铜催化下含氮化合物的 Chan-Lam 偶联反应的研究进展

段希焱* 刘 宁 王 佳 马军营*

(河南科技大学化工与制药学院 洛阳 471023)

摘要 构筑碳-氮键在有机合成和药物化学领域有着重要的意义。近年来关于碳氮键合成反应的研究取得了长足的进展。其中铜催化的 Chan-Lam 偶联反应是构筑碳氮键最有效和直接的方式之一。系统综述了近十多年 Chan-Lam 偶联反应直接构筑 C—N 键的催化机理、反应体系、底物范围及结构特点等。

关键词 Chan-Lam 偶联反应; 铜催化; C—N 键; 芳基硼酸; 含氮化合物

Progress in Copper-Catalyzed Chan-Lam Coupling of N-Compounds

Duan, Xiyan* Liu, Ning Wang, Jia Ma, Junying*

(School of Chemical Engineering & Pharmaceuticals, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023)

Abstract Construction of C—N bond is one of the most important areas in synthetic organic chemistry and medical chemistry. Many synthetic methods for the construction of C—N bond have been reported over the past few years. Copper-catalyzed Chan-Lam reactions represent one of the most powerful and straightforward tools to construct C—N bonds. In this paper, the recent progress in Chan-Lam coupling of N-compounds with (hetero)aryl boronates to construct C—N bond based on the reaction mechanism, reaction system, the scope of substrates, etc., is reviewed.

Keywords Chan-Lam coupling; copper-catalyzed; C—N bond; aryl boronates; N-compounds

由于胺类化合物和含氮杂环化合物广泛应用于制药和农业领域, 因此构筑碳-氮键的反应在有机合成中至关重要。金属催化下胺类化合物和芳香卤化物的交叉偶联反应是有机化学中构筑 C—N 键的最重要及有效的方法之一^[1], 例如著名的 Buchwald-Hartwig 偶联反应和 Ullmann 偶联反应, 均在工业和学术领域有着重要影响。

芳基硼酸及硼酸酯类化合物作为一种多用途的有机砌块, 被广泛应用于各种有机分子的构建中^[2]。20 世纪 90 年代末期, Chan^[4]和 Lam^[5]课题组分别报道了铜介导下芳基硼酸和亲核试剂的偶联反应构筑 C—N 键, 随后该反应被命名为 Chan-lam 偶联反应。与铜催化下芳基卤化物的偶联反应相比, Chan-lam 偶联反应一般在室温条件下进行, 并且适合复杂底物的官能团化以及底物的最后芳基化反应。值得注意的是, 铜催化的 Chan-lam 偶联反应是在氧化条件下两个亲核试剂(胺类化合物和有机硼化合物)的相互偶联。而铜催化的 Ullmann 偶联反应以及钯催化的 Buchwald-Hartwig 胺化反应一般是亲核性的氮原子和亲电性的芳基卤化物的

偶联。

最初, Chan-lam 偶联反应需要等物质的量的二价铜盐实现反应转化。近年来, 越来越多的铜催化的 Chan-lam 偶联反应被报道^[3]。本文将系统综述近年来铜催化下含氮化合物的 Chan-lam 偶联反应, 以及该反应的反应机理、反应体系及底物范围等。

1 铜介导的氮亲核试剂和芳基硼酸偶联反应

1998 年, Chan 小组^[4]报道了首例铜介导下氮亲核试剂和芳基硼酸的偶联反应(Eq. 1)。在室温下, 一系列氮亲核试剂包括脂肪胺类化合物、苯胺、酰胺、亚胺、脒、氨基甲酸盐以及磺酰胺和芳基硼酸在等物质的量的醋酸铜介导下发生偶联反应生成相应的偶联产物。该反应需要加入三乙胺或者吡啶才能促进反应完成。值得一提的是, 氧亲核试剂——苯酚类化合物同样适用于该反应, 能够得到相对应的芳基化产物。

同年, Lam 小组^[5]报道了醋酸铜介导下芳基硼酸和

* Corresponding author. E-mail: duanxiyan@tju.edu.cn

Received August 16, 2018; revised September 22, 2018; published online October 26, 2018.

Project supported by the Science and Technology Foundation of Henan Province (No. 182102310106).

