微波促进下芳基硼酸合成芳香族硝基化合物的研究

闫小惠 李加荣 张 奇 史大昕*

(北京理工大学化学与化工学院 北京 102488)

摘要 微波促进下, 1,2-二氯乙烷为溶剂、反应温度 120 °C、反应时间 1 min, 系列芳基硼酸与五水合硝酸铋反应得到芳香族硝基化合物。相对于传统加热条件, 微波促进反应具有: 选择性高、时间短、副产物少等优点。此外, 研究了自由基引发剂对该反应的影响, 推测其可能是经过自由基转化。

关键词 芳基硼酸; 五水合硝酸铋; 芳香族硝基化合物; 微波加热; 自由基转化

Synthesis of Nitroarenes under Microwave

Yan, Xiaohui Li, Jiarong Zhang, Qi Shi, Daxin*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 102488)

Abstract The reaction of arylboronic acids with bismuth(III) nitrate pentahydrate resulted in a series of nitroarenes when the reaction was carried out under microwave (120 °C) for 1 min in 1,2-dichloroethane. Compared with traditional heating condition, the method of microwave condition for the preparation of nitroarenes was simple, efficient, time-saving, and of less by-products. In addition, possible free radical mechanism was proposed.

Keywords arylboronic acids; bismuth(III) nitrate pentahydrate; nitroarenes; microwave; free radical conversion

芳香族硝基化合物是一类非常重要的有机化合物, 在医药、农药、染料、香料、炸药等领域有着广泛的应用^[1~3]。该类化合物的传统合成方法主要是混酸硝化^[4], 其不足是区域选择性差, 官能团耐受性不好, 容易产生异构体及氧化副产物等。此外, 该反应后的大量废酸和废水处理困难, 环境污染严重, 不符合绿色化学要求。因此, 寻找一种条件温和、污染小且区域选择性好的合成方法尤为重要。近年来, 过渡金属催化的芳基卤代物及拟卤代物^[5~8]、三氟甲磺酸酯^[6]到 C—NO₂ 的转化, 以及芳烃碳-氢键的氧化硝化^[9~15]和芳基硼酸的硝化均取得了一定进展。

研究发现, 一些芳香金属化合物的原位硝化^[16]反应区域选择性良好, 是一种很有效的硝化方法, 因此人们对这种方法进行了大量研究, 比如芳基锂^[17]、杂芳基锡烷^[18]的硝化。但是, 芳基锂的硝化方法条件苛刻, 杂芳基锡烷的硝化方法使用了有毒的有机锡和四氧化二氮, 且底物范围小。鉴于芳香硼酸是一类非常有用的中间体, 在有机合成中有着广泛应用^[19], 其中过渡金属催化芳香硼酸的官能团化是现代有机合成中构建碳-碳键、碳-杂键的强有力工具^[20]。因此, 人们对芳基硼酸的

原位硝化反应进行了研究, 并取得了不错的结果。2000 年, Prakash 等^[21]首次报道了芳香硼酸合成芳香族硝基化合物的反应, 他们以硝酸铵与三氟乙酸酐作为硝化试剂, 最终实现了芳香硼酸的区域选择性硝化。之后, Prakash 等^[22]又报道了以硝酸银(铵)与三甲基一氯硅烷作为硝化试剂, 实现了芳香硼酸的原位硝化。Fu 等^[23]报道了以亚硝酸钠为硝化试剂, 利用铜催化反应, 实现了水相中芳香硼酸的原位硝化; Yan 等^[24]也发展了以亚硝酸盐为硝化试剂, 利用氧化亚铜催化芳香硼酸的硝化反应。Wu 等^[25]提出了以亚硝酸叔丁酯作为硝化试剂的原位硝化反应, 该方法无需昂贵的过渡金属催化剂, 且操作简单, 但是该方法反应时间长, 底物范围较窄, 不适用于杂芳基硼酸的反应; Yan 等^[26]也发展了一种新颖的、绿色的硝化试剂——亚硝酸特丁酯, 且在无过渡金属催化的条件下, 实现了芳香硼酸的可控性亚硝化及硝化反应。2012 年, Maiti 等^[27]报道了以硝酸铋为硝化试剂, 在强氧化剂条件下, 实现了芳基硼酸的硝化反应。该方法底物范围广, 可以实现芳香杂环硼酸的硝化反应。同年, Yadav 等^[28]也报道了以硝酸铋为硝化试剂的反应, 该反应没有使用硫代硫酸钾作氧化剂, 同样可以实现芳基硼

