

Fe(OTf)₃ 催化含有 *N,O*-缩醛结构硼酸酯的合成研究吕 敏^{a,b} 杨爱梅^{*,a} 张 昱^{a,b} 孙建婷^b 魏邦国^b^(a) 兰州理工大学生命科学与工程学院 兰州 730050^(b) 复旦大学药学院 上海 200032

摘要 报道了一种 Fe(OTf)₃ 催化含有 *N,O*-缩醛结构硼酸酯的简便合成方法, 反应过程历经路易斯酸催化亚胺鎓与有机硼酸室温进行加成反应, 以 58%~98% 的收率生成了一系列 *N,O*-缩醛硼酸酯化合物. 实验结果表明产物具有硼酸酯的性质, 可以进行偶联反应.

关键词 亚胺鎓; *N,O*-缩醛; 硼酸酯; 加成反应

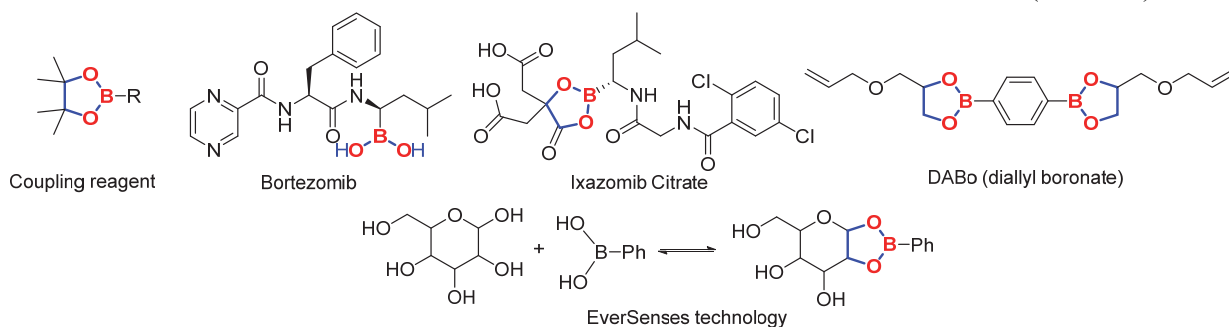
Fe(OTf)₃-Catalyzed Synthesis of Boronic Ester Containing *N,O*-Acetal StructureLü, Min^{a,b} Yang, Aimei^{*,a} Zhang Yu^{a,b} Sun, Jianting^b Wei, Bangguo^b^(a) School of Life Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050^(b) School of Pharmacy, Fudan University, Shanghai 201203

Abstract A convenient approach access to boronic ester containing *N,O*-acetal structure has been established through the Fe(OTf)₃-catalyzed addition of *N,O*-acetal with organic boric acid. A series of *N,O*-acetal boronic ester compounds have been successfully prepared in 58%~98% yields. Moreover, these compounds retain the property of boronic ester and can be used for coupling reaction.

Keywords iminiumium; *N,O*-acetal; boronic ester; addition reaction

硼酸酯作为偶联试剂^[1]被广泛构建 C—C 键和 C—杂键, 尤其由于其具有耐空气氧化、制备方便及便于保存等优点, 被广泛用于复杂天然产物的合成及药物合成产业化中. 另外, 因为硼是一种具备特殊配位的杂原子, 近年来含有硼酸结构或硼酸酯结构的药物分子也被广泛研究. 如蛋白酶体抑制剂硼替佐米^[2]和蛋白激酶抑制

剂枸橼酸伊沙佐米^[3]与其他药物联可用于治疗多发性骨髓瘤. 硼酸酯具有硼酸和二醇间可逆键合的性质, 在生物医学领域也有应用^[4]. 其可以作为共价交联剂(DABo)用于 3D 打印^[5]. 1959 年, Lorand 等^[6]开创性地描述了硼酸和单糖的环酯能力, 现已被成功应用于糖尿病患者长期血糖监测的 EverSenses 技术中(Scheme 1).



图式 1 几种含有硼酸酯的活性分子

Scheme 1 Several active molecules containing boronic ester

* Corresponding author. E-mail: aimeiyang@163.com

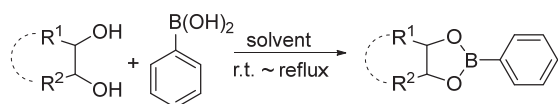
Received January 18, 2023; revised March 1, 2023; published online April 21, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21772027).

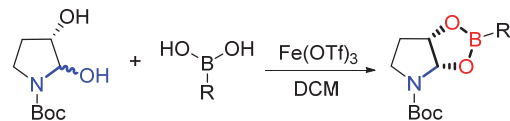
国家自然科学基金(No. 21772027)资助项目.

普通硼酸酯的合成操作很简单,早在 1958 年, Sugihara 等^[7]建立了环戊二醇与苯硼酸在丙酮中回流的方法,后来该方法被广泛用于其类似物的合成中^[8] (Scheme 2). 但对于含有 *N,O*-缩醛结构的硼酸酯,其结构具有 *N,O*-缩醛的不稳定性和硼试剂的性质,在温度稍高或者路易斯酸存在下不稳定,这导致其并不能用传统的邻二醇与硼酸反应来高效制备. 近年来,我们一直致力于 *N,O*-缩醛参与的有机合成方法学及产业化应用研究^[9]. 根据文献报道,含硼杂环药物具有抑制肿瘤生长、治疗真菌感染和尿路感染的作用^[2-3,10]. 含有 *N,O*-缩醛结构的硼酸酯可以作为 *N,O*-缩醛参与反应后在分子中引入硼,另外,其也可以作为硼试剂,参与一些硼酸不能进行的反应. 本文将报道 $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ 催化 *N,O*-缩醛与芳基硼酸加成制备含有 *N,O*-缩醛结构硼酸酯的合成方法 (Scheme 2).

Previous works



This work



图式 2 二醇与有机硼酸的酯化反应

Scheme 2 Esterification of diol with organic boric acid

1 结果与讨论

用 *N*-Boc 保护的手性吡咯烷 **1** 与对甲氧基苯硼酸 **2d** 进行反应条件的探索. 首先,考虑到有机硼酸自身的酸性^[11],于二氯甲烷(DCM)中不使用催化剂进行反应,在 0 °C 到室温反应只能监测到微量产物生成(表 1, Entry 1). 接着,采用硼酸酯合成的经典反应条件^[7-8],在室温或回流条件下并没有得到预期的产物(表 1, Entry 2). 为了解决这一问题,我们使用课题组常用的 K-10^[12,14a]为催化,结果表明反应体系很复杂(表 1, Entry 3). 我们推测,具有 *N,O*-缩醛结构的二醇可能不稳定,尤其在路易斯酸存在下. 为了验证这一猜想,我们尝试两个经典的路易斯酸催化剂三甲基硅基三氟甲烷磺酸酯(TMSOTf)和 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$,在化学计量的 TMSOTf 的催化下反应体系也变得很复杂(表 1, Entry 4). 这一结果与本课题组开展的 *N,O*-缩醛实验的结果一致^[13,14c],这充分表明含 *N,O*-缩醛结构硼酸酯难以制备. 接下来,重点探索催化量的路易斯酸催化的合成方法,实验结果表明,当使用 0.2 equiv. TMSOTf 时,反应不能进行(表 1, Entry 5);但使用催化量的 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 时,产物产率为 30%(表 1, Entry 6).

