

# 醋酸铜介导的苯并咪唑导向 C-H 氰基化

黑龙江大学 张天由，乔婧仪

1. 黑龙江大学化学化工与材料学院，黑龙江省 哈尔滨市 150080;
2. 黑龙江省高校高效转化的化工过程与技术重点实验室，黑龙江省 哈尔滨市 150080

(New Journal of Chemistry 2019.05.21)

初文毅教授

**中文摘要：**以苯并咪唑为导向基团，以 2-(4-甲基哌嗪-1-基)乙腈为氰基源，开发了醋酸铜介导的芳烃氰基化的新方案。通过该方法可以方便地以良好的产率获得一系列芳香族氰基衍生物。该反应体系是首次以 2-(4-甲基哌嗪-1-基)乙腈为氰基化来源，苯并咪唑为导向基团对芳基/杂芳基的 C(sp<sup>2</sup>)-H 氰基化反应合成了 20 种 2-(1H-苯并[d]咪唑-2-基)芳基腈类化合物，其中有 19 种为新化合物。另外，通过所获得的氰化物产物 2-(1H-苯并[d]咪唑-2-基)苯甲腈（产物 3）为原料高产率的合成了荧光材料 11H-苯并[4,5]咪唑[2,1-a]异吲哚-11-酮（产物 5a）。

**英文摘要：**A new protocol for Cu(OAc)<sub>2</sub>-mediated cyanation of the arenes using benzimidazole as directing group with 2-(4-methylpiperazin-1-yl)acetonitrile as the cyano source was developed. A series of cyano derivatives were facilely and conveniently obtained in moderate to good yields by using this method. The C-H activation catalytic system was originally applied to the C(sp<sup>2</sup>)-H cyanation of the aryl/heteroaryl to synthesize 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)aryl nitriles. There were 19 new compounds in the synthesized 20 cyanide products. In this reaction, 2-(4-methylpiperazin-1-yl)acetonitrile as cyano source was originally employed to the C(sp<sup>2</sup>)-H cyanation of the arenes. In addition, a fluorescent material 5a was obtained by derivative reactions of the obtained cyanide product 3.

**关键词：** 氰基化；C-H 活化；苯并咪唑；醋酸铜；2-(4-甲基哌嗪-1-基)乙腈

作者简介：初文毅（1968-），男，黑龙江哈尔滨人，教授，硕士生导师，主要从事有机化学合成。

2-芳基-1H-苯并[d]咪唑作为重要的结构单元广泛存在于荧光材料、颜料和医药中。<sup>[1]</sup>将氰基引入2-芳基-1H-苯并[d]咪唑的芳基中形成2-(1H-苯并[d]咪唑-2-基)芳基腈也可以显著改变它们的性质(图1),<sup>[2]</sup>此外,氰基可以通过官能团转化而获得其他重要的有机化合物。<sup>[3]</sup>对于2-芳基-1H-苯并[d]咪唑,氰基的引入和转化在一些荧光材料、颜料和药物的合成中得到应用。

