缺电子芳香三氟甲磺酸酯与胺的氯化锌配合物的交叉偶联反应

徐娟 史大昕 魏真 魏莹菲 张奇 李加荣*

(北京理工大学化工与环境学院 北京 100081)

摘要 采用新型的有机胺氯化锌配合物作为缺电子芳香三氟甲磺酸酯转化成芳胺的试剂, 研究发现反应可以在二甲基亚砜和碳酸钾的作用下进行, 无需隔氧、密封, 也不必加入配体. 提出了不同于经典 S_NAr 过程的机理, 并对生成的胺化产物进行了 IR, MS 和 1H NMR 表征.

关键词 芳香 C—N 键的构建; 芳胺; 缺电子芳香三氟甲磺酸酯; 胺的氯化锌配合物

Ligand-Free Cross-Coupling of Electron-Poor Aryl Triflates with $ZnCl_2$ Complexes of Amines

Xu, Juan Shi, Daxin Wei, Zhen Wei, Yingfei Zhang, Qi Li, Jiarong*

(School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract The efficient conversion of electron-poor aryl triflates to the corresponding aromatic amines was accomplished by using $ZnCl_2$ complexes of organic amines as nitrogen source with K_2CO_3 as the base in DMSO. The coupling reaction was performed in air and ligand-free without the sealed vessel. A possible mechanism, which was different with aromatic nucleophilic substitution (S_NAr), was proposed. The amination products were confirmed by 1H NMR, IR and MS techniques.

Keywords formation of aromatic C—N bond; aromatic amine; electron-poor aryl triflates; $ZnCl_2$ complexes of amines

芳香 C—N 键广泛存在于药物、活性天然产物和农药中^[1], 也是构建配体、人工染料、电子材料、荧光探针、聚合物、表面活性剂、液晶和导电材料的关键部分^[2]. 制备芳胺的传统方法包括芳烃的直接硝化还原、Ullmann 反应或 Goldberg 反应^[3]. 这些方法往往需要高温、高压以及金属催化剂, 条件苛刻、成本高、污染严重^[4]. 为了克服这些缺点, 近年来一系列 Pd, Cu 等过渡金属催化的交叉偶联方法被开发出来^[5~7], 如 Buchwald-Hartwig 交叉偶联^[8]等. 但这些方法仍然需要比较长的反应时间, 特别是贵金属催化和配体的参与使这些新方法的成本和环境问题十分突出.

三氟甲磺酸酯可以很方便地由相应的酚制得^[9], 它们已可以简便地应用于芳香 C—N 偶联反应中^[10]. 1990 年, Kotsuki 等^[11]首先报道了无催化剂存在下活性芳香三氟甲磺酸酯可以在极性溶剂中或者高压下缓慢地与二级胺发生反应, 而低活性的芳香三氟甲磺酸酯不能直接胺化. 最近的研究表明, 组合使用 $Pd(dba)_2$ 和 DPPF [1,1'-双(二苯基膦)二茂铁]等螯合型配体是芳香三氟甲磺酸酯胺化的有效试剂^[12]. 在此条件下, 电富性和电中

性的芳香三氟甲磺酸酯胺化的产率很好, 缺电子的芳香三氟甲磺酸酯胺化也可进行, 但产率较差, 原因是在碱性条件下发生了分子内磺酸酯键的断裂, 而非芳基碳氧键的断开(Scheme 1).

Scheme 1

在先前实验中, 我们发现二脂肪胺的金属配合物很容易通过 N,N -二取代脂肪酰胺(脂肪胺)与 Lewis 酸在酸性乙醇溶液中加热得到. 这种金属配合物是固体、在空气中稳定、无味、且具有极好的水溶性, 相对于高挥发性、高刺激性的液态有机胺的使用十分便利. 因此, 我们设想是否可以利用这种有机胺的金属配合物作为构建芳香 C—N 键的试剂. 研究发现了在空气条件下、且无需加入配体就能适用于缺电子芳香三氟甲磺酸酯的芳胺化(Eq. 1, 表 1).