河南省科技攻关(No. 182102310106)资助项目。

含氮杂环的偶联反应(Eq. 2). 该反应在室温下以醋酸铜为催化剂, 以吡啶为碱, 含氮杂环和芳基硼酸发生偶联反应得到相应的芳基化产物. 其中底物含氮杂环可以扩展为吡唑、咪唑、呋唑、三氮唑和苯并咪唑等.

X = N, CH; R = substituents or benzofused

Products:

2 铜催化下含氮化合物参与的 Chan-Lam 偶联反应

上述反应虽然能够高效构筑碳-氮键, 但反应中均使用了等物质的量的铜盐作为催化剂. 为了提高反应的效率, Lam 小组^[6]研究了铜盐以及氧化剂等因素对偶联反应的影响. 亲核试剂和芳基硼酸的 Chan-Lam 偶联反应是在催化量的铜盐和等物质的量的氧化剂中进行的(Eq. 3). 其中, 当用 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)、吡啶-N-氧化物(PNO)或者 O₂ 作为氧化剂时, 反应能够以较高的产率得到相应的芳基化产物. 底物的适用范围包括胺类、酰胺、磺酰胺、苯并咪唑等化合物.

随后, Collman 小组^[7]报道了首例[Cu(OH)•TMEDA]₂Cl₂ 催化下咪唑化合物和芳基硼酸的偶联反应(Eq. 4). 该反应能够在室温下进行并且能够以较高的产率得到氮芳基咪唑化合物.

2001 年, Buchwald 等^[8]报道了铜催化下苯硼酸和胺类化合物的偶联反应. 该反应使用醋酸铜作为催化剂, 2,6-二甲基吡啶作为碱, 肉豆蔻酸作为添加物在室温下及空/氧气氛围下进行(Eq. 5). 肉豆蔻酸通过增加铜盐的溶解性加速反应的进行. 值得注意的是, 该方法对于苯胺非常适用, 但是对于脂肪胺类化合物, 只能以中等产率得到相应的产物, 可能是反应中生成的二苯基胺减小了反应的产率.

同时, Yudin 课题组^[9]发现相似的反应条件同样适用于氮杂环丙烷, 可以合成氮芳基氮杂环丙烷化合物(Eq. 6). 作者同样报道了 Pd₂(dba)₃/BINAP/^tBuONa 催化下芳基卤化物和氮杂环丙烷发生偶联反应生成芳基氮杂环丙烷化合物.

2003 年, Batey 课题组^[10]报道了无配体无碱条件下铜催化下脂肪胺类化合物和苯胺的偶联反应(Eq. 7). 该反应不仅能在室温条件下进行, 并且有较广的底物适用

范围. 值得注意的是, 比较之前交叉偶联反应, 本反应能够高效的构筑 *N*-芳基脂肪胺类化合物.

2005 年, Bolm 课题组^[11]报道乙酸铜催化下磺酰胺类化合物和芳基硼酸的偶联反应(Eq. 8). 该反应在室温下, 无碱条件下以乙酸铜为催化剂, 甲醇为溶剂中进行.

2007 年, Guo 课题组^[12]报道了在硫酸铜催化下叠氮化钠作为亲核试剂参与的 Chan-Lam 偶联反应. 此外, 作者还报道了从苯硼酸和炔出发“一锅法”直接合成三氮唑化合物(Eq. 9).

2009 年, Fu 等^[13]报道了一条简单且温和的芳香伯胺化合物的合成路线. 该反应不仅利用氨水作为亲核试剂, 而且底物芳基硼酸有着较广的适用范围, 并且能够以较好以及优秀的产率得到相应的芳胺化合物(Eq. 10).

2011 年, Kianmehr 课题组^[14]报道了铜催化下氰酸钾和芳基硼酸的偶联反应. 该反应提供了一种合成芳基氨基甲酸酯有效的方法. 该方法不仅能够在室温下空气中进行, 而且不需要加入碱, 配体或者添加物(Eq. 11).

2014 年, Kim 课题组^[15]报道了磺酰基叠氮化合物和芳基硼酸的偶联反应. 该反应在铜催化下, 在空气中以甲醇为溶剂, 室温条件下进行. 该反应能够在 2 h 内完成并且不需要后加入任何碱, 配体和添加物(Eq. 12). 不久, 利用叠氮甲酸酯和芳基硼酸为原料, 该课题组^[16]利用相同的策略合成了 *N*-芳基氨基甲酸酯(Eq. 13).