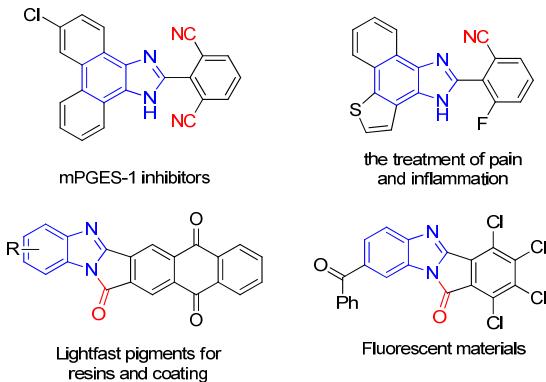


图 1. 代表性的2-(1H-苯并[d]咪唑-2-基)芳基腈及其衍生物

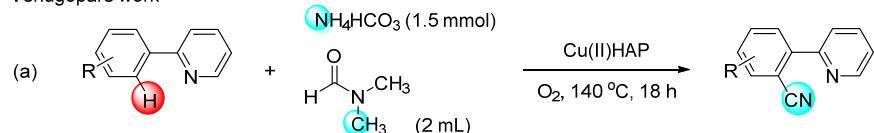
通常,2-(1H-苯并[d]咪唑-2-基)芳基腈的合成是通过1,2-二氨基苯与2-甲酰基苄腈或2-氰基苯甲酸的缩合反应获得。这些转化具有一些限制,例如由于使用昂贵且难以获得的试剂,苛刻反应条件等。因此,寻找一种避免上述问题的新方法是非常重要的。在过去的几年中,通过导向基团辅助的过渡金属催化的C-H氰基化反应已被用于构建C-CN键。<sup>[5]</sup>大多数C-H官能化方法需要使用昂贵的过渡金属化合物,例如钌<sup>[6]</sup>铑<sup>[7]</sup>或钯<sup>[8]</sup>作为催化剂。作为廉价的过渡金属铜化合物被证明是催化氰化反应的可行催化剂<sup>[9]</sup>,并且最近报道了通过C-H键的官能化的铜催化的氰化反应。例如,在2016年,Venugopal<sup>[10]</sup>报道了Cu(II)/HAP催化的2-苯基吡啶的氰化(图2(a))。最近,Liang<sup>[11]</sup>报道了醋酸铜催化的芳基硼酸氰化与DMEDA/DMF/H<sub>2</sub>O体系,CsCN作为氰基源(图2(b))。这些铜催化剂具有较高的催化活性,在C-H氰化反应中具有良好的应用前景。

C-H官能化方法通常采用导向策略将官能团引入所需位置。其中,含氮杂环如咪唑、吡啶和嘧啶等<sup>[12]</sup>被证明是C-H活化方法中最有效的引导基团(DGs)。对于2-芳基-1H-苯并[d]咪唑的C-H氰化,苯并咪唑基团也可用作导向基团以合成2-(1H-苯并[d]-咪唑-2-基)芳基腈。同时氰基源氰化反应至关重要,早期研究人员常用的无机金属氰化物包括NaCN<sup>[13]</sup>、CuCN<sup>[14]</sup>、Zn(CN)<sub>2</sub><sup>[15]</sup>和K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>[16]</sup>等,还开发了不含“CN”的氰基源,如碘化物和DMF<sup>[17]</sup>、甲基和NH<sub>4</sub>F<sup>[18]</sup>、NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>和DMSO<sup>[19]</sup>。近年来,更环保的有机氰化试剂得到了广泛研究,如N-氰基-N-苯基-对甲苯磺酰胺(NCTS)<sup>[20]</sup>、偶氮二异丁腈(AIBN)<sup>[21]</sup>、TMSCN<sup>[22]</sup>、t-BuONO<sup>[23]</sup>、二甲基丙二腈<sup>[24]</sup>和BnCN<sup>[25]</sup>等。虽然已经开发了各种有机氰化试剂,但这些反应在合成化学中仍处于起步阶段。众所周知,大多数氰化剂毒性很高,反应条件也很苛刻,因此,开发用于合成芳基腈的新的和更实用的方法,特别是通过使用无毒且易于获得的氰基源的芳烃的C-H氰化,是非常需要的。在2018年,L.Wang<sup>[26]</sup>报道了使用氨基乙腈作为氰化剂,由2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪(TCT)活化的苯酚衍生物的镍催化氰基化(图2(c))。无金属氰化剂是本方法的主要特征。2017年,我们的小组报告了Cu(TFA)<sub>2</sub>催化的C-H氰化策略,用于萘与氰化苯甲酰胺作为氰化物来源和使用双齿螯合辅助(图2(d))。

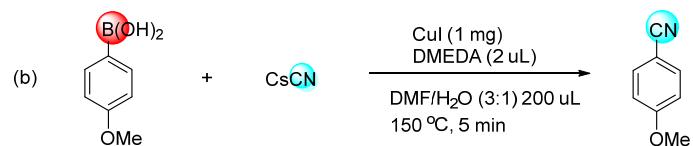
最近,我们的研究小组报告了钯化合物催化萘的C-H氰化反应<sup>[28]</sup>,在此基础上,我们设想使用廉价的铜作为催化剂,实现2-芳基-1H-苯并[d]咪唑的直接C-H键氰基化。我们根

据底物的反应活性，催化效率，导向基团等因素考虑了这一策略。我们开发了  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  介导的苯并咪唑导向的氰基化策略，用 2- (4-甲基哌嗪-1-基) 乙腈为氰基化试剂合成 2- (1H-苯并[d]咪唑-2-基) 芳基腈类化合物（图 2(e)）。从原料利用和氰化试剂的无毒性的观点来看，2- (4-甲基哌嗪-1-基) 乙腈是理想的氰化试剂。值得注意的是，该 C-H 活化方法首次用于苯并咪唑导向的芳烃的 C ( $\text{sp}^2$ ) -H 氰基化反应。