* E-mail: jrli@bit.edu.cn

Received September 30, 2011; revised November 22, 2011; published online December 23, 2011.

表1 缺电子芳香三氟甲磺酸酯的芳胺化
Table 1 Amination of electron-poor aryl triflates

Entry	X	R	R ¹	R ²	T/°C	Time/h	Product	Yield/%
1	CH	4-NO ₂	CH ₃	CH ₃	30	5	3a	82
2	CH	4-NO ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	60	6	3b	70
3	CH	4-NO ₂	(CH ₂) ₄		60	6	3c	99
4	CH	4-NO ₂	(CH ₂) ₅		30	8	3d	88
5	CH	4-NO ₂	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂		30	6	3e	84
6	CH	4-NO ₂	(CH ₂) ₂ NCH ₃ (CH ₂) ₂		60	6	3f	74
7	CH	4-NO ₂	CH ₃	Bn	60	6	3g	67
8	CH	4-NO ₂	<i>n</i> -C ₄ H ₉	(CH ₂) ₂ OH	60	6	3h	68
9	CH	2-NO ₂	CH ₃	CH ₃	60	3	3i	84
10	CH	2-NO ₂	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂		60	3	3j	91
11	CH	2-NO ₂ -4-Cl	CH ₃	CH ₃	30	4	3k	92
12	CH	2-NO ₂ -4-Cl	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂		30	4	3l	88
13	N	H	CH ₃	CH ₃	60	6	3m	93
14	N	H	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂		60	6	3n	83

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

熔点测定使用 XT4A 型数字熔点仪; 红外光谱采用 Spectra One 型红外光谱仪测定(KBr 压片); 核磁共振氢谱采用 Bruker AVANCE DPX-400 型核磁共振仪测定, CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标; 质谱在 Therm LCQ TM Deca XP plus 离子阱质谱仪(ESI)上测定. 芳香三氟甲磺酸酯按参考文献[9]的方法制备, 胺为市售的分析纯试剂.

1.2 胺的氯化锌配合物的合成

氯化锌(5 mmol), 浓盐酸(10 mmol)和胺/酰胺(10 mmol)置于乙醇(25 mL)中, 回流反应 1 h. 反应完毕, 蒸干大部分溶剂, 静置, 析出大量白色晶体, 抽滤即得到胺的氯化锌配合物.

二甲胺的氯化锌配合物: m.p. 171~172 °C; ¹H NMR (D₂O, 400 MHz) δ: 2.573 (s, 12H, CH₃). Anal. calcd for C₄H₁₆N₂: C 16.05, H 5.39, N 9.36; found C 16.72, H 5.52, N 9.22.

1.3 芳香三氟甲磺酸酯的胺化

将芳香三氟甲磺酸酯(1 mmol), 碳酸钾(1.3 mmol), 胺的氯化锌配合物(1 mmol)溶解于二甲基亚砜(2 mL)中, 搅拌反应(薄层色谱监测反应进程). 反应结束, 将反应液倾入氢氧化钠溶液(20 mL, 1%)中, 乙酸乙酯(20 mL)萃取, 饱和食盐水(20 mL)洗涤, 无水硫酸钠干燥, 浓缩, 即得到胺化产物.

对硝基二甲基苯胺(**3a**): m.p. 163~166 °C (lit.^[13] 163~166 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 8.135 (d, *J*=7.2 Hz, 2H, ArH), 6.635 (d, *J*=7.2 Hz, 2H, ArH), 3.115 (s, 6H, CH₃); IR (KBr) ν: 3110, 1603, 1531, 1488, 1324, 1117, 822, 752 cm⁻¹; MS (ESI) *m/z* (%): 167.1 (M⁺, 100).

对硝基二乙基苯胺(**3b**): m.p. 71~73 °C (lit.^[14] 71~73 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 8.129 (d, *J*=7.4 Hz, 2H, ArH), 6.622 (d, *J*=7.4 Hz, 2H, ArH), 3.049 (t, *J*=6.6 Hz, 4H, CH₂), 1.433 (t, *J*=6.6 Hz, 6H, CH₃); IR (KBr) ν: 2980, 1599, 1575, 1523, 1482, 1320, 1274, 1192, 1112, 824, 753 cm⁻¹; MS (ESI) *m/z* (%): 195.1 (M⁺, 100).