* Corresponding author. E-mail: shidaxin@bit.edu.cn

Received October 18, 2016; revised January 18, 2017; published online February 17, 2017.

酸以及杂环芳基硼酸的原位硝化, 且这个反应有着更短的反应时间, 底物范围宽广, 并且不需要催化剂. 2013年, Yang 等^[29]报道了以硝酸铁为硝化试剂的反应. 该反应类似于 Yadav 等报道的反应, 虽然反应时间比较长, 但是该反应同样不需要催化剂, 而且底物适用范围也广.

众所周知, 微波反应即是对极性有机物进行选择性加热, 由于极性分子内电荷分布不均匀, 故其介电常数较大, 能与微波产生较强的耦合作用, 其吸收微波后, 提高了分子的平均能量, 温度升高, 能够实现分子水平上的扰动, 且物料受热均匀, 反应速度加快. 本文首次将微波辐射用于芳基硼酸在五水合硝酸铋作用下制备芳香硝化物的转化(Eq. 1). 实验表明: 微波辐射条件下, 反应选择性高、时间短、副产物少、后处理便捷.

1 结果与讨论

1.1 条件优化

以苯硼酸合成硝基苯的反应为模板, 研究了硝酸盐、溶剂、反应温度及时间对反应的影响, 结果如表 1 所示.

从表 1 可以看出, 在所选择的六种硝酸盐中(Entries 1~6), 五水合硝酸铋是较好的硝化试剂(Entry 1). 考虑到微波反应对极性有机物进行选择性加热, 只有具有较大分子偶极矩的有机分子才能被微波有效加热. 由于极性分子内电荷分布不均匀, 故其介电常数较大, 能与微波产生较强的耦合作用, 故该反应需要在极性溶剂中进行, 从所选的四氢呋喃(THF)、乙酸乙酯、二氯甲烷、丙酮、甲醇、乙腈与 1,2-二氯乙烷等溶剂的实验结果(Entries 1, 7~12)不难看出, 当溶剂为 1,2-二氯乙烷时, 该反应收率最高(Entry 1). 考虑到温度每升高 10 °C, 反应速率则增加到原来的 2~4 倍, 当温度由 80 °C 升高到 120 °C (Entries 1, 15~19)时, 反应时间相应缩短到 1 min, 且收率提高. 改变温度表明(Entries 1, 13, 14), 120 °C 温度下反应的收率最高为 75% (Entry 1). 改变反应时间可以看出(Entries 1, 20, 21), 时间为 1 min 时收率最高为 75% (Entry 1). 综上可知, 苯硼酸硝化的最优条件为 1 equiv. 的底物, 2 equiv. 的五水合硝酸铋作硝化试