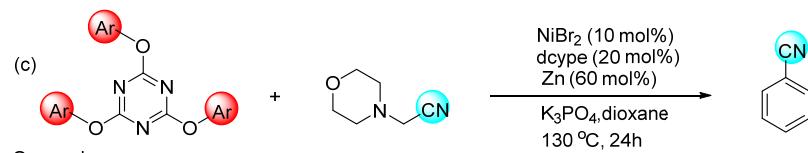
Venugopal's work



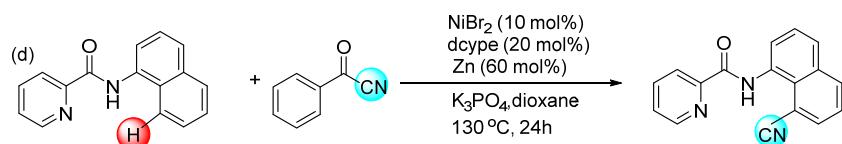
Liang's work



Wang's work



Our work



Our design of direct cyanation

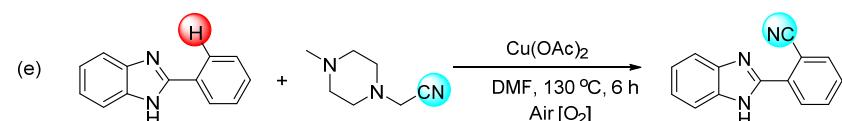
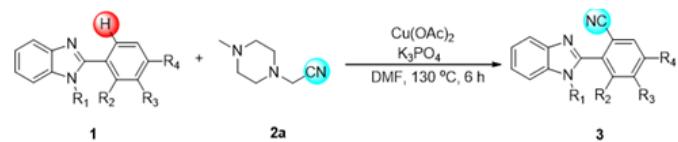


图 2. C-H 键氰化反应策略

## 实验部分

向装有 6mL DMF 的带有回流冷凝管的反应瓶中加入反应底物 1 (0.4mmol)，氰基化试剂 2a (2- (4-甲基哌嗪-1-基) 乙腈) (0.6mmol)，碱  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (0.8mmol) 和催化剂  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  (0.48mmol)，在空气中 130°C 下反应 6 小时。反应结束后向反应液中加入 40mL 水，乙酸乙酯萃取三次，合并有机相，使用无水硫酸钠干燥有机相，过滤，透脱除溶剂得固体，使用 1:3 乙酸乙酯和石油醚洗脱，柱层析分离，得到浅黄色固体 2- (1H-苯并[d]咪唑-2-基) 芳基腈类化合物 20 种。其反应式如下：

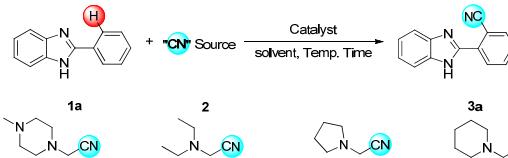


## 结果与讨论

### 一、催化反应条件筛选

首先，以2-苯基苯并[d]咪唑（**1a**）为反应底物，Cu(OAc)<sub>2</sub>为催化剂，2-(4-甲基哌嗪-1-基)乙腈（**2a**）为氰基化试剂在二甲基乙酰胺（DMAc）中130℃下搅拌6小时。高兴的是，相应产物**3a**以73%的产率被获得（表1，条目1）。根据这个结果，我们进行了反应条件的优化，结果见表1。

表 1. 优化反应条件<sup>a</sup>



Entry	“CN” source	mediated	Solvent	Base	T (°C)	Yield (%) <sup>b</sup>
1	2a	Cu(OAc) <sub>2</sub>	DMAc	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	130	73
2	2b	Cu(OAc) <sub>2</sub>	DMAc	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	130	25
3	2c	Cu(OAc) <sub>2</sub>	DMAc	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	130	36
4	2d	Cu(OAc) <sub>2</sub>	DMAc	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	130	42
5	2a	Cu(TFA) <sub>2</sub>	DMAc	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	130	46
6	2a	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	DMAc	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	130	0
7	2a	CuCl	DMAc	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	130	15
8	2a	CuI	DMAc	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	130	12
9	2a	--	DMAc	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	130	0
10	<b>2a</b>	<b>Cu(OAc)<sub>2</sub></b>	<b>DMF</b>	<b>K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	<b>130</b>	<b>82, 79<sup>c</sup>, 80<sup>d</sup></b>
11	2a	Cu(OAc) <sub>2</sub>	DCE	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	130	0
12	2a	Cu(OAc) <sub>2</sub>	DMSO	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	130	46
13	2a	Cu(OAc) <sub>2</sub>	THF	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	130	0
14	2a	Cu(OAc) <sub>2</sub>	Dioxane	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	130	0
15	2a	Cu(OAc) <sub>2</sub>	DMF	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	130	37
16	2a	Cu(OAc) <sub>2</sub>	DMF	KHCO <sub>3</sub>	130	5
17	2a	Cu(OAc) <sub>2</sub>	DMF	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	130	20
18	2a	Cu(OAc) <sub>2</sub>	DMF	--	130	0
19	2a	Cu(OAc) <sub>2</sub>	DMF	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	120	69
20	2a	Cu(OAc) <sub>2</sub>	DMF	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	140	81
21	2a	Cu(OAc) <sub>2</sub>	DMF	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	reflux	77
22	2a	Cu(OAc) <sub>2</sub>	DMF	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	130	75 <sup>e</sup> , 82 <sup>f</sup>