1-对硝基苯基吡咯啉(**3c**): m.p. 166~168 °C (lit.^[15] 166~168 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 8.133 (d, *J*=7.8 Hz, 2H, ArH), 6.495 (d, *J*=7.8 Hz, 2H, ArH), 3.408 (t, *J*=6.7 Hz, 4H, CH₂), 2.079 (t, *J*=6.7 Hz, 4H, CH₂); IR (KBr) ν: 3110, 2889, 1602, 1465, 1405, 1293, 1109, 813, 753 cm⁻¹; MS (ESI) *m/z* (%): 193.1 (M⁺, 100).

1-对硝基苯基哌啶(**3d**): m.p. 98~100 °C (lit.^[14] 99~100 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 8.104 (d, *J*=7.4 Hz, 2H, ArH), 6.800 (d, *J*=7.4 Hz, 2H, ArH), 3.434 (s, 4H, CH₂), 1.689 (s, 6H, CH₂); IR (KBr) ν: 2943, 2843, 1600, 1580, 1510, 1475, 1313, 1248, 1110, 822 cm⁻¹; MS (ESI) *m/z* (%): 207.1 (M⁺, 100).

1-对硝基苯基吗啡啉(**3e**): m.p. 148~149 °C (lit.^[16] 148~149 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 8.151 (d, *J*=7.5 Hz, 2H, ArH), 6.840 (d, *J*=7.5 Hz, 2H, ArH),

3.867 (t, $J=6.6$ Hz, 4H, CH₂), 3.374 (t, $J=6.6$ Hz, 4H, CH₂); IR (KBr) ν : 2906, 1602, 1511, 1489, 1331, 1243, 1119, 926, 825 cm⁻¹; MS (ESI) m/z (%): 209.1 (M⁺, 100).

1-甲基-4-对硝基苯基哌嗪(**3f**): m.p. 103~104 °C (lit.^[17] 103~104 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.117 (d, $J=8$ Hz, 2H, ArH), 6.835 (d, $J=8$ Hz, 2H, ArH), 3.450 (t, $J=6.7$ Hz, 4H, CH₂), 2.584 (t, $J=6.7$ Hz, 4H, CH₂), 2.378 (s, 3H, CH₃); IR (KBr) ν : 3070, 2940, 2807, 1597, 1494, 1331, 1114, 922, 853, 755 cm⁻¹; MS (ESI) m/z (%): 222.1 (M⁺, 100).

N-甲基-*N*-苄基对硝基苯胺(**3g**): m.p. 68~69 °C (lit.^[18] 69~70 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.108 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.374~7.169 (m, 5H, ArH), 6.655 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 4.643 (s, 2H, CH₂), 3.187 (s, 3H, CH₃); IR (KBr) ν : 3411, 2909, 1597, 1488, 1294, 1108, 812, 734 cm⁻¹; MS (ESI) m/z (%): 243.1 (M⁺, 100).

2-(*N*-正丁基-*N*-对硝基苯基氨基)乙醇(**3h**): m.p. 72~73 °C (lit.^[19] 72~73 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.184 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 6.828 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 4.620 (t, $J=6.5$ Hz, 2H, CH₂), 3.973 (t, $J=6.5$ Hz, 2H, CH₂), 3.768 (t, $J=6.8$ Hz, 2H, CH₂), 1.549~1.526 (m, 2H, CH₂), 1.391~1.379 (m, 2H, CH₂), 1.090 (t, $J=6.7$ Hz, 3H, CH₃); IR (KBr) ν : 3330, 2900, 1605, 1463, 1335, 1118, 833, 726 cm⁻¹; MS (ESI) m/z (%): 239.1 (M⁺, 100).