为了提高反应的收率,我们又尝试了各种过渡金属催化剂. 实验结果表明,镧系的金属路易斯酸催化剂的催化效率都不高,只获得 20%~39%的收率(表 1, Entries 7~11). 使用实验室常用的过渡金属催化剂时,收率相较于镧系金属催化所得的收率(41%~51%)都有所提升(表 1, Entries 12~17). 当使用 $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ 时,反应收率提高至 81%(表 1, Entry 18). 接下来,又探索了反应溶剂对反应收率的影响. 结果表明,使用四氢呋喃、二氯乙烷和 *N,N*-二甲基甲酰胺作溶剂时,反应收率分别有 65%, 78%和 60%(表 1, Entries 19~21). 而使用甲苯作溶剂时(表 1, Entry 22),反应不能进行. 最后,在确定了催化剂和溶剂的条件下,又探索了催化剂用量对反应的影响. 结果表明,当催化剂的用量为 0.1 equiv. 时,收率升高至 90%(表 1, Entry 23). 而当继续降低催化剂的用量至 0.05 equiv. 时,反应收率不升反降为 58%(表 1, Entry 24).

表 1 反应条件优化

Table 1 Optimization of reaction conditions

Entry ^a	Additive (equiv.)	Solvent	Yield ^b /%	<i>dr</i> ^c
1 ^d		DCM	Trace	
2 ^e		DCM	NR	
3	K-10	DCM	Complex	
4	TMSOTf (1.0)	DCM	Complex	
5	TMSOTf (0.2)	DCM	NR	
6	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.2)	DCM	30	>99 : 1
7	$\text{Ce}(\text{OTf})_4$ (0.2)	DCM	20	>99 : 1
8	$\text{Pr}(\text{OTf})_3$ (0.2)	DCM	35	>99 : 1
9	$\text{Dy}(\text{OTf})_3$ (0.2)	DCM	39	>99 : 1
10	$\text{Tm}(\text{OTf})_3$ (0.2)	DCM	32	>99 : 1
11	$\text{Yb}(\text{OTf})_3$ (0.2)	DCM	33	>99 : 1
12	$\text{Sc}(\text{OTf})_3$ (0.2)	DCM	50	>99 : 1
13	$\text{Ni}(\text{OTf})_3$ (0.2)	DCM	49	>99 : 1
14	$\text{Zn}(\text{OTf})_2$ (0.2)	DCM	41	>99 : 1
15	$\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (0.2)	DCM	51	>99 : 1
16	$\text{In}(\text{OTf})_3$ (0.2)	DCM	34	>99 : 1
17	$\text{AuCl}_3/\text{AgSbF}_6$ (0.2)	DCM	33	>99 : 1
18	$\text{Fe}(\text{OTf})_3$ (0.2)	DCM	81	>99 : 1
19	$\text{Fe}(\text{OTf})_3$ (0.2)	THF	65	>99 : 1
20	$\text{Fe}(\text{OTf})_3$ (0.2)	DCE	78	>99 : 1
21	$\text{Fe}(\text{OTf})_3$ (0.2)	DMF	60	>99 : 1
22	$\text{Fe}(\text{OTf})_3$ (0.2)	Toluene	NR	
23	$\text{Fe}(\text{OTf})_3$ (0.1)	DCM	90	>99 : 1
24	$\text{Fe}(\text{OTf})_3$ (0.05)	DCM	58	>99 : 1

^a Reaction conditions: **1** (0.49 mmol), **2d** (0.54 mmol) and additives in 2.5 mL of solvent, 5 h at r.t.; ^b Isolated yield; ^c *dr* was determined by ¹H NMR;

^d 0 °C ~ r.t.; ^e Reflux or r.t., K-10 = montmorillonite K-10.

在获得最优反应条件的基础上,开展了底物适应性研究.如表2所示,化合物**1**与不同的有机硼酸**2a~2w**反应,均能以良好的收率得到化合物**3a~3w**.首先,探索了含有不同对位取代基的苯硼酸与*N,O*-缩醛的反应.在没有任何取代基的情况下,化合物**3a**的收率高达90%.当苯环带有烷基、烷氧基甚至硫甲基时,以76%~90%的收率得到了化合物**3b~3g**.由于氟、氯、溴取代基的吸电子能力依次增大,产物**3h**(78%)、**3i**(76%)和**3j**(58%)的收率逐渐下降.当苯环对位取代基为乙烯基时,产物**3k**的收率为87%.接下来,又探索了苯环间

表2 反应底物拓展^{a,b,c}

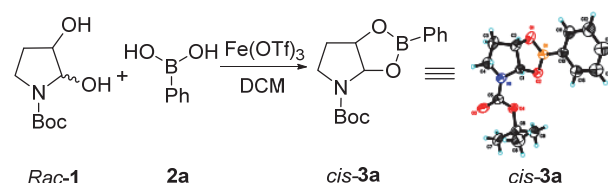
Table 2 Reaction substrate expansion

1	2a ~ 2w	3a ~ 3w
3a ~ 3m	3a R = H, 91% 3b R = 4-Me, 78% 3c R = 4- ^t Bu, 87% 3d R = 4-OMe, 90% 3e R = 4-SMe, 77% 3f R = 4-OEt, 76% 3g R = 4-OPr, 78% 3h R = 4-F, 78% 3i R = 4-Cl, 76% 3j R = 4-Br, 58% 3k R = 4-Vinyl, 87% 3l R = 3-Me 76% 3m R = 2-Me 75%	
3n ~ 3w	3n , 60% 3o , 76% 3p , 76% 3q , 85% 3r , 76% 3s , 67% 3t , 96% 3u , 81% 3v , 98% 3w , 96% 4 , Nd	

^a Reaction Conditions: **1** (0.49 mmol), **2** (0.54 mmol) and Fe(OTf)₃ (0.05 mmol) in 2.5 mL of DCM, reaction 5 h at r.t.; ^b Isolated yield; ^c **3a~3w**, *dr* > 99 : 1, and *dr* was determined by ¹H NMR.

位和邻位取代基对反应的影响.可以发现,由于空间位阻的影响,甲基取代苯环对位的化合物**3b**的收率最高,苯环间位取代产物**3l**的收率为76%,而苯环邻位取代产物**3m**的收率为75%.当苯环上有多个取代基时,可以发现空间位阻的影响明显.苯环2,4,6-三甲基取代的产物**3n**的收率最低为60%,而空间位阻最小的苯环取代3,5-二甲基取代的产物**3q**收率最高为85%.2,5-二甲基、2,3-二甲基和4-甲氧基-3-甲基苯环取代产物**3o**、**3p**和**3r**的收率中等,均为76%.然后又探索了烷基硼酸与*N,O*-缩醛的反应,可以发现环戊烷取代的产物**3s**产率很低,为67%,可能是苯环的共轭效应使得生成的芳基类产物产率都普遍较高.最后探索了苯并氧杂稠环及稠环硼酸与*N,O*-缩醛的反应,以81%~98%的高收率获得了产物**3t~3w**.这一系列产物收率高的原因可能是稠环的大共轭稳定了硼酸酯的结构.遗憾的是使用六元*N,O*-缩醛时,生成的六元*N,O*-缩醛硼酸酯极其不稳定,没有分离得到稳定的产物**3h**,其构型经过晶体衍射(CCDC 2224008)实验证实为(3a*S*,6a*S*).