<sup>a</sup> 反应条件： **1a** (0.4mmol), **2a** (0.6mmol), 碱 (0.8mmol), 催化剂 (0.48mmol) 和溶剂 (6mL) 在空气中；<sup>b</sup> 相关产量；<sup>c</sup> 反应 5 小时；<sup>d</sup> 反应 7 小时；<sup>e</sup> 催化剂 (0.4mmol);<sup>f</sup> 催化剂 (0.56mmol)。

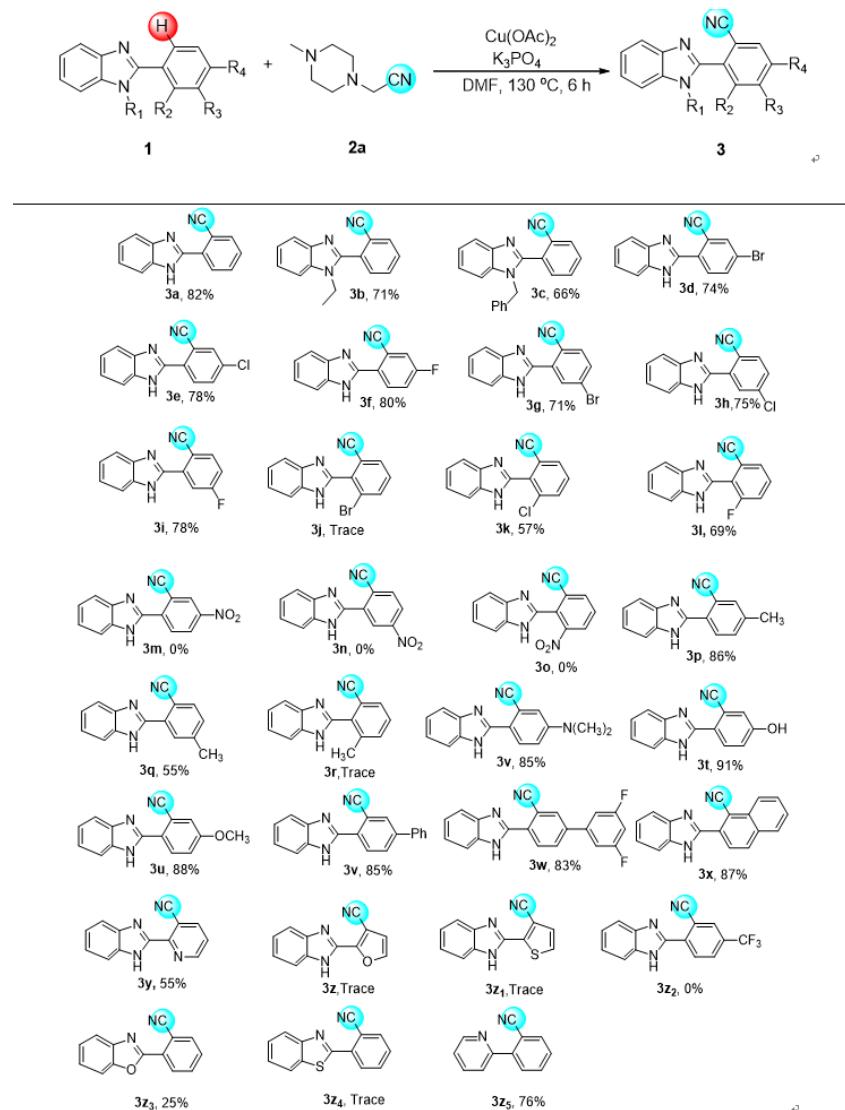
使用 2-(二乙基氨基)乙腈 (**2b**)，2-吡咯烷-1-基乙腈 (**2c**) 和 2-哌啶-1-基乙腈 (**2d**)，为氰基化试剂分别以 25%，36% 和 42% 得到了相应产物（表1，条目 2-4）。用 Cu(TFA)<sub>2</sub> 替代 Cu(OAc)<sub>2</sub> 作为催化剂，产率为 46%（表1，条目 5）。然而，当在类似的反应条件下，Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 未检测到预期的氰化产物 **3a**（表1，条目 6）。作为催化剂的铜 (I) 盐 (CuCl 和 CuI) 可提