邻硝基二甲基苯胺(**3i**): m.p. 57~59 °C (lit.^[20] 58~59 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.774 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, ArH), 7.750~7.375 (m, 1H, ArH), 7.036 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, ArH), 6.840~6.799 (m, 1H, ArH), 2.891 (s, 6H, CH₃); IR (KBr) ν : 2956, 1624, 1558, 1487, 1476, 970, 732 cm⁻¹; MS (ESI) m/z (%): 167.1 (M⁺, 100).

1-邻硝基苯基吗啡啉(**3j**): m.p. 40~41 °C (lit.^[21] 40~41 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.782 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, ArH), 7.523~7.480 (m, 1H, ArH), 7.169 (t, $J=7.6$ Hz, 1H, ArH), 7.146~7.064 (m, 1H, ArH), 3.841 (t, $J=8.0$ Hz, 4H, CH₂), 3.060 (t, $J=8.0$ Hz, 4H, CH₂); IR (KBr) ν : 2903, 1611, 1506, 1491, 1335, 1232, 931, 822 cm⁻¹; MS (ESI) m/z (%): 209.1 (M⁺, 100).

邻硝基对氯二甲基苯胺(**3k**): m.p. 55~56 °C (lit.^[22] 55~56 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.774 (s, 1H, ArH), 7.339 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, ArH), 6.984 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, ArH), 2.888 (s, 6H, CH₃); IR (KBr) ν : 1608, 1550, 1507, 1456, 1338, 1270, 889 cm⁻¹; MS (ESI) m/z (%): 201.1, 203.1 (M⁺, 100, 33).

1-邻硝基对氯苯基吗啡啉(**3l**): m.p. 45~46 °C

(lit.^[23] 45~46 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.781 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, ArH), 7.468 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, ArH), 7.089 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, ArH), 3.834 (t, $J=8.0$ Hz, 4H, CH₂), 3.034 (t, $J=8.0$ Hz, 4H, CH₂); IR (KBr) ν : 2962, 2889, 2853, 1593, 1565, 1481, 1436, 1376, 1312, 1243, 1160, 1121, 1070 cm⁻¹; MS (ESI) m/z (%): 243.1, 245.1 (M⁺, 100, 33).

2-二甲胺基吡啶(**3m**): m.p. 137~138 °C (lit.^[24] 137~138 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.177 (d, $J=7.4$ Hz, 1H, ArH), 7.492 (t, $J=7.4$ Hz, 1H, ArH), 6.875~6.681 (m, 2H, ArH), 2.515 (s, 6H, CH₃); IR (KBr) ν : 2915, 1598, 1501, 1427, 1373, 983, 956, 773, 734 cm⁻¹; MS (ESI) m/z (%): 123.2 (M⁺, 100).

2-吗啡啉基吡啶(**3n**): m.p. 123~125 °C (lit.^[25] b.p. 135 °C/2.66 kPa); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.215 (d, $J=7.4$ Hz, 1H, ArH), 7.531 (t, $J=7.4$ Hz, 1H, ArH), 6.852~6.693 (m, 2H, ArH), 3.845 (t, $J=8.0$ Hz, 4H, CH₂), 3.524 (t, $J=8.0$ Hz, 4H, CH₂); IR (KBr) ν : 2909, 1611, 1506, 1465, 1329, 1236, 1115, 935, 725 cm⁻¹; MS (ESI) m/z (%): 165.1 (M⁺, 100).

2 结果与讨论

2.1 反应条件的优化

室温下, 采用过量 30% 的二甲胺的氯化锌配合物与对硝基苯基三氟甲磺酸酯于 30 °C 反应, 条件优化结果见表 2. 在所选用的 8 种常用碱中, 叔丁醇钾与氢氧化钾的产率低且反应时间很长; 磷酸钾、碳酸氢钠、氢氧化钠、甲醇钠的产率一般; 碳酸铯和碳酸钾的产率最高. 综合考虑, 本研究选用碳酸钾为碱. 对常用的 5 种溶剂进行了对比试验, 结果表明在二甲胺亚砷和 *N,N*-二甲基甲酰胺等强极性溶剂中产率较好.

