通过芳磺酸酯不同化学键的可选择性断裂构建不同的芳基醚

方永盛 李文慧 林建英 李兴*

(太原理工大学生物医学工程学院 太原 030024)

摘要 实现了利用芳磺酸酯作原料通过各种化学键的选择性断裂制备芳基烷基醚和二芳基醚, 实现了利用吸电子基取代的芳磺酰氯与酚的反应来制备二芳基醚。在 K_2CO_3 作用下, 分别利用酯基部分苯环上是吸电子基取代的芳磺酸芳基酯通过 S—O 键断裂与醇的反应, 芳磺酸烷基酯通过 C—O 键断裂与酚的反应来合成芳基烷基醚。在 K_3PO_4 作用下, 利用吸电子基取代的芳磺酸芳基酯、芳磺酰氯通过 C—S 键断裂与酚的反应来制备邻位具有吸电子位阻官能团的二芳基醚; 此外, 在缺少相应酚的情况下, 上述的芳磺酸芳基酯在同样的条件下也可以得到相同的二芳基醚。

关键词 芳磺酸酯; 芳基烷基醚; 二芳基醚; 化学键; 酚; 醇

Different Bonds Cleavage of Arenesulfonates: Access to Diverse Aryl Ethers

Yongsheng Fang Wenhui Li Jianying Lin Xing Li*

(College of Biomedical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract Aryl alkyl ethers and diaryl ethers represent ubiquitous structural motifs in natural products, medicinally relevant compounds, biologically active compounds, agrochemicals and organic materials, and they are also useful building blocks in organic synthesis. Therefore, many transformations have been reported for the synthesis of these two kinds of compounds. Among these versatile methods, transition-metal-free approaches using different reagents as starting materials have been developed as promising and alternative protocols. Although one example for transition-metal-catalyzed transformation of arenesulfonates into aryl alkyl ethers and diaryl ethers has been reported, there are no reports about the formation of aryl ethers utilizing arenesulfonates as starting materials via a transition-metal-free protocol, and existing methods for providing sterically hindered *ortho*-substituted diaryl ethers using electrophiles substituted by electron-deficient groups, particularly by a bulky one at the *ortho*-position as starting materials are very rare. We will report a K_2CO_3 -mediated method for the synthesis of aryl alkyl ethers using arenesulfonates as starting materials via two alternative paths. One path is the cross-coupling of aryl arenesulfonates with alcohols through their S—O bond cleavage, and the other uses the reactions of alkyl arenesulfonates with phenols via their C—O bond cleavage. Additionally, we also report the K_3PO_4 -promoted preparation of bulky *ortho*-substituted diaryl ethers via the C—S bond cleavage of aryl arenesulfonates or arenesulfonyl chlorides bearing electron-withdrawing groups at 2-, 2,4- or 2,6-position of the phenyl ring in the presence of phenols, respectively. General procedure for the reactions of aryl arenesulfonates with various alcohols: to an oven-dried glass tube, aryl arenesulfonate **1** (0.2 mmol), K_2CO_3 (2 equiv.) and 0.5 mL alcohol **2** were added in turn. The reaction system was then stirred at 65 °C until the aryl arenesulfonate **1** was completely consumed as determined by thin layer chromatography. Finally, the reaction mixture was purified by silica gel column chromatography to afford the desired product **3**. General procedure for the reactions of aryl *o*-substituted arenesulphonates with the corresponding phenols: to an oven-dried glass tube, aryl *o*-substituted arenesulfonate **7** (0.2 mmol), K_3PO_4 (3 equiv.), the corresponding phenol **5** (1.2 equiv.) and 1.0 mL toluene were added in turn. The reaction system was then stirred at 100 °C until the reaction was over as determined by TLC. Finally, the reaction mixture was purified by silica gel column chromatography to afford the desired product **8**.