2016 年, Phukan 等^[17]报道了在室温条件下, 以[Cu-

(DMAP)₄I 为催化剂的 Chan-Lam 反应. [Cu(DMAP)₄I] 配合物能够通过 CuI 和 DMAP 在 DMSO 中的歧化反应合成(Eq. 14). 值得注意的是, 该反应具有较广的底物适用范围, 包括胺类化合物、酰胺化合物、叠氮化合物和硫醇. 该反应不仅催化剂用量较小(2 mol%), 而且能够在短时间内反应完全.

2015 年, Kobayashi 小组^[18]报道了可见光介导的苯胺和苯硼酸的偶联反应. 该反应以 *fac*-[Ir(ppy)₃] 和乙酸铜为共同的催化剂, 以乙腈和甲苯为混合溶剂, 在蓝色 LED 灯照射下发生反应. 一系列伯胺和芳香胺都能参与该反应并且以中等到优秀的产率得到相应的产物. 有趣的是, 传统条件下较难发生 Chan-Lam 反应或者产率较低的底物在该反应条件下均能够发生反应(Eq. 15).

2017 年, Xu 课题组^[19]报道了铜催化下 Chan-Lam 反应实现选择性 *N*-芳基化氨基苯甲酰胺, 底物中的酰胺键不受影响. 该反应不仅能够在空气条件下选择性的芳基化邻/间/对位的氨基苯甲酰胺, 而且该反应的底物适用范围宽, 能够和 Ullmann 反应互为补充(Eq. 16).

3 铜催化下具有生物活性的分子和芳基硼酸偶联反应

2013 年, Tao 课题组^[20]报道了铜催化下利用芳基硼酸合成 *N*-芳基-*D*-氨基葡萄糖. 无论吸电子还是给电子芳基硼酸均能在标准条件下参与该反应, 并且以中等至较好的产率得到目标产物(Eq. 17).

2018 年, Ball 课题组^[21]报道了铜介导的芳基硼酸参与 Chan-Lam 偶联反应构筑氮芳基化多肽和蛋白质(Eq.

18). 含有组氨酸片段的肽和芳基硼酸在氨基酸的NH骨架上发生偶联反应. 该反应能够在室温下生理缓冲液中进行, 揭示了该反应能够与生理系统相容. 该反应显示了在复杂体系中直接芳基化多肽的可能性, 而且直接修饰的N—H键能够显著影响多肽的结构、稳定性和功能.

4 铜催化下氮杂环和芳基硼酸的偶联反应

芳基化的含氮杂环化合物是天然产物、生物活性化合物以及材料中的重要骨架. 它们的合成受到了许多化学家的关注, 并且涌现出了许多非常优秀的方法. 除了前文提及的 Chan 课题组^[3]、Lam 课题组^[4]、Collman 课题组^[7]以及 Yudin 课题组^[9]的合成方法外, 我们将详细综述其他通过 Chan-Lam 反应合成芳基含氮杂环化合物的方法. 2004 年, Xie 课题组^[22]报道了首例不需要加入任何碱和配体, 只在铜盐催化下咪唑化合物和芳基硼酸的偶联反应. 该反应不仅可以在水中进行, 而且底物适用范围较广, 包括位阻较大的邻位取代的芳基硼酸以及萘硼酸均适合该反应(Eq. 19).

2003 年, Gundersen 课题组^[23]报道了通过区域选择性芳基化不同的嘌呤化合物的 N9 位 (Eq. 20). 该反应的底物范围较广, 一系列取代的嘌呤化合物均适用于该反应.

2009 年, Kozlowski 课题组^[24]报道了具有位阻的咪唑类化合物和芳基硼酸类化合物的偶联反应. 该反应是在 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 催化下, 四甲基乙二胺(TMEDA)作为配体, 氧气氛围下进行的. 该方法能够适用于具有位阻的咪唑类化合物和芳基硼酸类化合物(邻位取代芳基硼酸类化合物, 邻位双取代芳基硼酸类化合物)的偶联反应(Eq. 21).

2012 年, Han 课题组^[25]报道了 Cu_2O 催化下, 氧气条件下直接偶联四氮唑和芳基硼酸化合物. 值得注意的是, 之前已经报道的铜催化芳基化四氮唑方法转化率都很低. 而 Han 等^[25]的方法提供了一条合成芳基化四氮唑有效的方法(Eq. 22).