表 2 反应条件优化

Table 2 Effect of bases and solvents on yield

Entry	Base	Solvent	Time/h	Yield/%
1	KOH	DMSO	24	32
2	<i>t</i> -BuOK	DMSO	24	39
3	K ₃ PO ₄	DMSO	24	62
4	NaHCO ₃	DMSO	24	64
5	NaOH	DMSO	4.0	70
6	NaOCH ₃	DMSO	4.5	75
7	Cs ₂ CO ₃	DMSO	6.0	80
8	K ₂ CO ₃	DMSO	5.0	82
9	K ₂ CO ₃	DMF	8.0	67
10	K ₂ CO ₃	THF	8.0	27
11	K ₂ CO ₃	Acetone	8.0	23
12	K ₂ CO ₃	Toluene	8.0	16

2.2 机理研究

比较表 1 中二甲胺的氯化锌配合物和二乙胺的氯化锌配合物与同一种缺电子芳香三氟甲磺酸酯的反应可以看出, 前者的产率明显优于后者, 这与二级胺的芳香亲核取代规律不符, 表明该反应不是经由简单的 S_NAr 机制进行^[26]; 这种趋势也在有机环胺的反应中得到体现, 如吗啡啉的亲核性虽然不及 *N*-甲基-1,2,3,4-四氢吡嗪, 但前者氯化锌配合物的反应产率明显高于后者氯化锌配合物的产率. 从表 1 的数据还可以看出, 不同的缺电子芳香三氟甲磺酸酯都可以与胺的氯化锌配合物进行反应. 更重要的是, 该条件下的 C—N 偶联可以表现出良好的区域选择性, 如当芳香三氟甲磺酸酯分子中含有卤素时, 二甲胺化仍然发生在三氟甲磺酸酯位置, 而不会发生卤素的胺化.

为了了解此类 C—N 键的形成机理, 我们进行了相应的对照反应研究, 即在优化条件下, 对硝基苯基三氟甲磺酸酯与不同情况的二甲胺进行反应: (a) 未加氯化锌; (b) 加入氯化锌; (c) 二甲胺的氯化锌配合物(Scheme 2). 这样前两者只能按照经典的芳香亲核取代机制进行, 而后者则可以经由二甲胺的氯化锌配合物再构建芳香 C—N 键. 结果表明: (a) 和 (b) 比 (c) 的反应时间延长、产率都低; 且 (a) 和 (b) 在反应过程中都有刺鼻的二甲胺气味, 而 (c) 没有.

Scheme 2

基于上述实验事实, 我们认为此 C—N 键构建可能按 Scheme 3 所示的机理进行.

Scheme 3

胺的氯化锌配合物在碱作用下先转化成 $Cl-Zn-NR^1R^2$, 其随后插入缺电子的芳香磺酸酯得到锌的络合物, 随后在碱中和出的水参与下生成胺化产物并释放出

磺酸和盐酸. 这种胺的氯化锌键合物也已见诸文献^[27]. 文献报道方法中底物磺酸酯键易发生断裂, 此配合物的形成有效地避免了磺酸酯键断裂.

3 结论

发展了一种可用于不活泼芳香三氟甲磺酸酯与胺偶联的有效方法. 新转化的反应条件温和, 无需去氧处理, 产物的后处理方便. 弥补了文献方法中缺电子三氟磺酸酯体系构建芳香 C—N 键存在 S—O 键断裂竞争转化的不足. 提出了经由胺的氯化锌键合物而不是一般的芳香亲核取代转化的可能机理.