Keywords arenesulfonate; aryl alkyl ether; diaryl ether; chemical bond; phenol; alcohol

1 引言

芳基烷基醚和二芳基醚都是非常重要的化合物, 它们的结构广泛存在于许多药物分子、生物活性分子和有机功能材料结构中^[1]; 因此, 对于这两种醚的合成方法已经有了许多报道。在这些方法中, 不使用过渡金属构

建 C—O 键来制备这两种醚也是比较理想的方法之一。对芳基烷基醚而言, 不使用过渡金属的方法包括 Williamson 醚合成法^[2]、亲核芳香取代反应(S_NAr)^[3]、Mitsunobu 反应^[4]、卤代芳烃与醇盐的反应^[5]、酚氧的烷基化反应^[6]和二芳基碘盐与醇的反应^[7]。对二芳基醚来说, 无过渡金属酚氧的烷基化来制备二芳基醚已有报

* E-mail: lixing@tyut.edu.cn

Received May 13, 2021; published June 30, 2021.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the Natural Science Foundation of Shanxi Province (No. 201601D011028) and Key Research and Development Project of Shanxi Province (201903D321100).

项目受山西省自然科学基金(No. 201601D011028)和山西省高新技术项目(201903D321100)资助。

道. 其中有的使用二芳基碘盐作原料^[7a,8], 有的使用邻三甲基硅三氟甲磺酸芳基酯作原料^[9], 有的使用卤代芳烃作原料^[10], 有的使用嘌呤核苷和嘧啶作原料^[11], 有的使用二芳基硫醚作原料^[12]; 当前, 仍有待进一步发展其它类型的试剂来制备这两种醚.

芳磺酸酯是一类廉价易得的化学试剂, 它们分子中含有一个 C—O 键、一个 S—O 键和一个 C—S 键, 经由这些键的断裂芳磺酸酯可广泛应用于各种成键反应中^[13]; 然而, 至今仅有一例使用芳磺酸酯作原料合成芳基醚的报道(图式 1A)^[14]; 而且也仅有几例使用脂肪磺酸芳基酯作原料的报道, 例如, 仅有一例使用甲磺酸芳基酯作原料通过其 S—O 键断裂制备芳基烷基醚的报道(图式 1B)^[15], 还有几例使用脂肪磺酸芳基酯作原料通过 S—O 键或 C—O 键断裂合成二芳基醚的反应(图式 1C)^[16]. 本文报道了在 K_2CO_3 作用下利用芳磺酸酯作原料通过两种途径合成芳基烷基醚, 一种是酯基部分苯环上是吸电子基取代的芳磺酸芳基酯通过 S—O 键断裂与醇的反应, 另一种是芳磺酸烷基酯通过 C—O 键断裂与酚的反应. 该文还报道了 K_3PO_4 作用下在苯环上 2-, 2,4-, 2,6-位具有吸电子基团的芳磺酸芳基酯和芳磺酰氯分别断裂 C—S 键制备二芳基醚.

Previous work:

arenesulfonates as starting materials

A: the formation of aryl ethers via C—S or S—O bond cleavage

aryl alkylsulfonates as starting materials

B: the formation of aryl alkyl ethers via S—O bond cleavage of aryl mesylates

C: the formation of diaryl ethers via S—O or C—O bond cleavage

This work: arylsulfonates as starting materials

S—O, C—O and C—S bond cleavage

图式 1 由磺酸酯制备不同的芳基醚

Scheme 1 Access to different aryl ethers using sulfonates

2 结果与讨论

我们选择苯磺酸对硝基苯酯(**1a**)与乙醇(**2a**)的反应作模板反应来筛选反应条件. 对诸如乙腈、*N,N*-二甲基甲酰胺、甲苯和乙醇等溶剂的筛选发现乙醇是最合适的(表 1, Entry 4 vs. Entries 1~3). 接着, 对促进剂碱进行了筛选, 当使用 2 equiv. 碳酸钾作促进剂时, 产物 **3a** 可以取得 86% 的收率, 其余碱都给出较低的收率(表 1, Entry 6 vs. Entries 4~5 和 7~8). 值得注意的是, 增加溶剂量、增加或减少碱用量以及提高或降低反应温度都导致收率的降低(表 1, Entries 9~14 vs. Entry 6).