表 1 反应条件优化^a

Table 1 Optimization of reaction conditions

Entry	Nitrate salts (equiv.)	Solvent	Temp./°C	Time/min	Yield ^b /%
1	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (2)	ClCH ₂ CH ₂ Cl	120	1	75
2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (3)	ClCH ₂ CH ₂ Cl	120	1	Trace
3	KNO ₃ (6)	ClCH ₂ CH ₂ Cl	120	1	0
4	NH ₄ NO ₃ (6)	ClCH ₂ CH ₂ Cl	120	1	0
5	AgNO ₃ (6)	ClCH ₂ CH ₂ Cl	120	1	0
6	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O (3)	ClCH ₂ CH ₂ Cl	120	1	Trace
7	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (2)	THF	120	1	0
8	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (2)	Ethyl acetate	120	1	0
9	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (2)	CH ₂ Cl ₂	120	1	67
10	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (2)	Acetone	120	1	0
11	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (2)	CH ₃ OH	120	1	0
12	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (2)	CH ₃ CN	120	1	0
13	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (2)	ClCH ₂ CH ₂ Cl	110	1	50
14	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (2)	ClCH ₂ CH ₂ Cl	130	1	67
15	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (2)	ClCH ₂ CH ₂ Cl	70	15	33
16	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (2)	ClCH ₂ CH ₂ Cl	80	15	58
17	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (2)	ClCH ₂ CH ₂ Cl	90	8	58
18	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (2)	ClCH ₂ CH ₂ Cl	100	4	75
19	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (2)	ClCH ₂ CH ₂ Cl	110	2	67
20	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (2)	ClCH ₂ CH ₂ Cl	120	2	63
21	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (2)	ClCH ₂ CH ₂ Cl	120	0.5	42

^a Reaction conditions: **1** (1 mmol), **2** (2 mmol), solvent (3 mL). ^b Isolated yield.

剂, 1,2-二氯乙烷作溶剂, 在 120 °C 下反应 1 min.

为了扩大反应的适应范围, 在上述优化反应条件下, 进行了系列芳基硼酸与五水合硝酸铋的反应, 结果如表 2 所示.

由表 2 可以看出, 微波辐射条件下, 系列芳香硼酸与五水合硝酸铋的反应状况良好, 基本在 50% 及以上. 此外, 该反应也受电子效应影响, 当反应物的邻对位有供电子基时, 产物的产率较高, 如硝基苯(**3a**)产率 75%, 4-硝基苯甲醚(**3c**)收率 73%, 2-硝基甲苯(**3e**)收率 79%, 2-硝基萘(**3f**)收率 65% 等; 当反应物的对位有吸电子基时, 产物的收率较低, 如 4-硝基苯乙酮(**3b**)收率仅 19%. 这可能是因为自由基是缺电子体系, 邻位有吸电基时, 由于吸电作用, 自由基的缺电性增加, 稳定性降低, 不利于后续的转化; 而邻位有供电基时, 供电效应使自由基的缺电特性得到减弱, 稳定性提高, 有利于后续的转化.

之后, 对传统加热与微波辐射条件下的反应进行了比较, 结果如表 3 所示. 由该表可以看出, 加热条件下反应时间为 1 h 时, 反应收率很明显低于微波条件下的反应收率, 且微波反应时间更短, 副产物少, 分离提纯容易.

1.2 自由基引发剂对该反应的影响

本文也对反应进行初步的探索, 即以苯硼酸合成硝基苯为例, 进行了自由基引发剂对该反应影响的研究, 结果如表 4 所示.

我们知道, 自由基引发剂包括高温引发剂和中温引发剂, 其中, 叔丁基过氧化氢(**5**)属于高温(>100 °C)引发剂, $K_2S_2O_8$ (**6**)属于中温(40~100 °C)引发剂. 由表 4 可以看出, 高温(120 °C)条件下, 添加叔丁基过氧化氢(**5**)后, 与添加自由基抑制剂 TEMPO (**4**)的反应相比, 硝

表 2 芳香硝化物的合成^a
Table 2 Synthesis of nitroarenes

Entry	Product	Yield ^b /%	Entry	Product	Yield ^b /%
1		75	8 ^e		60
2		19	9		Trace
3		73 ^c	10		Trace
4		29	11		0
5		79 ^d	12		0
6		65	13		0
7 ^c		50			

^a Reaction conditions: **1** (1 mmol), **2** (2 mmol), 1,2-dichloroethane (3 mL), 120 °C, 1 min. ^b Isolated yield. ^c 70 °C, 15 min. ^d 120 °C, 1 min later, and then 130 °C, 1 min. ^e 130 °C, 1 min later, and then 140 °C, 1 min.