为了证实*N,O*-缩醛与硼酸反应生成的产物为顺式,采用消旋的**1**与苯硼酸在上述标准条件下反应,以91%的收率生成了消旋体**3a**(CCDC 2224009),晶体结构数据表明,产物为*cis*-**3a**(Scheme 3).



图式3 顺式产物
Scheme 3 *cis*-Product

为探寻反应机理,参照本实验室以前的工作^[13]以及文献同位素技术^[15],使用二氯苯硼烷与同位素水反应制备的同位素苯硼酸开展了同位素实验.根据实验结果提出了可能的反应机理:首先*N,O*-缩醛在路易斯酸Fe(OTf)₃的催化下生成亚胺鎓过渡态,然后同位素硼酸中一个羟基与亚胺鎓进行加成,而*N,O*-缩醛中的羟基进攻硼原子,生成了含有*N,O*-缩醛结构的硼酸酯**3a'**.当使用3-OTBS保护的*N,O*-缩醛时,该反应不能进行(Scheme 4).

为了检验硼酸酯的性质,尝试了产物**3a**在醋酸铀存在下与碘苯的反应,该反应能顺利生成偶联产物联苯^[1a,16](Scheme 5).由于硼酸酯还含有*N,O*-缩醛的结构,理论上可以进行类似*N,O*-缩醛的反应.遗憾的是这一结构的硼酸酯在很多路易斯酸条件下极不稳定,又生成了硼酸.

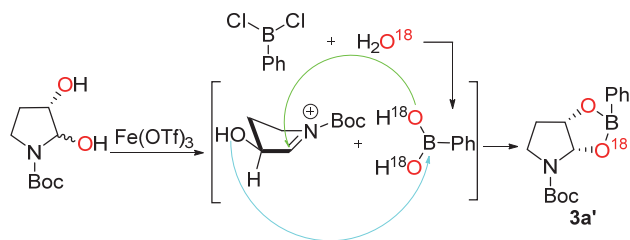
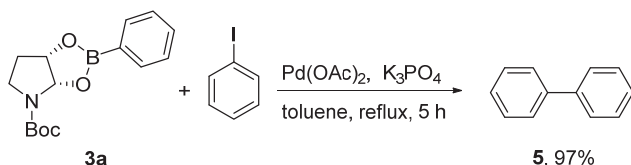


图4 同位素实验及机理推测

Scheme 4 Isotope experiment and mechanism speculation



图式5 硼酸酯的偶联反应

Scheme 5 Coupling reaction of boronic ester

2 结论

报道了一种 $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ 催化含有 *N,O*-缩醛结构的硼酸酯的简便合成方法, 反应历经亚胺鎓中间体与有机硼酸的加成反应, 以 58%~98% 的收率制备了一系列 *N,O*-缩醛硼酸酯化合物 **3a**~**3w**. 产物经过晶体衍射实验确证了绝对构型为(3*aS*,6*aS*).

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

红外谱图以 Nicolet-FT-IR360 傅立叶变换红外光谱仪, CH_2Cl_2 液膜法测定. 核磁谱图以 MERCURY-400 型核磁共振仪测定, TMS 为内标, CDCl_3 为溶剂. 高分辨质谱以 ABSCIEX X500R 型质谱仪测定, ESI 光源; 旋光采用 Perkin-Elmer 241M 型自动旋光仪进行测定. 柱层析所用吸附剂为烟台江友公司开发生产的硅胶, 300~400 目, 洗脱剂为不同体积比例的石油醚(b.p. 60~90 °C)和乙酸乙酯的混合溶剂. 用于反应的溶剂均经过重蒸处理; 石油醚和乙酸乙酯等柱层析和后处理用溶剂均为市售分析纯化学试剂.

3.2 化合物 **3a**~**3w** 的合成

以 **3a** 为例, 在氩气保护下向 50 mL 反应瓶中加入 *N,O*-缩醛(100 mg, 0.49 mmol)和苯硼酸 **2a** (66 mg, 0.54 mmol), 再加入 $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ (25 mg, 0.05 mmol)和 2.5 mL DCM, 于室温下搅拌反应 5 h. 使用饱和 NaHCO_3 水溶液淬灭后, 用 DCM 萃取(20 mL×3), 饱和食盐水洗涤, 合并有机相, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 滤液浓缩, 粗品以石油醚/乙酸乙酯(*V*:*V*=8:1)为洗脱剂进行硅胶柱纯化. **3b**~**3w** 的合成方法与此相同.

叔丁氧羰基(3*aS*,6*aS*)-2-苯基-4*H*-[1,3,2]二氧杂硼烷[4,5-*b*]吡咯-4-羧酸叔丁酯(**3a**): 白色固体, 129 mg, 产率 91%. m.p. 127~129 °C; $[\alpha]_D^{25} +159.6$ (*c* 1.00, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.93~7.73 (m, 2H), 7.52~7.44 (m, 1H), 7.41~7.32 (m, 2H), 6.34~6.06 (m, 1H), 5.10~5.01 (m, 1H), 3.79~3.63 (m, 1H), 3.38~3.28 (m, 1H), 2.19~2.00 (m, 2H), 1.58~1.45 (m, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 153.6, 135.0 (135.1), 131.7, 127.8, 89.8, 81.7, 80.7 (80.6), 42.3 (42.9), 31.9 (32.5), 28.4; ^{11}B NMR (192 MHz, CDCl_3) δ : 31.45; IR (film) ν_{max} : 2980, 1701, 1601, 1395, 1247, 1163, 1080, 701 cm^{-1} ; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{BNO}_4$ [*M* + *H*]⁺ 290.1558, found 290.1561.

叔丁氧羰基(3*aS*,6*aS*)-2-(对甲苯基)-4*H*-[1,3,2]二氧杂硼烷[4,5-*b*]吡咯-4-羧酸叔丁酯(**3b**): 白色固体, 116 mg, 产率 78%. m.p. 83~85 °C; $[\alpha]_D^{25} +114.4$ (*c* 1.00, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.83~7.62 (m, 2H), 7.24~7.12 (m, 2H), 6.32~6.07 (m, 1H), 5.09~4.99 (m, 1H), 3.79~3.62 (m, 1H), 3.37~3.26 (m, 1H), 2.37 (s, 3H), 2.19~2.01 (m, 2H), 1.57~1.46 (m, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 155.5, 141.9, 135.1, 128.6, 89.8, 81.6, 80.7 (80.5), 42.2 (42.9), 31.9 (32.6), 28.4, 21.8; ^{11}B NMR (192 MHz, CDCl_3) δ : 31.33; IR (film) ν_{max} : 2917, 1710, 1613, 1367, 1317, 1163, 1077, 726 cm^{-1} ; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BNO}_4$ [*M* + *H*]⁺ 304.1715, found 304.1715.