表 1 反应条件的筛选^a

Table 1 Screening of reaction conditions^a

Entry	Solvent/mL	Base/equiv.	<i>T</i> /°C	Yield ^b /%
1 ^c	CH ₃ CN (0.5)	CsF (2.0)	65	41
2 ^c	DMF (0.5)	CsF (2.0)	65	38
3 ^c	Toluene (0.5)	CsF (2.0)	65	19
4	C ₂ H ₅ OH (0.5)	CsF (2.0)	65	49
5	C ₂ H ₅ OH (0.5)	K ₃ PO ₄ (2.0)	65	65
6	C ₂ H ₅ OH (0.5)	K ₂ CO ₃ (2.0)	65	86
7	C ₂ H ₅ OH (0.5)	<i>t</i> -BuOK (2.0)	65	51
8	C ₂ H ₅ OH (0.5)	KOH (2.0)	65	41
9	C ₂ H ₅ OH (0.5)	K ₂ CO ₃ (1.5)	65	77
10	C ₂ H ₅ OH (0.5)	K ₂ CO ₃ (2.5)	65	81
11	C ₂ H ₅ OH (0.5)	K ₂ CO ₃ (2.0)	55	73
12	C ₂ H ₅ OH (0.5)	K ₂ CO ₃ (2.0)	75	66
13	C ₂ H ₅ OH (1.0)	K ₂ CO ₃ (2.0)	65	75
14	C ₂ H ₅ OH (1.5)	K ₂ CO ₃ (2.0)	65	72

^a Reactions of **1a** (0.2 mmol) with **2a** were carried out in the indicated solvent by using a base as a promoter within 24 h. ^b Isolated yield. ^c 2 equiv. of alcohol was used.

在确定了合成芳基烷基醚的最佳条件后, 我们对底物的普适性进行了考察, 结果见表 2. 先以苯磺酸对硝基苯酯 **1a** 作底物, 对各种醇进行了考察. 对于伯醇, 如乙醇、甲醇、正丁醇、正戊醇以及苯甲醇都能以较好的收率得到对硝基苯基烷基醚 **3a**~**3e**. 对于仲醇, 如异丙醇和环己醇, 产物 **3f** 和 **3g** 分别仅得到 42% 和 41% 的收率. 接下来以乙醇作试剂, 考察了苯磺酸芳基酯的范围. 当 R^1 是吸电子基时, 产物均能得到较好的收率(**3h**~**3k**), 只是当 R^1 是 2-硝基和 3-硝基时, 由于空间位阻产物收率有所降低(**3h** 和 **3i** vs. **3a**). 同样地, 苯磺酸萘酯也是合适的底物, 分别以 64% 和 73% 的收率得到产物 **3l** 和 **3m**. 当 R^1 是多取代基时 also 具有良好的耐受性, 可以以中等的收率得到相应的产物 **3n**~**3q**. 当使用对甲基苯磺酸对硝基苯酯($X=Me$)作底物时, 产物 **3a** 能得到 80% 的收率.

表2 芳磺酸芳基酯与各种醇的反应^{a,b}Table 2 Reactions of aryl arenesulfonates with various alcohols^{a,b}

^a Reactions of **1** (0.2 mmol) with alcohol **2** were carried out in the corresponding alcohol **2** (0.5 mL) by using K₂CO₃ (2 equiv.) at 65 °C. ^b Isolated yield.

在最优条件下, 我们接着考察了对甲苯磺酸烷基酯与各种酚的反应, 结果见表 3。以对甲苯磺酸乙酯作底物, 先考察了各种酚。当酚苯环上 R⁴ 是吸电子取代基, 如硝基(**6a**~**6c**)、氰基(**6d**)、溴(**6e**)和 2-苯基(**6f**)时, 反应都能得到较好的收率。当 R⁴ 是两个取代基时, 反应也可以以优秀的收率得到相应的醚 **6g**~**6j**。1-萘酚和 2-萘酚作原料时, 反应分别得到 82% 和 95% 的收率(**6k** 和 **6l**)。当 R⁴ 是一个或两个富电子取代基如甲基或 2,4-二叔丁基时, 反应仍可以发生, 但活性和收率都有所降低, 即使把酚的用量增加到 5 equiv., 仅能以中等的收率得到相应的产物 **6m**~**6p**。但当 R⁴ 为 2,6-二叔丁基时, 由于空间位阻效应反应仅得到痕量的产物 **6q**。另外, 杂芳香酚也是合适的原料, 2-吡啶酚和 4-吡啶酚作原料分别得到收率为 73% 和 80% 的产物 **6r** 和 **6s**。接下来考察了多种对甲基苯磺酸烷基酯与对硝基苯酚的反应, 当烷基 R³ 是甲基、乙基、正丁基、正戊基以及苄基时, 反应能得到较好的收率(**6t**, **6a** 和 **6u**~**6w**)。但当 R³ 为有一定空间位阻的异丙基和环己基时, 产物 **6x** 和 **6y** 的收率有所降低。而当 R³ 是叔戊基时, 反应不发生, 得不到产物 **6z**。当采用苯酚作原料时, 无论 R³ 是甲基、乙基还是异丙基(**6zb**, **6za** 和 **6zc**), 反应活