2014 年, Maegawa 课题组^[26]报道了 $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{TMEDA})]_2\text{Cl}_2$ 催化的 Chan-Lam 反应区域选择性芳基化 5-取代的四氮唑. 该小组以 5-取代的四氮唑和芳基硼酸为底物, $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{TMEDA})]_2\text{Cl}_2$ 为催化剂, 碳酸钾为碱, 于二氯甲烷溶剂中室温下反应得到 2,5-二取代四氮唑 (Eq. 23).

同年, Das 课题组^[27]报道了铜催化的连续芳基化 C-氨基-NH-氮杂唑. 该方法不仅底物适用范围广, 而且提供快速构筑二芳基氨基唑类化合物的方法. 在标准条件下, 偶联反应仅得到 N(1)位芳基化的偶联产物, 并未发现其他异构体和多芳基化产物生成. 而进一步的碳氨基芳基化反应可以通过加入添加物 CsOPiv 以及升高温度实现(Eq. 24).

2016 年, Krasavin 等^[28]报道了通过 Chan-Lam 反应合成 N-芳基化-2-咪唑啉. 该反应以芳基硼酸和 2-咪唑啉为底物, 醋酸铜为催化剂, 以二甲基亚砜(DMSO)为

2016 年, Krasavin 等^[28]报道了通过 Chan-Lam 反应合成 N-芳基化-2-咪唑啉. 该反应以芳基硼酸和 2-咪唑啉为底物, 醋酸铜为催化剂, 以二甲基亚砜(DMSO)为

溶剂在室温下进行的. 该反应底物适用范围广, 操作简单, 有望变成导向性合成咪唑啉类化合物的工具箱(Eq. 25).

2017 年, Baidya 课题组^[29]报道了一种在铜催化下, 室温以及敞口条件下芳基硼酸和吡啶酰胺的偶联反应. 一系列的芳基硼酸均能参与该反应并且能够以较好或者优秀的产率得到相应的产物. 吡啶酰胺中的吡啶部分能够与铜催化剂络合, 导致芳基化反应区域选择性的发生在酰胺部分(图 1).

图 1 铜催化螯合诱导的 C—N 键偶联反应

Figure 1 Copper-catalyzed chelation-assisted C—N cross-coupling reaction

5 铜催化下含胺类化合物和硼酸频哪醇酯(BPin)偶联反应

2007 年, Hartwig 等^[30]报道了芳基硼酸频哪醇酯的 Chan-Evans-Lam 反应. 芳基硼酸频哪醇酯和脂肪胺类化合物在乙酸铜催化下, 氟化钾和 4 Å 分子筛为添加物, 在乙腈作为溶剂中进行, 并且以中等产率得到芳香胺类化合物(Eq. 26).

2013 年, Kuninobu 课题组^[31]报道了烷基硼酸频哪醇酯底物能够和脂肪胺类化合物以及芳香胺类化合物在乙酸铜催化下, 二叔丁基过氧化物氧化下在甲苯中反应得到相应的偶联产物. 该反应对芳基硼酸频哪醇酯并不适用(Eq. 27).

2015 年, Clark 课题组^[32]报道了螯合的胺类底物能够增加硼酸酯的活性. 这些底物能够和芳香胺类化合物或脂肪胺类化合物在标准反应条件下(10 mol% Cu(O-

Ac)₂•H₂O, 氧气, 以及 4 Å 分子筛)得到相应的偶联产物(Eq. 28).

2016 年, Watson 等^[33]报道了芳基硼酸频哪醇酯和胺类化合物的 Chan-Evans-Lam 偶联反应. 在等物质的量的乙酸铜引导下, 三乙胺作为添加物, 在乙腈和乙醇混合溶液中, 芳基硼酸频哪醇酯和胺类化合物发生偶联反应构筑 C—N 键. 底物芳基硼酸频哪醇酯适用范围广, 并且能够以较优的产率得到相应的胺化产物(Eq. 29).