表 3 传统加热与微波条件下的反应比较^a

Table 3 Comparison of reaction carried out under traditional heating and microwave condition

Entry	Product	Yield ^b /%		
		Traditional heating		MW condition
		2 h	1 h	
1		44 (5 h)	10	75
2		60 (5 h)	20	73 ^c
3		67	35	79 ^d
4		70	37	65
5		50	28	50 ^c

^a Heating reaction conditions: **1** (1 mmol), **2** (2 mmol), toluene (5 mL), 80 °C, 2 h or 1 h, Ar. Microwave reaction conditions: **1** (1 mmol), **2** (2 mmol), 1,2-dichloroethane (3 mL), 120 °C, 1 min. ^b Isolated yield. ^c 70 °C, 15 min. ^d 120 °C, 1 min later, and then 130 °C, 1 min.

表 4 自由基引发剂对该反应的影响^{1a}

Table 4 the Influence of free radical initiator 1

Entry	Conditions	Temp./°C	Yield ^b /%
1	TEMPO (4)	120	10
2	<i>tert</i> -butyl hydroperoxide (5)	120	83
3	K ₂ S ₂ O ₈ (6)	80	10

^a Reaction conditions: **1** (1 mmol), **2** (2 mmol), **4** (3 mmol), **5** (65% aq. 2 drops), **6** (1 mmol), solvent (3 mL), 1 h. ^b Isolated yield.

基苯的收率由 10% 上升到了 83%，这可能是因为自由基捕捉剂 TEMPO 的加入^[27]，抑制了反应过程中自由基的产生，因此反应难以进行，最终收率过低，而叔丁基过氧化氢的加入，促进了自由基的产生，故而收率升高。中温(80 °C)条件下，添加 K₂S₂O₈ (**6**)后，与添加自由基抑制剂 TEMPO (**4**)的反应相比，硝基苯的收率基本没有变化，这可能是因为中温引发剂 K₂S₂O₈ (**6**)在该条件下，

促进自由基产生需要一定的时间，故短时间内反应难以进行，收率较低。

此外，我们对不同温度下的自由基引发剂对反应的促进效果进行了探究，以添加叔丁基过氧化氢为例，结果见表 5。

表 5 自由基引发剂对反应的影响^{2a}

Table 5 the Influence of free radical initiator 2

Entry	Temp./°C	Yield ^b /%
1	140	92
2	120	83
3	80	0

^a Reaction conditions: **1** (1 mmol), **2** (2 mmol), **5** (65% aq. 2 drops), solvent (3 mL), 1 h. ^b Isolated yield.

从表 5 中可以看出，与 120 °C 条件下的反应相比，温度升高到 140 °C 时，硝基苯的收率由 83% 升高到了 92%，这可能是因为高温引发剂在温度较高时，分解速率快，促进了反应过程中自由基的产生，进而加快了反应速率，使收率提高；温度过低(80 °C)时，硝基苯的收率由 83% 下降到了 0，这可能是因为反应温度过低时，自由基引发剂分解速率过低，导致反应所需时间变长，因此反应收率降低。

综上所述，自由基引发剂对该反应有很明显的影响，推测其机理可能是经过自由基转化。

2 结论

本实验在微波辐射条件下进行了芳基硼酸与五水合硝酸铋的反应，得到了系列芳香族硝基化合物，通过对不同反应条件的探讨，确定了最佳反应条件。当微波反应硝化试剂为五水合硝酸铋、溶剂为 1,2-二氯乙烷、温度为 120 °C、反应时间为 1 min 时，收率最高可达 79%。同时，与传统加热条件下的反应结果相比，微波反应选择性高、时间短、副产物少、易分离提纯。最后，对自由基引发剂对该反应的影响进行了探索，推测其可能是经过自由基转化。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