性和收率都出现了严重的降低。苯磺酸乙酯(X=H)与对硝基苯酚的反应可以以 93% 的收率得到产物 **6a**。

表3 芳磺酸烷基酯与各种酚的反应^{a,b}Table 3 Reactions of alkyl arenesulfonates with various phenols^{a,b}

^a Reactions of **4** (0.2 mmol) with **5** (1.2 equiv.) were carried out in CH₃CN (1.0 mL) by using K₂CO₃ (2 equiv.) at 65 °C. ^b Isolated yield. ^c 5 equiv. of **5** was used. ^d N.D.=Not detected. ^e Reactions were performed in *N,N*-dimethylformamide at 120 °C.

在实验探索过程中发现, 碱性条件下芳磺酸烷基酯中芳磺酸苯环上的取代基 X 是吸电子基时, 酯会通过 C—S 键断裂与相对应的酚发生 C—O 键偶联反应合成邻位有大位阻取代基的二芳基醚。接着在优化得到的最优条件下(见支持信息 SI 中表 S1 的 Entry 21), 考察了 2-硝基苯磺酸芳基酯与各种相应酚的反应, 结果见表 4。当 R⁶ 是对甲基、间甲基、邻甲基、对叔丁基以及 4-氨基时, 反应以较好的收率得到相应的二芳基醚 **8b**~**8f**。当 R⁶ 是弱吸电子基

如对氯、间氯、邻氯以及 2-苯基时, 反应活性降低且以中等的收率得到产物 **8g~8j**. 当 R^6 是强吸电子基时, 反应活性和收率都较低, 甚至没有反应 (**8k~8m**). 萘酚能以较好的收率合成相应的二芳基醚 (**8n** 和 **8o**). 当 X 是 2-, 2,4-, 2,6-位吸电子取代基时, 磺酸酯与苯酚的反应也可取得较好的收率 (**8p~8s**).

表 4 邻位含有吸电子基的芳磺酸芳基酯与相应酚的反应^{a,b}

Table 4 Reactions of aryl arenesulfonates bearing electron-withdrawing groups in *ortho*-positions and the corresponding phenols^{a,b}

^a Reactions of aryl arenesulfonate bearing electron-withdrawing groups in *ortho*-positions **7** (0.2 mmol) with the corresponding phenol **5** (0.24 mmol, 1.2 equiv.) were carried out in toluene (1.0 mL) by using K_3PO_4 (3 equiv.) at 100 °C. ^b Isolated yield. ^c N.D. = Not detected.

在上述反应体系中如果不加入相应的酚, 仅用芳磺酸芳基酯作单一原料时, 反应仍然可以在相同的反应条件下进行从而合成二芳基醚 **8b~8e**, **8g**, **8j**, **8k**, **8o** 和 **8q**(表 5), 仅仅收率稍微有点下降.

在上述实验结果的基础上, 考察了芳磺酸酯相对应的芳磺酰氯与各种酚的反应来合成二芳基醚, 结果列于表 6 中. 在最佳反应条件下所考察的芳磺酰氯与各种酚在更长的反应时间内可以以中等到优秀的收率得到相对应的产物 **8a~8s**.