供 15% 和 12% 的产率（表 1，条目 7-8），另外没有催化剂也未能促进这种转变（表 1，条目 9）。通过溶剂筛选，发现 N,N-二甲基甲酰胺（DMF）可以给出 82% 的产率，为最佳溶剂（表 1，条目 1 和 10-14）。使用 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KHCO<sub>3</sub> 和 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 替代 K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 作为碱也没有令人满意的结果（表 1，条目 1 和 15-17）。没有无机碱的加入，是得不到相应产物的（表 1，条目 18），因为碱对氰化试剂产生氰化物阴离子的影响至关重要。不同反应温度比较，发现 130℃ 的效果优于其他温度，产率为 82%（表 1，条目 10 和 19-21）。根据不同反应时间的比较，发现 6 小时是最佳反应时间，并且反应时间的延长没有增加产率（表 1，条目 10）。当催化剂醋酸铜的当量减少到 1.0 当量时，反应产率也随之降低；当增加到 1.4 当量时，反应产率也没有变化（表 1，条目 10 和 22）。因此，1.2 当量 Cu(OAc)<sub>2</sub> 是最佳的。因此，C-H 氧化反应的最佳条件是 Cu(OAc)<sub>2</sub> 作为催化剂，2-(4-甲基哌嗪-1-基)乙腈作为氰化剂，K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 作为碱在 DMF 中 130℃ 反应 6h。

## 二、催化反应底物拓展

通过优化的反应条件，我们反应底物范围拓展，实验结果见表 2。

表 2. 铜催化 C-H 氰基化的底物拓展



<sup>a</sup> 反应条件：1 (0.4mmol)，2a (0.6mmol)，K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0.8mmol) 和 Cu(OAc)<sub>2</sub> (0.48mmol) 的 DMF (6mL) 溶液，在空气中，130℃下反应 6 小时。

目标化合物 **3b** 和 **3c** 的收率为 71% 和 66%，低于 **3a**。可能的原因是 NH 位置上的取代基引起了底物空间构型的变化，底物与铜的环金属化反应在一定程度上被抑制。苯环上带有吸电子基团时，目标产物 **3d-3o** 的产率随着基团的吸电子能力的增加而降低，甚至 **3m-3o** 通过薄层色谱 (TLC) 未检测；含有给电子基团 (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -OH, -OCH<sub>3</sub>, -CH<sub>3</sub>, -Ph, -PhF<sub>2</sub>) 时，随着给电子能力的增加，产物 **3p-3w** 的产率增加。结果表明，电子密度的增加有利于反应。此外，发现 C<sub>4</sub> 取代基 (**3d-3f**, **3t** 和 **3p**) 的氰基化反应更有利于 C<sub>3</sub> 取代基 (**3g-3i**, **3u** 和 **3q**) 和 C<sub>2</sub> 取代基 (**3j-3l**, **3o** 和 **3r**)，这表明空间位阻对反应有很大影响。其中目标产物 (**3j-3l**) 的产率随着卤素离去能力的增加而降低，同时除了产物外，我们得到了脱卤产物 **3a**，随着卤素离去能力的增加，**3a** 的产率增加，表明在 C-H 氰化反应中存在亲核取代作为副反应。以萘和杂环代替苯环作为底物，在该反应条件下也得到目标产物，尽管 TLC 可以检测出 **3z** 和 **3z1** 的生成，但合成它们是不可行的。苯环上的强吸电子基团 (-CF<sub>3</sub>) 没有获得目标产物 **3z2**。改变导向基团，2-苯基苯并噁唑和 2-芳基吡啶得到相应的产物 **3z3** 和 **3z5**，产率分别为 25% 和 76%，然而 2-苯基苯并噁唑仅提供痕量的相应产物 **3z4**。其中使用该方法获得了除产物 **3a** 以外的共获得了 19 种新的氰基化产物。