叔丁氧羰基(3*aS*,6*aS*)-2-(4-(叔丁基)苯基)-4*H*-[1,3,2]二氧杂硼烷[4,5-*b*]吡咯-4-羧酸叔丁酯(**3c**): 白色固体, 147 mg, 产率 87%. m.p. 97~99 °C; $[\alpha]_D^{25} +165.6$ (*c* 1.00, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.83~7.71 (m, 2H), 7.44~7.39 (m, 2H), 6.34~6.06 (m, 1H), 5.08~5.02 (m, 1H), 3.77~3.62 (m, 1H), 3.35~3.26 (m, 1H), 2.18~2.02 (m, 2H), 1.56~1.48 (m, 9H), 1.32 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 155.0, 153.5, 134.9 (135.1), 124.8, 89.7, 81.6, 80.7 (80.5), 42.2 (42.8), 35.0, 31.9 (32.5), 31.2, 28.4; ^{11}B NMR (192 MHz, CDCl_3) δ : 31.14; IR (film) ν_{max} : 2966, 1710, 1612, 1369, 1318, 1163, 1117, 775 cm^{-1} ; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{BNO}_4$ [*M* + *H*]⁺ 346.2184, found 346.2187.

叔丁氧羰基(3*aS*,6*aS*)-2-(4-甲氧基苯基)-4*H*-[1,3,2]二氧杂硼烷[4,5-*b*]吡咯-4-羧酸叔丁酯(**3d**): 白色固体, 110 mg, 产率 90%. m.p. 105~107 °C; $[\alpha]_D^{25} +162.7$ (*c* 1.00, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.84~7.71 (m, 2H), 6.91 (d, *J*=28.0 Hz, 2H), 6.32~6.01 (m, 1H), 5.07~5.00 (m, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.76~3.62 (m, 1H),

3.37~3.28 (m, 1H), 2.17~2.00 (m, 2H), 1.56~1.46 (m, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 162.5, 153.6, 136.8, 113.5 (2C), 89.7, 81.6, 80.7 (80.5), 55.1, 42.2 (42.9), 31.9 (32.6), 28.4; ^{11}B NMR (192 MHz, CDCl_3) δ : 31.15; IR (film) ν_{max} : 2977, 1707, 1605, 1367, 1249, 1162, 1099, 775 cm^{-1} ; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BNO}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 320.1664, found 320.1661.

叔丁氧羰基(3aS,6aS)-2-(4-(甲硫基)苯基)-4H-[1,3,2]二氧杂硼烷[4,5-*b*]吡咯-4-羧酸叔丁酯(**3e**): 白色固体, 127 mg, 产率 77%. m.p. 134~136 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 157.7$ (*c* 1.00, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.79~7.66(m, 2H), 7.25~7.20 (m, 2H), 6.32~6.06 (m, 1H), 5.08~5.01 (m, 1H), 3.79~3.64 (m, 1H), 3.38~3.28 (m, 1H), 2.49 (s, 3H), 2.18~2.02 (m, 2H), 1.56~1.47 (m, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 153.5, 143.3, 135.3, 125.0, 89.8, 81.6, 80.7 (80.6), 42.2 (42.9), 31.9 (32.5), 28.4, 15.0; ^{11}B NMR (192 MHz, CDCl_3) δ : 31.24; IR (film) ν_{max} : 2977, 1708, 1590, 1367, 1318, 1161, 1079, 723 cm^{-1} ; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BNO}_4\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 336.1436, found 336.1439.

叔丁氧羰基(3aS,6aS)-2-(4-乙氧基苯基)-4H-[1,3,2]二氧杂硼烷[4,5-*b*]吡咯-4-羧酸叔丁酯(**3f**): 白色固体, 124 mg, 产率 76%. m.p. 91~93 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 146.9$ (*c* 1.00, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.81~7.70 (m, 2H), 6.89 (d, $J=24.0$ Hz, 2H), 6.30~6.06 (m, 1H), 5.06~4.99 (m, 1H), 4.07 (q, $J=12.4$ Hz, 2H), 3.76~3.63 (m, 1H), 3.37~3.28 (m, 1H), 2.16~1.99 (m, 2H), 1.57~1.47 (m, 9H), 1.45~1.40 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 161.9, 153.5 (153.6), 136.9 (136.8), 113.9, 89.8 (89.7), 81.5, 80.6 (80.4), 63.2, 42.2 (42.9), 31.9 (32.5), 28.4, 14.8; ^{11}B NMR (192 MHz, CDCl_3) δ : 31.22; IR (film) ν_{max} : 2979, 1708, 1605, 1369, 1248, 1163, 1099, 775 cm^{-1} ; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{BNO}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 334.1821, found 334.1820.

叔丁氧羰基(3aS,6aS)-2-(4-丙氧基苯基)-4H-[1,3,2]二氧杂硼烷[4,5-*b*]吡咯-4-羧酸叔丁酯(**3g**): 白色固体, 124 mg, 产率 73%. m.p. 109~111 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 141.8$ (*c* 1.00, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.85~7.66 (m, 2H), 6.89 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.30~6.05 (m, 1H), 5.07~4.99 (m, 1H), 3.95 (t, $J=6.8$ Hz, 2H), 3.78~3.63 (m, 1H), 3.38~3.27 (m, 1H), 2.17~1.99 (m, 2H), 1.86~1.76 (m, 2H), 1.57~1.45 (m, 9H), 1.07~0.99 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 162.1, 153.6, 136.8, 114.0, 89.7, 81.5, 80.6 (80.4), 69.3, 42.2 (42.9), 31.9 (32.6), 28.4, 22.5, 10.5; ^{11}B NMR (192 MHz, CDCl_3) δ : 30.89; IR

(film) ν_{max} : 2972, 1709, 1605, 1369, 1249, 1163, 1100, 775 cm^{-1} ; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{BNO}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 348.1977, found 348.1981.

叔丁氧羰基(3aS,6aS)-2-(4-氟苯基)-4H-[1,3,2]二氧杂硼烷[4,5-*b*]吡咯-4-羧酸叔丁酯(**3h**): 白色固体, 118 mg, 产率 78%. m.p. 88~90 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 160.3$ (*c* 1.00, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.91~7.75 (m, 2H), 7.11~7.01 (m, 2H), 6.32~6.09 (m, 1H), 5.09~5.02 (m, 1H), 3.79~3.64 (m, 1H), 3.38~3.28 (m, 1H), 2.18~2.03 (m, 2H), 1.57~1.47 (m, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 166.2, 164.5, 153.4, 137.3, 115.1 (115.0), 89.9, 81.7, 80.8 (80.7), 42.2 (42.9), 31.8 (32.5), 28.4; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : 107.5, 107.6; ^{11}B NMR (192 MHz, CDCl_3) δ : 31.05; IR (film) ν_{max} : 2979, 1709, 1599, 1368, 1319, 1227, 1162, 730 cm^{-1} ; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{BFN}_2\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 325.1729, found 325.1733.