ZF-1 型三用紫外仪，ETS-D5 型恒温磁力加热搅拌器，XT4 型熔点测定仪，YP2002 型电子天平，SHB-III 型循环水式真空泵，RE-52AA 型旋转蒸发器，DZF-6030A 真空干燥箱，Boitage 型微波合成反应仪，400 MHz 核磁

共振仪(Bruker ARX 400), Perkin Elmer FT-IR Spectrophotometer 型红外仪, 所用试剂均为分析纯。

3.2 实验方法

在放有磁子的微波管中加入化合物 **1** (1 mmol)和五水合硝酸铋 **2** (2 mmol), 加入 3 mL 1,2-二氯乙烷。将其加硅胶垫及铝盖密封后, 放入微波反应器中, 设置温度为 120 °C, 时间为 1 min。反应结束后, 待微波管冷却至室温, 将混合物减压抽滤, 滤饼用乙酸乙酯和二氯甲烷洗涤, 收集滤液, 减压旋蒸, 进行柱层析分离得到目标产物 **3**, 洗脱剂为[V(乙酸乙酯): V(石油醚)]=5: 95]。并用 ¹H NMR、¹³C NMR 和红外对目标化合物进行了表征。

硝基苯(**3a**)^[27]: 淡黄色油状液体。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.22 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.71 (t, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.55 (t, *J*=8.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 148.24, 134.65, 129.36, 123.48。IR (KBr) ν: 3071, 1605, 1524, 1348 cm⁻¹。

4-硝基苯乙酮(**3b**)^[28]: 黄色固体, m.p. 74~76 °C (Lit.^[28] 75~76 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ: 8.34 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 8.18 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 2.68 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ: 197.14, 149.64, 141.01, 129.36, 123.60, 26.89; IR (KBr) ν: 3600, 3107, 1693, 1606, 1528, 1345, 1261 cm⁻¹。

4-硝基苯甲醚(**3c**)^[28]: 黄白色固体, m.p. 52~55 °C (Lit.^[28] 51~53 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.19 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 6.96 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 3.89 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 164.68, 141.65, 125.98, 114.10, 56.04; IR (KBr) ν: 3433, 3081, 1608, 1591, 1499, 1332, 1264, 1110, 1022 cm⁻¹。

4-硝基甲苯(**3d**)^[28]: 淡黄色固体, m.p. 51~53 °C (Lit.^[28] 51~52 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.11 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.31 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 2.46 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 145.98, 145.78, 129.46, 123.23, 21.56; IR (KBr) ν: 3649, 3081, 1597, 1517, 1345 cm⁻¹。

2-硝基甲苯(**3e**)^[28]: 淡黄色液体。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.98 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.64 (t, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.52~7.45 (m, 2H), 2.52 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ: 154.25, 138.69, 138.06, 137.93, 132.63, 129.60, 24.75; IR (KBr) ν: 3465, 3069, 1612, 1523, 1347 cm⁻¹。

2-硝基萘(**3f**)^[6]: 淡黄色固体, m.p. 76~78 °C (Lit.^[6] 74~76 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ: 9.01 (s, 1H), 8.31~8.12 (m, 4H), 7.82~7.72 (m, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 145.15, 135.56, 131.70,

130.28, 130.15, 129.94, 128.17, 128.06, 124.70, 119.13; IR (KBr) ν: 3674, 3062, 1603, 1529, 1500, 1347, 1333 cm⁻¹。

3, 4-亚甲二氧基硝基苯(**3g**)^[28]: 淡黄色固体, m.p. 144~147 °C (Lit.^[28] 146~147 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.89 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.67 (s, 1H), 6.87 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 6.14 (s, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 153.15, 148.25, 142.97, 119.91, 107.58, 104.53, 103.05; IR (KBr) ν: 3435, 3116, 2924, 1609, 1503, 1487, 1339 cm⁻¹。