References

- [1] (a) Loutfy, R. O.; Hsiao, C. K.; Kazmaier, P. M. *Photogr. Sci. Eng.* **1983**, 27, 5.
(b) D'Aprano, G.; Leclerc, M.; Zotti, G.; Schiavon, G. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 33.
(c) He, F.; Foxman, B. M.; Snider, B. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6417.
(d) Zhang, Z. F.; Zhou, W. C. *Chin. J. Org. Chem.* **2002**, 22, 685 (in Chinese).
(张贞发, 周伟澄, 有机化学, **2002**, 22, 685.)
(e) Xie, Y. X.; Li, J. H.; Yin, D. L. *Chin. J. Org. Chem.* **2006**, 26, 1155 (in Chinese).
(谢叶, 李金恒, 尹笃林, 有机化学, **2006**, 26, 1155.)
- [2] (a) Kim, J. S.; Shon, O. J.; Rim, J. A.; Kim, S. K.; Yoon, J. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 2348.
(b) Tang, S.; Liang, Y.; Liu, W. J.; Li, J. H. *Chin. J. Org. Chem.* **2004**, 24, 1133 (in Chinese).
(唐石, 梁云, 刘文杰, 李金恒, 有机化学, **2004**, 24, 1133.)
(c) Joseph, T.; Kumar, K. V.; Ramaswamy, A. V.; Halligudi, S. B. *Catal. Commun.* **2007**, 8, 629.
- [3] (a) Ullmann, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, 34, 2174.
(b) Ullmann, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, 36, 2382.
(c) Ullmann, F.; Sponagel, P. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, 38, 2211.
(d) Goldberg, I. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, 39, 1691.
(e) Ullmann, F.; Maag, R. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, 39, 1693.
- [4] Hassan, J.; Sevignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, C.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1359.
- [5] (a) Ma, D.; Zhang, Y.; Yao, J.; Wu, S.; Tao, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12459.
(b) Kunz, K.; Scholz, U.; Ganzer, D. *Synlett* **2003**, 2428.
(c) Farina, V. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1553.
(d) Zhang, H.; Cai, Q.; Ma, D. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 5164.
(e) Taillefer, M.; Xia, N.; Ouali, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 934.
(f) Correa, A.; Bolm, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 8862.
(g) Manolikakes, G.; Gavryushin, A.; Knochel, P. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 1429.
- [6] For recent studies dealing with the Pd-catalyzed C—N bond formation:
(a) Smith, C. J.; Early, T. R.; Holmes, A. B.; Shute, R. E. *Chem. Commun.* **2004**, 40, 1976.
(b) Gajare, A. S.; Toyota, K.; Yoshifuji, M.; Ozawa, F. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 6504.
(c) Singer, R. A.; Tom, N. J.; Frost, H. N.; Simon, W. M. *Tetrahe-*