叔丁氧羰基(3aS,6aS)-2-(4-氯苯基)-4H-[1,3,2]二氧杂硼烷[4,5-*b*]吡咯-4-羧酸叔丁酯(**3i**): 白色固体, 120 mg, 产率 76%. m.p. 95~97 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 151.1$ (*c* 1.00, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.83~7.67 (m, 2H), 7.42~7.32 (m, 2H), 6.35~6.08 (m, 1H), 5.10~5.02 (m, 1H), 3.80~3.64 (m, 1H), 3.38~3.25 (m, 1H), 2.19~2.03 (m, 2H), 1.57~1.48 (m, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 153.4, 138.1, 136.4, 128.2, 90.0 (89.9), 81.8, 80.8, 42.2 (42.9), 31.8 (32.5), 28.4; ^{11}B NMR (192 MHz, CDCl_3) δ : 31.12; IR (film) ν_{max} : 2978, 1709, 1596, 1368, 1318, 1163, 1097, 774 cm^{-1} ; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{BClNO}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 324.1169, found 324.1171.

叔丁氧羰基(3aS,6aS)-2-(4-溴苯基)-4H-[1,3,2]二氧杂硼烷[4,5-*b*]吡咯-4-羧酸叔丁酯(**3j**): 白色固体, 104 mg, 产率 58%. m.p. 103~105 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 137.3$ (*c* 1.00, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.73~7.62 (m, 2H), 7.55~7.49 (m, 2H), 6.34~6.08 (m, 1H), 5.10~5.01 (m, 1H), 3.79~3.64 (m, 1H), 3.38~3.27 (m, 1H), 2.18~2.01 (m, 2H), 1.58~1.46 (m, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 153.4, 136.6, 135.4, 131.1, 126.8, 90.0, 81.8, 80.8 (80.8), 42.2 (42.9), 31.8 (32.5), 28.4; ^{11}B NMR (192 MHz, CDCl_3) δ : 31.05; IR (film) ν_{max} : 2977, 1708, 1590, 1367, 1317, 1161, 1080, 723 cm^{-1} ; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{BBrNO}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 368.0664, found 368.0672.

叔丁氧羰基(3aS,6aS)-2-(4-乙烯基苯基)-4H-[1,3,2]二氧杂硼烷[4,5-*b*]吡咯-4-羧酸叔丁酯(**3k**): 白色固体, 135 mg, 产率 87%. m.p. 71~73 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 164.0$ (*c* 1.00, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.86~7.71

(m, 2H), 7.45~7.39 (m, 2H), 6.73 (dd, $J=25.6, 18.8$ Hz, 1H), 6.38~6.04 (m, 1H), 5.82 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 5.31 (d, $J=11.2$ Hz, 1H), 5.10~5.01 (m, 1H), 3.78~3.63 (m, 1H), 3.38~3.28 (m, 1H), 2.19~2.02 (m, 2H), 1.56~1.46 (m, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 153.5, 140.7, 136.8, 135.3, 125.6, 115.2, 89.8, 81.7, 80.7 (80.6), 42.2 (42.9), 31.9 (32.5), 28.4; ^{11}B NMR (192 MHz, CDCl_3) δ : 31.16; IR (film) ν_{max} : 2978, 1708, 1608, 1368, 1318, 1163, 1079, 766 cm^{-1} ; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{BNO}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 316.1715, found 316.1714.

叔丁氧羰基(3aS,6aS)-2-(间甲基苯基)-4*H*-[1,3,2]二氧杂硼烷[4,5-*b*]吡咯-4-羧酸叔丁酯(**3l**): 白色固体, 113 mg, 产率 76%. m.p. 75~77 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +144.8$ (c 1.00, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.79~7.52 (m, 2H), 7.33~7.26 (m, 2H), 6.35~6.10 (m, 1H), 5.10~5.00 (m, 1H), 3.79~3.64 (m, 1H), 3.38~3.27 (m, 1H), 2.36 (s, 3H), 2.19~2.02 (m, 2H), 1.57~1.44 (m, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 153.6, 137.2, 135.6, 132.5, 132.1, 127.8, 89.8, 81.6, 80.7 (80.6), 42.2 (42.9), 31.9 (32.5), 28.4, 21.3; ^{11}B NMR (192 MHz, CDCl_3) δ : 31.41; IR (film) ν_{max} : 2977, 1708, 1607, 1365, 1318, 1162, 1105, 772 cm^{-1} ; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BNO}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 304.1715, found 304.1719.

叔丁氧羰基(3aS,6aS)-2-(邻甲基苯基)-4*H*-[1,3,2]二氧杂硼烷[4,5-*b*]吡咯-4-羧酸叔丁酯(**3m**): 白色固体, 112 mg, 产率 75%. m.p. 63~65 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +157.0$ (c 1.00, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.90~7.72 (m, 1H), 7.38~7.31 (m, 1H), 7.21~7.14 (m, 2H), 6.35~6.04 (m, 1H), 5.05 (t, $J=13.6$ Hz, 1H), 3.76~3.64 (m, 1H), 3.34 (td, $J=11.2, 6.0$ Hz, 1H), 2.53 (s, 3H), 2.20~2.03 (m, 2H), 1.56~1.48 (m, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 153.5, 145.3, 136.3, 131.4, 130.0, 124.8, 89.5, 81.3, 80.6 (80.4), 42.2 (42.8), 31.8 (32.6), 28.4, 22.2; ^{11}B NMR (192 MHz, CDCl_3) δ : 31.65; IR (film) ν_{max} : 2977, 1708, 1601, 1362, 1316, 1163, 1067, 730 cm^{-1} ; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BNO}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 304.1715, found 304.1713.

叔丁氧羰基(3aS,6aS)-2-(2,4,6-三甲基苯基)-4*H*-[1,3,2]二氧杂硼烷[4,5-*b*]吡咯-4-羧酸叔丁酯(**3n**): 白色固体, 98 mg, 产率 60%. m.p. 101~103 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +153.0$ (c 1.00, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.84~6.76 (m, 2H), 6.30~6.08 (m, 1H), 5.10~5.02 (m, 1H), 3.82~3.68 (m, 1H), 3.38 (td, $J=11.2, 6.0$ Hz, 1H), 2.36 (s, 6H), 2.25 (s, 3H), 2.20~2.02 (m, 2H), 1.51~1.47 (m, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 153.5, 142.9,

139.7, 127.7, 89.3, 81.1, 80.6 (80.0), 42.3 (42.8), 31.8 (32.5), 28.3, 22.4, 21.2; ^{11}B NMR (192 MHz, CDCl_3) δ : 32.45; IR (film) ν_{max} : 2977, 1710, 1611, 1392, 1311, 1159, 1060, 777 cm^{-1} ; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{BNO}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 332.2028, found 332.2026.