根据前期的文献报道^[14-15]和我们的相关实验研究结果, 在这里提出了以下可能的反应机理(图式

表 5 邻位吸电子基取代的芳磺酸芳基酯的反应^{a,b}

Table 5 Reactions of aryl arenesulfonates bearing an electron-withdrawing group in *ortho*-position^{a,b}

^a Reactions of aryl arenesulfonate bearing an electron-withdrawing group in *ortho*-position **7** (0.2 mmol) were carried out in toluene (1.0 mL) by using K_3PO_4 (3 equiv.) at 100 °C in the absence of **5**. ^b Isolated yield.

表 6 邻位含有吸电子基的芳磺酰氯与各种酚的反应^{a,b}

Table 6 Reactions of arenesulfonyl chlorides with electron-withdrawing groups in *ortho*-positions and diverse phenols^{a,b}

^a Reactions of arenesulfonyl chloride bearing electron-withdrawing groups in *ortho*-positions **9** (0.2 mmol) with a series of phenols **5** (0.48 mmol, 2.4 equiv.) were carried out in toluene (1.0 mL) by using K_3PO_4 (3 equiv.) at 100 °C. ^b Isolated yield.

2). 针对芳磺酸芳基酯与各种醇的反应(图式 2-1), 首先, 乙醇 **2a** 在 K_2CO_3 作用下生成乙氧基负离子 **A**, 随后乙氧基负离子 **A** 再对苯磺酸对硝基苯酯 **1a** 进行进攻生成物种 **B**; 接着物种 **B** 释放出对硝基苯氧负离子 **D** 而产生苯磺酸乙酯 **C**. 最后, 对硝基苯氧负离子 **D** 与苯磺酸乙酯 **C** 发生 S_N2 转化得到目标产物 **3a** 并释放出 $PhSO_3^-$. 对于芳磺酸烷基酯与各种酚的反应(图式

2-2), 首先, 对硝基苯氧负离子 **D** 是对硝基苯酚 **5a** 在 K_2CO_3 作用下得到的, 接着下来的作用过程与上一机理过程相类似. 对于邻位含有吸电子基的芳磺酸芳基酯与相应酚的反应, 首先, 苯酚 **5z** 在 K_3PO_4 作用下得到苯氧负离子 **E**, 随后 **E** 对在对硝基诱导作用下的邻硝基苯磺酸苯酯 **7a** 进行 S_N2 取代反应得到目标产物 **8a**(图式 2-3).

图式 2 假设的反应机理

Scheme 2 The proposed reaction mechanisms

3 结论

在 K_2CO_3 作用下, 开发了分别利用酯基部分苯环上是吸电子基取代的芳磺酸芳基酯通过 S—O 键断裂与醇的反应, 芳磺酸烷基酯通过 C—O 键断裂与酚的反应来合成芳基烷基醚. 相对于传统方法, 这两种反应的综合应用有着更好的官能团耐受性以及宽的底物范围. 在 K_3PO_4 作用下, 利用在苯环上 2-, 2,4-, 2,6-位具有吸电子基团的芳磺酸芳基酯、芳磺酰氯通过 C—S 键断裂与酚的反应来制备邻位具有吸电子位阻官能团的二芳基醚; 此外, 在缺少相应酚的情况下, 上述的芳磺酸芳基酯在同样的条件下也可以得到相同的二芳基醚.

4 实验部分

4.1 芳磺酸芳基酯与醇的反应

向干燥的玻璃反应试管中依次加入芳磺酸芳基酯 **1** (0.2 mmol), K_2CO_3 (55.3 mg, 2 equiv.)以及 0.5 mL 的醇 **2**, 该反应在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌进行, 通过薄层色谱法监测直至反应完全. 最后, 将混合物通过硅胶柱层析纯化得目标产物 **3**.

4.2 芳磺酸烷基酯与酚的反应

向干燥的玻璃反应试管中依次加入芳磺酸烷基酯 **4** (0.2 mmol), K_2CO_3 (55.3 mg, 2 equiv.), 酚 **5** (0.24 mmol, 1.2 equiv.)以及 1.0 mL 乙腈. 该反应在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌进行, 通过 TLC 监测直至反应完全. 最后, 将混合物通过硅胶柱层析纯化得目标产物 **6**.