### 三、催化反应的应用

为了提高反应实用性，我们将其应用于合成荧光材料 (**5a**)<sup>[30]</sup> (图 3)。首先，用 KOH (4N) 水解产物 **3a**，得到 73% 收率的 2-(1H-苯并[d]-咪唑-2-基) 苯甲酸 (**4a**)，然后在 Ac<sub>2</sub>O 中回流反应合成荧光材料 **5a**，产率为 68%。与以前的方法相比，该方法避免了昂贵的原材料，可以提供高产率的产品。

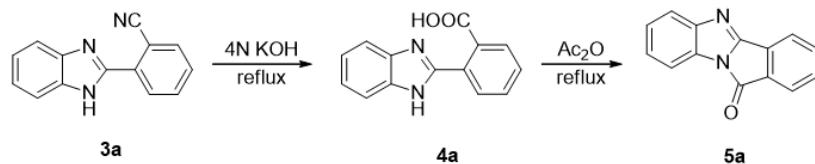


图 3. 该方法在荧光材料 **5a** 的合成中的应用

### 四、反应机理控制实验

为了研究目标产物形成的机理，我们进行了一些对照实验 (图 4)。当在反应过程中使用 CuCN 代替 Cu(OAc)<sub>2</sub> 和 **2a** 时，**3a** 的产率是微量的 (图 4, 方程-1)。该结果表示反应不是通过 CuCN 中间体进行。当 2.0 当量的 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物 (TEMPO) 用于反应时，该反应可以顺利进行 (图 4, 方程-2)，这表明反应不是自由基反应机制。另外，该过程在 N<sub>2</sub> 气氛下不能很好地进行，这表明该过程一定程度上依赖于空气中的 O<sub>2</sub> 的氧化作用 (图 4, 方程-3)。此外，取代基电子效应的影响比较 (方案 3, 方程-4)，发现等摩尔反应底物，分子间竞争反应以 13:80 的比例提供 **3d** 和 **3t**，这表明给电子基团是对该反应有利的。接下来，对于气氛效应实验 (图 4, 方程-5)，将反应时间缩短至 5 小时，在空气中得到 76% 的 **3a**，在氧气氛下得到 82% 的 **3a**。反应时间为 6 小时，在空气和氧气氛下均得到 82% 的 **3a**。因此，反应可在空气气氛下进行。

### 五、反应机理推测

在上述结果和文献<sup>[26,32]</sup>的基础上，我们提出了图 5 中所示的可能机理。首先通过 C-H 活化和底物 **1a** 与 Cu(OAc)<sub>2</sub> 的配位形成 Cu (II) 中间体 A，随后通过与 **2a** 释放的 CN<sup>-</sup> 的阴离子交换产生复合物 B。再与另一当量的 Cu(OAc)<sub>2</sub> 歧化时，中间体 B 然后被氧化成 Cu(III) 中间体 C。最后中间体 C 进行还原消除产生产物 **3a** 和 CuOAc，被空气中 O<sub>2</sub> 氧化以再生