叔丁氧羰基(3aS,6aS)-2-(2,5-二甲基苯基)-4*H*-[1,3,2]二氧杂硼烷[4,5-*b*]吡咯-4-羧酸叔丁酯(**3o**): 白色固体, 118 mg, 产率 76%. m.p. 85~87 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +159.2$ (c 1.00, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.70~7.54 (m, 1H), 7.19~7.13 (m, 1H), 7.10~7.03 (m, 1H), 6.34~6.03 (m, 1H), 5.05 (t, $J=3.6$ Hz, 1H), 3.75~3.64 (m, 1H), 3.33 (td, $J=7.6$ Hz, 4.0, 1H), 2.48 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.18~2.03 (m, 2H), 1.55~1.48 (m, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 153.6, 142.1, 136.8 (137.1), 134.0, 132.2, 130.0, 89.6, 81.2, 80.6 (80.3), 42.2 (42.8), 31.8 (32.6), 28.4, 21.6, 20.8; ^{11}B NMR (192 MHz, CDCl_3) δ : 31.42; IR (film) ν_{max} : 2977, 1710, 1394, 1317, 1247, 1163, 1066, 778 cm^{-1} ; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{BNO}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 318.1871, found 318.1875.

叔丁氧羰基(3aS,6aS)-2-(2,3-二甲基苯基)-4*H*-[1,3,2]二氧杂硼烷[4,5-*b*]吡咯-4-羧酸叔丁酯(**3p**): 白色固体, 118 mg, 产率 76%. m.p. 81~83 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +165.4$ (c 1.00, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.72~7.58 (m, 1H), 7.26~7.22 (m, 1H), 7.14~7.06 (m, 1H), 6.31~6.08 (m, 1H), 5.06 (t, $J=5.6$ Hz, 1H), 3.77~3.65 (m, 1H), 3.34 (td, $J=11.2, 6.0$ Hz, 1H), 2.46 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 2.19~2.02 (m, 2H), 1.55~1.45 (m, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 153.5, 143.6, 136.7, 134.0, 132.9, 124.9, 89.5, 81.3, 80.6 (80.3), 42.2 (42.8), 31.8 (32.6), 28.4, 20.5, 18.3; ^{11}B NMR (192 MHz, CDCl_3) δ : 31.88; IR (film) ν_{max} : 2977, 1710, 1395, 1317, 1249, 1164, 1033, 728 cm^{-1} ; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{BNO}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 318.1871, found 318.1873.

叔丁氧羰基(3aS,6aS)-2-(3,5-二甲基苯基)-4*H*-[1,3,2]二氧杂硼烷[4,5-*b*]吡咯-4-羧酸叔丁酯(**3q**): 白色固体, 132 mg, 产率 85%. m.p. 86~88 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +154.5$ (c 1.00, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.55~7.35 (m, 2H), 7.15~7.08 (m, 1H), 6.31~6.08 (m, 1H), 5.08~5.02 (m, 1H), 3.79~3.63 (m, 1H), 3.36~3.26 (m, 1H), 2.32 (s, 6H), 2.18~2.02 (m, 2H), 1.57~1.46 (m, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 153.4, 137.2, 133.4, 132.7, 89.8, 81.5, 80.7 (80.5), 42.2 (42.9), 31.9 (32.5), 28.4, 21.2; ^{11}B NMR (192 MHz, CDCl_3) δ : 31.37; IR (film) ν_{max} : 2977, 1708, 1367, 1239, 1161, 1118, 1001, 710 cm^{-1} ; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{BNO}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$

318.1871, found 318.1878.

叔丁氧羰基(3aS,6aS)-2-(4-甲氧基-3-甲基苯基)-4H-[1,3,2]二氧杂硼烷[4,5-*b*]吡咯-4-羧酸叔丁酯(**3r**): 白色固体, 124 mg, 产率 76%. m.p. 93~95 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 154.0$ (*c* 1.00, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.71~7.51 (m, 2H), 6.83 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 6.28~6.06 (m, 1H), 5.06~4.99 (m, 1H), 3.85 (s, 3H), 3.77~3.63 (m, 1H), 3.37~3.27 (m, 1H), 2.21 (s, 3H), 2.18~2.02 (m, 2H), 1.57~1.47 (m, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 160.8, 153.6, 137.4, 134.7, 126.0, 109.3, 89.7, 81.5, 80.6 (80.4), 55.2, 42.2 (42.9), 32.0 (32.6), 28.4, 16.0; ¹¹B NMR (192 MHz, CDCl₃) δ : 33.36; IR (film) ν_{max} : 2964, 1707, 1607, 1363, 1252, 1162, 1139, 775 cm⁻¹; HRMS (ESI-TOF) calcd for C₁₇H₂₅BNO₅ [M+H]⁺ 334.1821, found 334.1820.

叔丁氧羰基(3aS,6aS)-2-环戊基-4H-[1,3,2]二氧杂硼烷[4,5-*b*]吡咯-4-羧酸叔丁酯(**3s**): 白色固体, 93 mg, 产率 61%. m.p. 61~63 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 141.3$ (*c* 1.00, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.17~5.86 (m, 1H), 4.93~4.80 (m, 1H), 3.76~3.59 (m, 1H), 3.31~3.20 (m, 1H), 2.08~1.91 (m, 2H), 1.91~1.67 (m, 2H), 1.62~1.59 (m, 2H), 1.56~1.42 (m, 13H), 1.29~1.20 (m, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 153.5, 89.3, 80.6 (90.0), 79.9, 42.0 (42.7), 31.9 (32.5), 28.6 (28.6), 28.4, 26.8; ¹¹B NMR (192 MHz, CDCl₃) δ : 35.46; IR (film) ν_{max} : 2977, 1707, 1605, 1367, 1249, 1162, 1099, 775 cm⁻¹; HRMS (ESI-TOF) calcd for C₁₄H₂₅BNO₄ [M+H]⁺ 282.1871, found 282.1867.

叔丁氧羰基(3aS,6aS)-2-(苯并[*d*][1,3]5-二氧戊环基)-4H-[1,3,2]二氧杂硼烷[4,5-*b*]吡咯-4-羧酸叔丁酯(**3t**): 白色固体, 157 mg, 产率 96%. m.p. 95~97 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 155.3$ (*c* 1.00, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.44~7.32 (m, 1H), 7.29~7.25 (m, 1H), 6.89~6.80 (m, 1H), 6.30~6.07 (m, 1H), 5.97 (s, 2H), 5.09~4.98 (m, 1H), 3.78~3.63 (m, 1H), 3.38~3.26 (m, 1H), 2.17~1.99 (m, 2H), 1.57~1.41 (m, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 153.5, 150.6, 147.3, 130.3, 114.1, 109.2, 108.4, 100.8, 89.8, 81.7, 80.7, 42.2 (42.9), 31.9 (32.5), 28.4; ¹¹B NMR (192 MHz, CDCl₃) δ : 30.98; IR (film) ν_{max} : 2978, 1705, 1618, 1438, 1365, 1240, 1159, 1039, 775 cm⁻¹; HRMS (ESI-TOF) calcd for C₁₆H₂₁BNO₆ [M+H]⁺ 334.1457, found 334.1460.