6 Chan-Lam 偶联反应机理的研究

2009 年 Stahl 等^[34]报道的硼酸二甲基酯在甲醇中的醚化反应的反应机理(图 2). 这项工作也被视为 Chan-Lam 偶联反应机理研究的一大突破. 作者认为首先硼酸酯通过转金属反应得到 $\text{aryl-L}_n\text{Cu}^{\text{II}}\text{-X}$ 复合物, 随后通过和另一分子的 $\text{L}_n\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2$ 发生歧化反应被氧化 $\text{aryl-L}_n\text{Cu}^{\text{III}}\text{-X}_2$ 复合物. 然后 $\text{aryl-L}_n\text{Cu}^{\text{III}}\text{-X}_2$ 复合物和亲核试剂甲醇反应通过还原消除得到醚类化合物以及复合物 $\text{L}_n\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}$. 最后, 复合物 $\text{L}_n\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}$ 可以和 O_2 , HX 以及 XB(OMe)_2 发生有氧氧化生成二价铜复合物 $\text{L}_n\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2$.

图 2 Stahl 的醚化反应机理

Figure 2 Stahl's etherification mechanism

以 Collman 小组^[7]报道的 $[\text{Cu(OH)}\cdot\text{TMEDA}]_2\text{Cl}_2$ 催化下咪唑化合物和芳基硼酸的偶联反应为例(图 3), 作

者预测反应的机理可能是咪唑首先和二价铜配位生成中间体 **6**, 中间体 **6** 可能被氧化生成三甲铜中间体 **7**, 随后发生还原消除得到氮芳基咪唑化合物和一价铜中间体 **8**.

基于 Stahl 等酯化反应机理的工作, Watson 等^[35]提出了芳基硼酸酯参与的 Chan-Lam 氮化反应的机理(图 4). 首先, 胺促使分解 $[\text{Cu}(\text{OAc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 形成单核配合物 **A**, **A** 又可以和其二聚物以及三聚物达到平衡态. 单核配合物 **A** 和有机硼试剂(芳基硼酸酯)的转金属反应生成

四元环过渡态 **B**, 然后再转化为二价铜中间体 **C**. 随后, 二价中间体通过歧化作用被氧化为三价铜中间体 **D**. 最后, 通过还原消除中间体 **D** 生成最后的氮化产物一价铜中间体 **E**.

7 结论与展望

过渡金属介导的构筑 C—N 键的反应是制备胺类化合物的重要方式. 其中, Buchwald-Hartwig 反应(Pd 介导)和 Chan-Evans-Lam (CEL)反应(Cu 介导)是两种最常

图 3 二氨基铜复合物催化下芳基硼酸与咪唑的偶联反应机理

Figure 3 Mechanism of diamine-copper complex-catalyzed coupling of aryl boronic acids with imidazoles

图 4 Watson 的 Chan-Lam 胺化反应机理

Figure 4 Watson's Chan-Lam amination mechanism

用和直接制备胺类化合物的方法。而和 Pd 相比, Cu 具有着价钱便宜、低毒性等优点。因此硼酸化合物参与的 Chan-Lam 偶联反应具有重要的意义^[33]。近年来各种不同的含氮亲核试剂以及含氮杂环化合物参与的 Chan-Lam 偶联反应也取得了不小的进展。值得一提的是, 最近 Weston 课题组^[35]对硼酸酯类化合物参与的 Chan-Lam 偶联反应的机理研究, 增加了人们对该反应的理解和应用。然而硼酸酯类化合物参与的 Chan-Lam 偶联反应报道较少, 而且底物也很受限。相比较硼酸化合物, 硼酸酯具有两个优点: 更加稳定^[35]; 硼酸酯类化合物可以通过过渡金属催化的合成方法快速构筑^[36]。因此, 硼酸酯类化合物参与的 Chan-Lam 偶联反应将是今后研究的重点。