4-硝基二苯并噻吩(**3h**)^[27]: 黄色固体, m.p. 159~161 °C (Lit.^[27] 158~161 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.46~8.40 (m, 2H), 8.16 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.91 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.61~7.50 (m, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 142.89, 140.94, 138.86, 135.41, 133.81, 128.15, 127.21, 125.28, 124.67, 123.22, 122.73, 121.83; IR (KBr) ν: 3434, 2921, 1610, 1520, 1340, 1318 cm⁻¹。

辅助材料(Supporting Information) 硝基苯、4-硝基苯乙酮、4-硝基苯甲醚、4-硝基甲苯、2-硝基甲苯、2-硝基萘、3,4-亚甲二氧基硝基苯、4-硝基二苯并噻吩的 IR, ¹H NMR, ¹³C NMR 图。这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] Muller, W. A. *The Benzodiazepine Receptor*, Cambridge University Press, New York, **1988**.
- [2] Zollinger, H. *Color Chemistry*, Wiley-VCH, New York, **1987**, 161.
- [3] Belciug, M.; Ananthanarayanan, V. S. *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 4392.
- [4] Ono, N. *The Nitro Group in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, New York, **2001**.
- [5] Saito, S.; Koizumi, Y. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4715.
- [6] Fors, B. P.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12898.
- [7] LaBeaume, P.; Placzek, M.; Daniels, M.; Kendrick, I.; Ng, P.; McNeel, M.; Afroze, R.; Alexander, A.; Thomas, R.; Kallmerten, A. E.; Jones, G. B. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1906.
- [8] Joseph, P. J. A.; Priyadarshini, S.; Kantam, M. L.; Maheswaran, H. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 1511.
- [9] Liu, Y.; Lou, S.; Xu, D.; Xu, Z. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13590.
- [10] Zhang, L.; Liu, Z.; Li, H.; Fang, G.; Barry, B. D.; Belay, T. A.; Bi, X.; Liu, Q. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6536.
- [11] Xie, F.; Qi, Z. S.; Li, X. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 11862.
- [12] Zhang, W.; Lou, S. J.; Liu, Y. K.; Xu, Z. Y. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5932.
- [13] Zhang, W.; Zhang, J.; Ren, S. B.; Liu, Y. K. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11508.
- [14] Katayev, D.; Pfister, K. F.; Wendling, T.; Gooßen, L. J. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9902.
- [15] Majhi, B.; Kundu, D.; Sabir, A.; Brindaban, C. R. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9862.
- [16] Yan, G. B.; Yang, M. H. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2554.
- [17] Tani, K.; Lukin, K.; Eaton, P. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1476.
- [18] Fargeas, V.; Favresse, F.; Mathieu, D.; Beaudet, I.; Charrue, P.; Le-bret, B.; Piteau, M.; Quintard, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1711.
- [19] Hall, D. G. *Boronic Acids: Preparation, Applications in Organic*

- Synthesis and Medicine*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [20] Miyaoura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [21] Salzbrunn, S.; Simon, J.; Prakash, G. K. S.; Petasis, N. A.; Olah, G. A. *Synlett* **2000**, 1485.
- [22] Prakash, G. K. S.; Panja, C.; Mathew, T.; Surampudi, V.; Petasis, N. A.; Olah, G. A. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2205.
- [23] Yang, H. J.; Li, Y.; Jiang, M.; Wang, J. M.; Fu, H. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5652.
- [24] Yan, G.; Zhang, L.; Yu, J. *Lett. Org. Chem.* **2012**, *9*, 133.
- [25] Wu, X.; Schranck, J.; Neumann, H.; Beller, M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12462.
- [26] Wang, S.; Shu, C.; Wang, T.; Yu, J.; Yan, G. *Chin. Chem. Lett.* **2012**, *23*, 643.
- [27] Manna, S.; Maity, S.; Rana, S.; Agasti, S.; Maiti, D. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1376.
- [28] Yadav, R. R.; Vishwakarma, R. A.; Bharate, S. B. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 5958.
- [29] Jiang, M.; Yang, H. J.; Li, Y.; Jia, Z. Y.; Fu, H. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 25902.

(Cheng, F.)