$\text{Cu}(\text{OAc})_2$ , 形成整个催化循环。

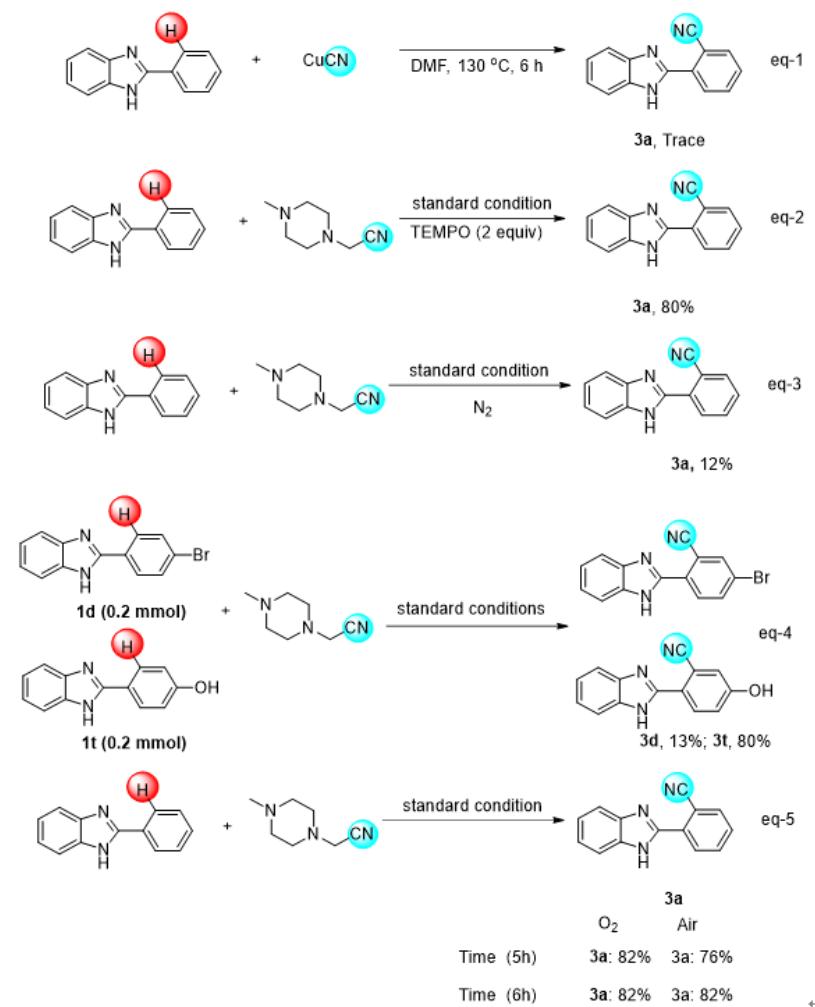


图 4. 反应机理研究

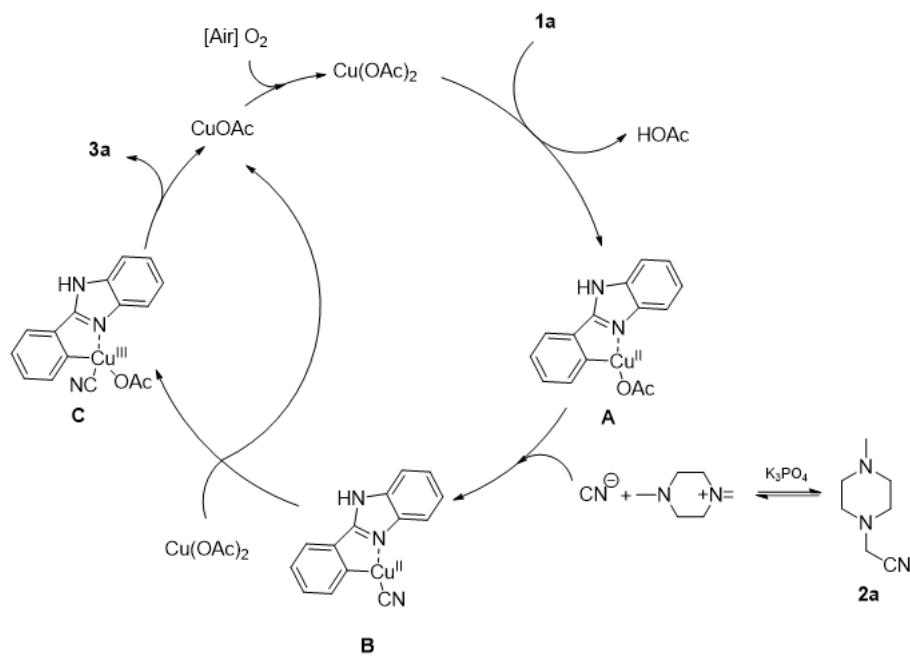


图 5. 形成 3a 的可能机制

## 结论

通过使用苯并咪唑导向官能团开发了一种简便的醋酸铜介导的直接芳烃 C (sp<sub>2</sub>) -H 氰基化反应方法。通过使用 2-芳基/杂芳基-1H-苯并[d]咪唑作为底物，以中等至良好的产率合成了共 20 种相应的芳基/杂芳基腈衍生物，其中 19 种是新化合物。值得注意的是，2-(4-甲基哌嗪-1-基)乙腈首次用作芳烃的 C (sp<sub>2</sub>) -H 的氰基化的氰基源。另外使用目标化合物 **3a** 作为原料，通过氰基的转化进一步合成主体荧光材料 **5a**。