- dron Lett.* **2004**, *45*, 4715.
- (d) Lebedev, A. Y.; Khartulyari, A. S.; Voskoboinikov, A. Z. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 596.
- (e) Goossen, L. J.; Paetzold, J.; Briel, O.; Rivas-Nass, A.; Karch, R.; Kayser, B. *Synlett* **2005**, 275.
- (f) Suzuki, K.; Hori, Y.; Nishikawa, T.; Kobayashi, T. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2089.
- (g) Fang, Y. Q.; Lautens, M. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 538.
- (h) Kitamura, Y.; Yoshikawa, S.; Furuta, T.; Kan, T. *Synlett* **2008**, 377.
- (i) Monguchi, Y.; Kitamoto, K.; Ikawa, T.; Maegawa, T.; Sajikia, H. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2767.
- [7] (a) Desmarets, C.; Schneider, R.; Fort, Y. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2875.
- (b) Desmarets, C.; Schneider, R.; Fort, Y. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 247.
- (c) Desmarets, C.; Schneider, R.; Fort, Y. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7657.
- (d) Desmarets, C.; Schneider, R.; Fort, Y. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3029.
- (e) Zhang, X. S.; Shi, J. Q.; Sun, L.; Wang, Z. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 1107 (in Chinese).
- (张学胜, 石佳奇, 孙莉, 王遵尧, 有机化学, **2011**, *31*, 1107.)
- (f) Qin, Y. C.; Peng, Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 1169 (in Chinese).
- (秦元成, 彭强, 有机化学, **2011**, *31*, 1169.)
- (g) Wang, N. X. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 1319 (in Chinese).
- (王乃兴, 有机化学, **2011**, *31*, 1319.)
- [8] (a) Guram, A. S.; Rennels, R. A.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1348.
- (b) Louie, J.; Hartwig, J. F. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609.
- (c) Wolfe, J. P.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6054.
- (d) Louie, J.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11695.
- (e) Singer, R. A.; Sadighi, J. P.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 213.
- (f) Hartwig, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2046.
- (g) Kiyomori, A.; Marcoux, J. F.; Buchwald, S. L. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2657.
- (h) Antilla, J. C.; Klapars, A.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11684.
- (i) Huang, X.; Anderson, K. W.; Zim, D.; Jiang, L.; Klapars, A.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6653.
- (j) Stauffer, S. R.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6977.
- (k) Hennessy, E. J.; Buchwald, S. L. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7371.
- (l) Anderson, K. W.; Tundel, R. E.; Ikawa, T.; Altman, R. A.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 6523.
- (m) Johns, A. M.; Tye, J. W.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16010.
- (n) Shekhar, S.; Hartwig, J. F. *Organometallics* **2007**, *26*, 340.
- (o) Henderson, J. L.; McDermott, S. M.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4438.
- (p) Henderson, J. L.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4442.
- [9] (a) Stang, P. J.; Hanack, H.; Subramanian, L. R. *Synthesis* **1982**, 85.
- (b) Echavarren, A. M.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5478.
- [10] (a) Oh-e, T.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2201.
- (b) Ritter, K. *Synthesis* **1993**, 735.
- (c) Schio, L.; Lemoine, G.; Klich, M. *Synlett* **1999**, *10*, 1559.
- (d) Hicks, F. A.; Brookhart, M. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 219.
- [11] Kotsuki, H.; Kobayashi, S.; Suenaga, H.; Nishizawa, H. *Synthesis* **1990**, 1145.
- [12] (a) Wolfe, J. P.; Buchwald, S. L. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1264.
- (b) Ahman, J.; Buchwald, S. L. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6363.
- (c) Louie, J.; Driver, M. S.; Hamann, B. C.; Hartwig, J. F. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1268.
- (d) Meadows, R. E.; Woodward, S. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 1218.
- [13] Senear, A. E.; Rapport, M. M.; Mead, J. F. *J. Org. Chem.* **1946**, *11*, 378.
- [14] Matsumura, E.; Tohda, Y.; Ariga, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2174.
- [15] LuValle, J. E.; Glass, D. B.; Weissberger, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2223.
- [16] Fors B. P.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12898.
- [17] Husain, M. I.; Agarwal, S. K. *Indian J. Chem.* **1975**, *13*, 1238.
- [18] Meldola, R. *J. Chem. Soc. T* **1915**, *107*, 610.
- [19] Sentein, C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 1816.
- [20] Kim, S. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1927.
- [21] Kremer, C. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 2552.
- [22] Plakidin, V. L.; Vostrova, V. N. *Zh. Org. Khim.* **1982**, *18*, 342.
- [23] Medici, A. J. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, *22*, 2517.
- [24] Kost, A. N. *Zh. Obshch. Khim.* **1964**, *34*, 4046.
- [25] Pedersen, E. B. *Synthesis* **1978**, 844.
- [26] (a) Lee, S.; Jorgensen, M.; Hartwig, J. F. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2729.
- (b) Harris, M. C.; Huang, X. H.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2885.
- (c) Lee, D. Y.; Hartwig, J. F. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1169.
- (d) Hatakeyama, T.; Yoshimoto, Y.; Ghorai, S. K.; Nakamura, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1516.
- [27] (a) Visnjec, A.; Tusek-Bozic, L.; Majeric-Elenkov, M.; Hamersak, Z.; Kooijman, H.; De Clercq, E.; Kojic-Prodic, B. *Polyhedron* **2002**, *21*, 2567.
- (b) Usama, E. A.; Alaa, A. M. A.; Shar, A. S. *Eur. J. Med. Chem.* **2007**, *42*, 1325.
- (c) Do, H.-Q.; Daugulis, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17052.
- (d) Bresser, T.; Mosrin, M.; Monzon, G.; Knochel, P. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4686.
- (e) Zimdars, S.; Jourdin, X. M. D.; Crestey, F.; Carell, T.; Knochel, P. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 792.
- (f) Duez, S.; Bernhardt, S.; Heppkeausen, J.; Fleming, F. F.; Knochel, P. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1690.

(Li, L.)