叔丁氧羰基(3aS,6aS)-2-(2-萘基)-4H-[1,3,2]二氧杂硼烷[4,5-*b*]吡咯-4-羧酸叔丁酯(**3u**): 白色固体, 126 mg, 产率 81%. m.p. 103~105 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 169.2$ (*c* 1.00,

CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.48~8.32 (m, 1H), 7.91~7.81 (m, 4H), 7.55~7.46 (m, 2H), 6.42~6.11 (m, 1H), 5.11 (t, *J*=5.2 Hz, 1H), 3.82~3.66 (m, 1H), 3.42~3.32 (m, 1H), 2.23~2.05 (m, 2H), 1.59~1.47 (m, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 153.5, 136.8 (137.0), 135.2, 132.8, 130.4, 128.7, 127.8, 127.2 (127.1), 125.9, 90.0, 81.8, 80.8, 42.3 (42.9), 31.9 (32.6), 28.4; ¹¹B NMR (192 MHz, CDCl₃) δ : 31.41; IR (film) ν_{max} : 2977, 1706, 1598, 1386, 1316, 1162, 1073, 749 cm⁻¹; HRMS (ESI-TOF) calcd for C₁₉H₂₃BNO₄ [M+H]⁺ 340.1715, found 340.1714.

叔丁氧羰基(3aS,6aS)-2-(9-菲基)-4H-[1,3,2]二氧杂硼烷[4,5-*b*]吡咯-4-羧酸叔丁酯(**3v**): 白色固体, 187 mg, 产率 98%. m.p. 127~129 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 155.3$ (*c* 1.00, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.84~8.75 (m, 1H), 8.73~8.65 (m, 2H), 8.55~8.37 (m, 1H), 7.96~7.90 (m, 1H), 7.73~7.57 (m, 4H), 6.51~6.15 (m, 1H), 5.19 (t, *J*=6.0 Hz, 1H), 3.85~3.70 (m, 1H), 3.43 (td, *J*=11.2 Hz, 6.0, 1H), 2.31~2.09 (m, 2H), 1.62~1.51 (m, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 153.6, 139.1, 134.2, 132.1, 130.9, 130.0, 129.5, 128.9, 128.1, 126.8, 126.6, 126.3, 122.7, 122.5, 89.8, 81.6 (80.8), 42.3 (42.9), 31.9 (32.7), 28.5; ¹¹B NMR (192 MHz, CDCl₃) δ : 31.78; IR (film) ν_{max} : 2977, 1706, 1448, 1392, 1318, 1265, 1158, 1002, 752 cm⁻¹; HRMS (ESI-TOF) calcd for C₂₃H₂₅BNO₄ [M+H]⁺ 390.1871, found 390.1875.

叔丁氧羰基(3aS,6aS)-2-(9-蒽基)-4H-[1,3,2]二氧杂硼烷[4,5-*b*]吡咯-4-羧酸叔丁酯(**3w**): 白色固体, 184 mg, 产率 96%. m.p. 206~208 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 180.7$ (*c* 1.00, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.55~8.46 (m, 1H), 8.47~8.30 (m, 2H), 8.06~7.92 (m, 2H), 7.54~7.37 (m, 4H), 6.61~6.32 (m, 1H), 5.40~5.29 (m, 1H), 3.98~3.81 (m, 1H), 3.66~3.57 (td, *J*=12.0, 4.0 Hz, 1H), 2.40~2.16 (m, 2H), 1.57~1.49 (m, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 153.5, 136.1, 131.2, 130.2, 128.9, 128.4, 126.0, 125.0, 89.9, 81.8, 81.0, 42.5 (43.1), 31.9 (32.7), 28.4; ¹¹B NMR (192 MHz, CDCl₃) δ : 31.07; IR (film) ν_{max} : 2966, 1701, 1397, 1240, 1161, 1109, 993, 737 cm⁻¹; HRMS (ESI-TOF) calcd for C₂₃H₂₅BNO₄ [M+H]⁺ 390.1871, found 390.1878.

联苯(**5**): 白色固体, 52 mg, 产率 97%. m.p. 69~71 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.38~7.32 (m, 2H), 7.51~7.39 (m, 4H), 7.65~7.56 (m, 4H).

