K. Okuma, *Sulfur Rep.* 2002, 23, 209. 大熊健太郎 福岡大学理学集報 2002, 32, 63-74.
- 2) W. Knowles, R. Noyori, K. B. Sharpless (2001). Y. Chauvin, R. Grubbs, R. Schrock (2005).
- 3) R. A. Arvela, N. E. Leadbeater, M. S. Sangi, V. A. Williams, P. Granados, R. D. Singer, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 161.
- 4) K. Okuma, M. Shimasaki, K. Kojima, H. Ohta, R. Okazaki, *Chem. Lett.*, **1993**, 1599. K. Okuma, K. Shiki, K. Shioji, *Chem. Lett.*, **1998**, 79.
- 5) E. Schaumann, U. Behrens, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1977**, 16, 722.
- 6) A. Ishii, T. Akazawa, T. Maruta, J. Nakayama, M. Hoshino, M. Shiro, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 777. K. C. Nikolaou, C. - K. Hwang, M. E. Duggan, P. J. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 3801. E. Block, A. A. Bazzi, L. K. Rsvelle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 2490.
- 7) K. Okuma, S. Shibata, K. Shioji, Y. Yokomori, *Chem. Commun.*, **2000**, 1535.
- 8) K. Okuma, T. Shigetomi, S. Shibata, K. Shioji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2004**, 77, 187.
- 9) K. Okuma, T. Shigetomi, Y. Nibu, K. Shioji, M. Yoshida, Y. Yokomori, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 9508.
- 10) T. Shigetomi, K. Shioji, K. Okuma, T. Inoue, Y. Yokomori, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 5161.
- 11) T. Shigetomi, K. Okuma, Y. Yokomori, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 36.
- 12) T. Shigetomi, K. Okuma, N. Nagahora, Y. Yokomori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2009**, 82, 855.
- 13) K. Okuma, S. Maekawa, S. Shibata, K. Shioji, T. Inoue, T. Kurisaki, H. Wakita, Y. Yokomori, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 3727.
- 14) K. Okuma, M. Koda, S. Maekawa, K. Shioji, T. Inoue, T. Kurisaki, H. Wakita, Y. Yokomori,



- Org. Biomol. Chem.*, **2006**, 4, 2745.
- 15) K. Okuma, M. Koda, *Heterocycles*, **2008**, 75, 571.
- 16) K. Okuma, M. Mori, T. Shigetomi, M. Tabuchi, K. Shioji, Y. Yokomori *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 8311.
- 17) L. S. Hegedus, G. F. Allen, E. L. Waterman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 2674.
- 18) E. Fischer, F. Jourdan, *Chem. Ber.*, **1883**, 16, 2241.
- 19) P. G. Gassman, T. J. van Bergen, D. P. Gilbert, B. W. Cue, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 5495.
- 20) K. Okuma, T. Koike, S. Yamamoto, H. Takeuchi, K. Yonekura, M. Ono, H. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**, 65, 2375.
- 21) G. Capozzi, R. Ottana, G. Romeo, G. Valle, *J. Chem. Res. (S)*, **1986**, 200.
- 22) K. Okuma, I. Takeshita, T. Yasuda, K. Shioji, *Chem. Lett.*, **2006**, 35, 1122.
- 23) D. L. J. Clive, G. Chittattu, N. J. Curtis, W. A. Kiel, C. K. Wong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 725. K. C. Nicolaou, *Tetrahedron*, **1981**, 37, 4097.
- 24) K. Okuma, T. Yasuda, I. Takeshita, K. Shioji, Y. Yokomori, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 8250.
- 25) K. Okuma, J. Seto, *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements*, in press.
- 26) K. Okuma, J. Seto, Sakaguchi, K. Shioji, N. Nagahora, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 50, 2943.
- 27) T. Shigetomi, A. Nojima, K. Shioji, K. Okuma, Y. Yokomori, *Heterocycles*, **2006**, 68, 2243.
- 28) K. Okuma, A. Nojima, N. Matsunaga, K. Shioji, *Org. Lett.*, **2009**, 11, 169.