4.3 芳磺酸芳基酯与相应酚的反应

向干燥的玻璃反应试管中依次加入芳磺酸芳基酯 **7** (0.2 mmol), K_3PO_4 (127.4 mg, 3 equiv.), 酚 **5** (0.24 mmol, 1.2 equiv.)以及 1.0 mL 甲苯. 该反应在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌进行, 通过 TLC 监测直至反应完全. 最后, 将混合物通过硅胶柱层析纯化得目标产物 **8**.

4.4 芳磺酸芳基酯作单一起始原料的反应

向干燥的玻璃反应试管中依次加入芳磺酸芳基酯 **7** (0.2 mmol), K_3PO_4 (127.4 mg, 3 equiv.)以及 1.0 mL 甲苯. 该反应在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌进行, 通过 TLC 监测直至反应完全. 最后, 将混合物通过硅胶柱层析纯化得目标产物 **8**.

4.5 芳磺酰氯与酚的反应

向干燥的玻璃反应试管中依次加入芳磺酰氯 **9** (0.2 mmol), K_3PO_4 (127.4 mg, 3 equiv.), 酚 **5** (0.48 mmol, 2.4 equiv.)以及 1.0 mL 甲苯. 该反应在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌进行, 通过 TLC 监测直至反应完全. 最后, 将混合物通过硅胶柱层析纯化得目标产物 **8**.

References

- [1] (a) Tanaka, H.; Sawayama, A. M.; Wandless, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6864. (b) Deng, H.; Jung, J.-K.; Liu, T.; Kuntz, K. W.; Snapper, M. L.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9032. (c) Roughley, S. D.; Jordan, A. M. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 3451. (d) Zhao, X.; Ding, T.; Jiang, L.; Yi, W. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 1263 (in Chinese). (赵小淳, 丁天琪, 蒋绿齐, 易文斌, 化学学报, **2019**, *77*, 1263.) (e) Zhang, S.; Li, Y.; Tong, L.; Lu, G.; Huang, X. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 425 (in Chinese). (张森, 李永军, 童亮, 陆国林, 黄晓宇, 化学学报, **2009**, *67*, 425.) (f) Lü, X.; He, C.; Li, Y.; Jia, Q.; Gong, C. *Acta Chim. Sinica* **2010**, *68*, 697 (in Chinese). (吕绪良, 何超, 李功垚, 贾其, 宫长青, 化学学报, **2010**, *68*, 697.) For a review, see: (g) Pitsinos, E. N.; Vidali, V. P.; Couladouros, E. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 1207.
- [2] (a) Fuhrmann, E.; Talbiersky, J. *Org. Process Res. Dev.* **2005**, *9*, 206. (b) Juršić, B. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 6677. (c) Massah, A. R.; Mosharafian, M.; Momeni, A. R.; Aliyan, H.; Naghash, H. *J. Synth. Commun.* **2007**, *37*, 1807. (d) Wang, X.; Qu, Y.; Long, C.; Wang, X.-Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 795 (in Chinese). (王霞, 屈益欣, 龙城宇, 王雪强, 有机化学, **2021**, *41*, 795.)
- [3] Selected examples: (a) Henderson, A. S.; Medina, S.; Bower, J. F.; Galan, M. C. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4846. (b) Engle, K. M.; Luo, S.-X.; Grubbs, R. H. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 4213. (c) Kim, A.; Powers, J. D.; Toczko, J. F. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2170.
- [4] Selected examples: (a) Swamy, K. C. K.; Kumar, N. N. B.; Balaraman, E.; Kumar, K. V. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2551. (b) Renaudet, O.; Reymond, J.-L. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 397. (c) Shintou, T.; Mukaiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7359. (d) Shen, X.; Neumann, C. N.; Kleinlein, C.; Goldberg, N. W.; Ritter, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 5662. (e) Lindstedt, E.; Stridfeldt, E.; Olsson, B. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4234.
- [5] Selected examples: (a) Cano, R.; Ramón, D. J.; Yus, M. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 654. (b) Yuan, Y.; Thomé, I.; Kim, S. H.; Chen, D.;