References

- [1] (a) Hartwig, J. F. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1534.
(b) Surry, D. S.; Buchwald, S. L. *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 13.
(c) Surry, D. S.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6338.
(d) Torborg, C.; Beller, M. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 3027.
(e) Surry, D. S.; Buchwald, S. L. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 27.
(f) Crawford, S. M.; Lavery, C. B.; Stradiotto, M. *Eur. Chem. J.* **2013**, *19*, 16760.
(g) Bruneau, A.; Roche, M.; Alami, M.; Messaoudi, S. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1386.
(h) Gildner, P. G.; Colacot, T. J. *Organometallics* **2015**, *34*, 5497.
- [2] (a) Hall, D. G. *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2011**.
(b) Zhang, L.; Jiao, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 607.
(c) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
(d) Ren, Y.; Tian, X.; Dong, C.; Zhao, S.; Wang, J.; Yan, M.; Qi, X.; Liu, G. *Catal. Commun.* **2013**, *32*, 15.
- [3] (a) Qiao, J. X.; Lam, P. Y. S. *Synlett* **2011**, 829.
(b) Rao, K. S.; Wu, T. S. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 7735.
(c) Ma, X.; Liu, F.; Mo D. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 1069 (in Chinese).
(马小盼, 刘凤萍, 莫冬亮, 有机化学, **2017**, *37*, 1069.)
- [4] Chan, D. M. T.; Monaco, K. L.; Wang, R.-P.; Winters, M. P. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2933.
- [5] Lam, P. Y. S.; Clark, C. G.; Saubern, S.; Adams, J.; Winters, M. P. D.; Chan, M. T.; Combs, A. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2941.
- [6] Lam, P. Y. S.; Vincent, G.; Clark, C. G.; Deudon, S.; Jadhav, P. K. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3415.
- [7] Collman, J. P.; Zhong, M. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1233.
- [8] Antilla, J. C.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2077.
- [9] Sasaki, M.; Dalili, S.; Yudin, A. K. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2045.
- [10] Quach, T. D.; Batey, R. A. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4397.
- [11] Moessner, C.; Bolm, C. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2667.
- [12] Tao, C.-Z.; Cui, X.; Li, J.; Liu, A.-X.; Liu, L.; Guo, Q.-X. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 3525.
- [13] Rao, H.; Fu, H.; Jiang, Y.; Zhao, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 1114.
- [14] Kianmehr, E.; Baghersad, M. H. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2599.
- [15] Moon, S.-Y.; Nam, J.; Rathwell, K.; Kim, W.-S. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 338.
- [16] Moon, S.-Y.; Kim, U. B.; Sung, D.-B.; Kim, W.-S. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 1856.
- [17] Roy, S.; Sarma, M. J.; Kashyap, B.; Phukan, P. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1170.
- [18] Yoo, W.-J.; Tsukamoto, T.; Kobayashi, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 6587.
- [19] Liu, S.; Zu, W.; Zhang, J.; Xu, L. *Org. Biomol. Chem.*, **2017**, *15*, 9288.
- [20] Tao, C.; Liu, F.; Xu, B.; Cao, Z. *J. Carbohydr. Chem.* **2013**, *32*, 411.
- [21] Ohata, J.; Minus, M. B.; Abernathy, M. E.; Ball, Z. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7472.
- [22] Lan, J.-B.; Chen, L.; Yu, X.-Q.; You, J.-S.; Xie, R.-G. *Chem. Commun.* **2004**, 188.
- [23] Bakkestuen, K. A.; Gundersen, L. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3359.
- [24] Wentzel, M. T.; Hewgley, J. B.; Kamble, R. M.; Wall, P. D.; Kozlowski, M. C. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 931.
- [25] Li, Y.; Gao, L.-X.; Han, F.-S. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2719.
- [26] Onaka, T.; Umamoto, H.; Miki, Y.; Nakamura, A.; Maegawa, T. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6703.
- [27] Rao, D. N.; Rasheed, S.; Vishwakarma, R. A.; Das, P. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12911.
- [28] Dar'in D.; Krasavin, M. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 12514.
- [29] Sahoo, H.; Mukherjee, S.; Grandhi, G. S.; Selvakumar, J.; Baidya, M. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 2764.
- [30] Tzschucke, C.; Murphy, J.; Hartwig, J. F. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 761.
- [31] Sueki, S.; Kuninobu, Y. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1544.
- [32] McGarry, K. A.; Duenas, A. A.; Clark, T. B. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 7193.
- [33] Vantourout, J. C.; Law, R. P.; Isidro-Llobet, A.; Atkinson, S. J.; Watson, A. J. B. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3942.
- [34] King, A. E.; Brunold, T. C.; Stahl, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5044.
- [35] Vantourout, J. C.; Miras, H. N.; Isidro-Llobet, A.; Sproules, S.; Watson, A. J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4769.
- [36] (a) Zhang, L.; Jiao, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 607.
(b) Larsen, M. A.; Wilson, C. V.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8633.
(c) Larsen, M. A.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4287.
(d) Cho, J.-Y.; Tse, M. K.; Holmes, D.; Maleczka, R. E.; Smith, M. R. *Science* **2002**, *295*, 305.
(e) Ishiyama, T.; Takagi, J.; Ishida, K.; Miyaura, N.; Anastasi, N. R.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 390.
(f) Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508.

(Cheng, F.)