辅助材料(Supporting Information) 化合物**3a**~**3w**的

^1H NMR, ^{13}C NMR 和 ^{11}B NMR 图谱及化合物 **3a**, **3h** 的晶体衍射实验数据. 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
(b) Matteson, D. S. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10009.
(c) Ranjani, G.; Nagarajan, R. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3974.
(d) Wang, A. E.; Huang, P. Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 3738 (in Chinese).
(王爱娥, 黄培强, 有机化学, **2021**, *41*, 3738.)
(e) Mei, S. J.; Chen, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 2914 (in Chinese).
(吉梅山, 朱晨, 有机化学, **2021**, *41*, 2914.)
(f) Lu, H. X.; Li, B. J. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 3167 (in Chinese).
(陆候祥, 李必杰, 有机化学, **2022**, *42*, 3167.)
- [2] (a) Paramore, A.; Frantz, S. *Nat. Rev. Drug Discovery* **2003**, *2*, 611.
(b) Sánchez-Serrano, I. *Nat. Rev. Drug Discovery* **2006**, *5*, 107.
(c) Sood, R.; Carloss, H.; Kerr, R.; Lopez, J.; Lee, M.; Druck, M.; Walters, I. B.; Noga, S. J. *Am. J. Hematol.* **2007**, *84*, 657.
(d) Mateos, M. V.; Oriol, A.; López, J. M.; Gutiérrez, N.; Teruel, A. I.; Paz, R.; Laraña, J. G.; Bengoechea, E.; Martín, A.; Mediavilla, J. D.; Palomera, L.; Arriba, F.; González, Y.; Hernández, J. M.; Sureda, A.; Bello, J. L.; Bargay, J.; Peñalver, F. J.; Ribera, J. M.; Mateos, M. L. M.; Sanz, R. G.; Cibeira, M. T.; Ramos, M. L. M.; Vidriales, M. B.; Paiva, B.; Montalbán, M. A.; Lahuerta, J. J.; Bladé, J.; Miguel, J. F. S. *Lancet. Oncol.* **2010**, *11*, 934.
(e) Robak, P.; Robak, T. *Drugs R&D* **2019**, *19*, 73.
- [3] (a) Shirley, M. *Drugs* **2016**, *76*, 405.
(b) Skorepova, E.; Čerňá, I.; Vlasáková, R.; Zvoníček, V.; Tkadlecová, M.; Dušek, M. *J. Mol. Struct.* **2017**, *1148*, 22.
(c) Salvini, M.; Troia, R.; Giudice, D.; Pautasso, C.; Boccadoro, M.; Larocca, A. *Expert. Opin. Drug Metab. Toxicol.* **2018**, *14*, 91.
- [4] (a) Feng, Z.; Hellberg, M. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5813.
(b) Loewer, Y.; Weiss, C.; Biju, A. T.; Fröhlich, R.; Glorius, F. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2324.
(c) Demetriades, M.; Leung, I. K. H.; Chowdhury, R.; Chan, M. C.; McDonough, M. A.; Yeoh, K. K.; Tian, Y. M.; Claridge, T. D. W.; Ratcliffe, P. J.; Woon, E. C. Y.; Schofield, C. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 6672.
(d) McClary, C. A.; Taylor, M. S. *Carbohydr. Res.* **2013**, *381*, 112.
(e) Zhang, T.; Chen, X.; Xiao, C.; Zhuang, X.; Chen, X. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 6209.
(f) Gupta, A. K.; Yin, X.; Mukherjee, M.; Desai, A. A.; Mohamadlou, A.; Jurewicz, K.; Wulff, W. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 3361.
(g) Chao, S.; Lv, X.; Ma, N.; Shen, Z.; Zhang, F.; Pei, Y.; Pei, Z. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 8861.
(h) Wang, L. J.; Sheng, X. L.; Wang, J.; Zhang, Y. H. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 567 (in Chinese).
(王李娟, 盛显良, 王杰, 张玉辉, 有机化学, **2021**, *41*, 567.)
- [5] Robinson, L. L.; Self, J. L.; Fusi, A. D.; Bates, M. W.; Read De Alaniz, J.; Hawker, C. J.; Bates, C. M.; Sample, C. S. *ACS Macro. Lett.* **2021**, *10*, 857.
- [6] Lorand, J. P.; Edwards, J. O. *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 769.
- [7] Sugihara, J. M.; Bowman, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2443.
- [8] (a) Ferrier, R. J. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1978**, *35*, 31.
(b) Duggan, P. J.; Tyndalla, E. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 1325.
(c) Roy, C. D.; Brown, H. C. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 784.
(d) Meiland, M.; Heinze, T.; Guenther, W.; Liebert, T. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 469.
(e) Spencer, J.; Baltus, C. B.; Patel, H.; Press, N. J.; Callear, S. K.; Male, L.; Coles, S. J. *ACS Comb. Sci.* **2011**, *13*, 24.
(f) Nishino, T.; Ohya, Y.; Murai, R.; Shirahata, T.; Yamamoto, D.; Makino, K.; Kaji, E. *Heterocycles* **2012**, *84*, 1123.
(g) Kaji, E.; Yamamoto, D.; Shirai, Y.; Ishige, K.; Arai, Y.; Shirahata, T.; Makino, K.; Nishino, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 3536.
(h) Nakagawa, A.; Tanaka, M.; Hanamura, S.; Takahashi, D.; Toshima, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 10935.
(i) Kombala, C. J.; Ekanayake, D. I.; Gross, D. E. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 3782.
(j) Shimada, N.; Urata, S.; Fukuhara, K.; Tsuneda, T.; Makino, K. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6064.
(k) Kilic, A.; Savci, A.; Alan, Y.; Beyazsakal, L. *J. Organomet. Chem.* **2020**, *917*, 121268.
- [9] (a) Liu, R. C.; Huang, W.; Ma, J. Y.; Wei, B. G.; Lin, G. Q. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4046.
(b) Feng, T.; Si, C. M.; Liu, R. C.; Fan, X.; Wei, B. G. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 1291 (in Chinese).
(冯涛, 司长梅, 刘如成, 范翔, 魏邦国, 有机化学, **2013**, *33*, 1291.)
(c) Wang, X. M.; Liu, Y. W.; Wang, Q. E.; Zhou, Z.; Si, C. M.; Wei, B. G. *Tetrahedron Lett.* **2019**, *75*, 260.
(d) Chen, Z. D.; Chen, Z.; Wang, Q. E.; Si, C. M.; Wei, B. G. *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 152051.
(e) Zhang, Y. X.; Chen, L. Y.; Sun, J. T.; Si, C. M.; Wei, B. G. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 12603.
(f) Han, X. L.; Nie, X. D.; Feng, Y. M.; Wei, B. G.; Si, C. M.; Lin, G. Q. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 3526.
(g) Sun, J. T.; Chen, L. Y.; Wei, B. G. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 4320 (in Chinese).
(孙建婷, 陈玲艳, 魏邦国, 有机化学, **2021**, *41*, 4320.)
(h) Xu, W. K.; Guo, J. M.; Liu, C. H.; Sun, J. T.; Lv, M.; Wei, B. G. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 5086.
- [10] (a) Ciaravinol, E.; Coronadol, D.; Lanphear, C.; Hoberman, A.; Chanda, S. *Int. J. Toxicol.* **2016**, *35*, 530.
(b) Spergel, J. M.; Blais, M. S.; Lio, P.; Kessel, A.; Cantrell, W. C.; Takiya, L.; Werth, J. L.; O'Connell, M. A.; Zang, C.; Cork, M. J. *Allergy Asthma Proc.* **2021**, *42*, 425.
(c) Gupta, A. K.; Venkataraman, M.; Neil, H.; Shear, N. H.; Piguet, V. *J. Dermatol. Treat.* **2022**, *33*, 1213.
(d) Das, B. C.; Shareef, M. A.; Das, S.; Nandwana, N. K.; Das, Y.; Saito, M.; Weiss, L. M. *Bioorg. Med. Chem.* **2022**, *63*, 116748.
- [11] (a) Dimitrijević, E.; Taylor, M. S. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 945.
- [12] (b) Hall, D. G. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3475.
- [12] Han, P.; Si, C. M.; Mao, Z. Y.; Li, H. T.; Wei, B. G.; Du, Z. T. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 862.
- [13] (a) Liu, Y. W.; Ma, R. J.; Yan, J. H.; Zhou, Z.; Wei, B. G. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 771.
(b) Feng, Y. M.; Nie, X. D.; Sun, J. T.; Xu, W. K.; Wei, B. G. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 7883.
- [14] (a) Han, P.; Mao, Z. Y.; Si, C. M.; Zhou, Z.; Wei, B. G.; Lin, G. Q. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 914.
(b) Wang, X. M.; Liu, Y. W.; Ma, R. J.; Si, C. M.; Wei, B. G. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 11261.
(c) Han, X. L.; Nie, X. D.; Chen, Z. D.; Si, C. M.; Wei, B. G.; Lin, G. Q. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 13567.
(d) Chen, Z. D.; Xu, W. K.; Guo, J. M.; Chen, L.; Wei, B. G.; Si, C. M.; Lin, G. Q. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 11442.

- (e) Sun, J. T.; Li, X.; Yang, T. Y.; Lv, M.; Chen, L. Y.; Wei, B. G. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 6571.
- (f) Liu, C. H.; Guo, J. M.; Li, X.; Sun, J. T.; Wei, B. G.; Si, C. M. *Chem. Commun.* **2022**, 58, 10841.
- [15] Wang, Q.; Tang, X. Y.; Shi, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 10811.
- [16] (a) Miyaoura, N.; Yanagi, T.; Suzuki, A. *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513.
- (b) Zhao, X. X.; Chang, H. H.; Li, X.; Wei, W. L. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 1650 (in Chinese).
- (赵晓霞, 常宏宏, 李兴, 魏文珑, 有机化学, **2015**, *35*, 1650.)
- (c) Chatterjee, A.; Ward, T. R. *Catal. Lett.* **2016**, *146*, 820.
- (d) Lou, T. S. B.; Michael C.; Willis, M. C. *Tetrahedron* **2020**, *76*, 130782.
- (e) Kassel, V. M.; Hanneman, C. M.; Delaney, C. P.; Denmark, S. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13845.

(Zhao, C.)