- Beyer, A.; Bonnamour, J.; Zuidema, E.; Chang, S.; Bolm, C. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 2892. (c) Dong, Y.; Lipschutz, M. I.; Tilley, T. D. *Org. Lett.* **2016**, 18, 1530.
- [6] (a) Cazorla, C.; Pfordt, É.; Duclos, M.-C.; Méta, E.; Lemaire, M. *Green Chem.* **2011**, 13, 2482. (b) Oku, T.; Arita, Y.; Ikariya, T. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1553. (c) Barluenga, J.; Tomás-Gamasa, M.; Aznar, F.; Valdés, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 4993.
- [7] Selected examples: (a) Lindstedt, E.; Ghosh, R.; Olofsson, B. *Org. Lett.* **2013**, 15, 6070. (b) Sundalam, S. K.; Stuart, D. R. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 6456.
- [8] Selected examples: (a) Jalalian, N.; Petersen, T. B.; Olofsson, B. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 14140. (b) Jalalian, N.; Ishikawa, E. E.; Silva Jr., L. F.; Olofsson, B. *Org. Lett.* **2011**, 13, 1552. (c) Liu, F.; Yang, H.; Hu, X.; Jiang, G. *Org. Lett.* **2014**, 16, 6408. (d) Malmgren, J.; Santoro, S.; Jalalian, N.; Himo, F.; Olofsson, B. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 10334. For a review, see: (e) Merritt, E. A.; Olofsson, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 9052.
- [9] (a) Liu, Z.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 3198. (b) Liu, Z.; Larock, R. C. *Org. Lett.* **2004**, 6, 99. (c) Matsuzawa, T.; Uchida, K.; Yoshida, S.; Hosoya, T. *Org. Lett.* **2017**, 19, 5521.
- [10] Selected examples: (a) Choi, Y. L.; Lim, H. S.; Lim, H. J.; Heo, J.-N. *Org. Lett.* **2012**, 14, 5102. (b) Höfling, S. B.; Bartuschat, A. L.; Heinrich, M. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 9769. (c) Lee, J.-K.; Fuchter, M. J.; Williamson, R. M.; Leeke, G. A.; Bush, E. J.; McConvey, I. F.; Saubern, S.; Ryan, J. H.; Holmes, A. B. *Chem. Commun.* **2008**, 4780. (d) Urgaonkar, S.; Verkade, J. G. *Org. Lett.* **2005**, 7, 3319. (e) Wipf, P.; Lynch, S. M. *Org. Lett.* **2003**, 5, 1155. (f) Li, F.; Wang, Q.; Ding, Z.; Tao, F. *Org. Lett.* **2003**, 5, 2169. (g) Drappeau, M. P.; Ollevier, T.; Taillefer, M. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 5231. (h) Jasch, H.; Höfling, S. B.; Heinrich, M. R. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 1520.
- [11] Kokatla, H. P.; Lakshman, M. K. *Org. Lett.* **2010**, 12, 4478.
- [12] Saitoh, T.; Ichikawa, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9696.
- [13] The examples for the formation of C—C bond via the C—S cleavage of alkyl arenesulfonates, See: (a) Cho, C.-H.; Yun, H.-S.; Park, K. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 3017. (b) Cho, C.-H.; Sun, M.; Seo, Y.-S.; Kim, C.-B.; Park, K. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 1482. (c) Kim, C.-B.; Jo, H.; Ahn, B.-K.; Kim, C. K.; Park, K. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 9566. (d) Nacs, E. D.; Lambert, T. H. *Org. Chem. Front.* **2018**, 5, 64.
- [14] Chen, X.; Xiao, X.; Sun, H.; Li, Y.; Cao, H.; Zhang, X.; Yang, S.; Lian, Z. *Org. Lett.* **2019**, 21, 8879.
- [15] Sach, N. W.; Richter, D. T.; Cripps, S.; Tran-Dubé, M.; Zhu, H.; Huang, B.; Cui, J.; Sutton, S. C. *Org. Lett.* **2012**, 14, 3886.
- [16] (a) Dinsmore, C. J.; Zartman, C. B. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 3989. (b) Xu, H.; Chen, Y. *Molecules* **2007**, 12, 861. (c) Cui, S.-L.; Jiang, Z.-Y.; Wang, Y.-G. *Synlett* **2004**, 1829. (d) Neuville, L.; Bigot, A.; Dau, M. E. T. H.; Zhu, J. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 7638.

(Cheng, B.)