## 致谢

感谢黑龙江省自然科学基金研究项目 (No. B2018012) 和国家大学生创新创业训练计划 (No. 201810212013) 的资金支持。

### 参考文献：

1. (a) T. Zhang, L. Z. Huang, J. Wu, D. Lu, B. L. Ma, Z. T. Du, *Heterocycles*, 2013, 87, 1545-1552; (b) B. H. Zhou, B. J. Li, W. Yi, X. Z. Bu, L. Ma, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2013, 23, 3759-3763.
2. (a) Y. C. C. Chen, *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, 2009, 40, 155-161;  
(b) T. T. Chang, M. F. Sun, Y. H. Wong, S. C. Yang, H. Y. Chen, F. J. Tsai, C. Y. C. Chen, *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, 2011, 42, 580-591; (c) A. Giroux, L. Boulet, C. Brideau, A. Chau, D. Claveau, B. Côté, D. Ethier, R. Frenette, M. Gagnon, J. Guay, S. Guiral, J. Mancini, E. Martins, F. Massé, N. Méthot, D. Riendeau, J. Rubin, D. G. Xu, H. P. Yu, Y. Ducharme, R. W. Friesen, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2009, 19, 5837-5841.
3. (a) P. P. P. V. M. Doble, *Med Chem Res.*, 2015, 24, 2213-2226;  
(b) B. Côté, L. Boulet, C. Brideau, D. Claveau, D. Ethier, R. Frenette, M. Gagnon, A. Giroux, J. Guay, S. Guiral, J. Mancini, E. Martins, F. Massé, N. Méthot, D. Riendeau, J. Rubin, D. Xu, H. Yu, Y. Ducharme, R. W. Friesen, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2007, 17, 6816-6820; (c) J. J. Lin, F. Y. Meng, X. H. Li, *Chinese J. Struct. Chem.*, 2015, 35, 41-48.
4. (a) D. Rambabu, P. R. K. Murthi, B. Dulla, M. R. Basaveswara, M. Pal, *Synth. Commun.*, 2013, 43, 3083-3092; (b) J. L. Pinder, R. E. Davis, J. D. Charrier, *Tetrahedron Lett.*, 2014, 55, 4853-4855; (c) C. Zhang, L. Zhang, N. Jiao, *Green Chem.*, 2012, 14, 3273-3276; (d) O. Ravi, A. Shaikh, A. Upare, K. K. Singarapu, S. R. Bathula, *J. Org. Chem.*, 2017, 82, 4422-4428.
5. (a) M. Chaitanya, P. Anbarasan, *J. Org. Chem.*, 2015, 80, 3695-3700; (b) N. K. Mishra, T. Jeong, S. Sharma, Y. Shin, S. Han, J. Park, J. S. Oh, J. H. Kwak, Y. H. Jung, I. S. Kim, *Adv. Synth. Catal.*, 2015, 357, 1293-1298; (c) W. Su, T.-J. Gong, B. Xiao, Y. Fu, *Chem. Commun.*, 2015, 51, 11848-11851; (d) M. Chaitanya, P. Anbarasan, *Org. Lett.*, 2015, 17, 3766-3769.
6. (a) S. Takemoto, E. Shibata, M. Nakajima, Y. Yumoto, M. Shimamoto, H. Matsuzaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 14836-14839; (b) J. Hubrich, T. Himmler, L. Rodefeld, L. Ackermann, *ACS Catal.*, 2015, 5, 4089-4093; (c) J. A. Leitch, H. P. Cook, Y. Bhonoah, C. G. Frost, *J. Org. Chem.*, 2016, 81, 10081-10087; (d) K. Raghuvanshi, D. Zell, K. Rauch, L. Ackermann, *ACS Catal.*, 2016, 6, 3172-3175; (e) J. A. Leitch, C. L. McMullin, M. F. Mahon, Y. Bhonoah, C. G. Frost, *ACS Catal.*, 2017, 7, 2616-2623.
7. (a) B. Gao, S. Liu, Y. Lan, H. Huang, *Organometallics*, 2016, 35, 1480-1487; (b) M. Chaitanya, P.

- Anbarasan, *Org. Lett.*, 2015, 17, 3766-3769; (c) J. Hu, G. B. Li, C. C. Yuan, Z. B. Huang, D. Q. Shi, Y. S. Zhao, *Org. Lett.*, 2016, 18, 5998-6001; (d) W. Miura, K. Hirano, M. Miura, *Org. Lett.*, 2016, 18, 3742-3745; (e) S. Han, J. Park, S. Kim, S. H. Lee, S. Sharma, N. K. Mishra, Y. H. Jung, I. S. Kim, *Org. Lett.*, 2016, 18, 4666-4669;
8. (a) K. J. Xiao, L. Chu, G. Chen, J. Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 7796-7800; (b) Q. L. Yang, Y. Q. Li, C. Ma, P. Fang, X. J. Zhang, T. S. Mei, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 3293-3298; (c) K. S. L. Chan, H. Y. Fu, J. Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 2042-2046; (d) Y. F. Dang, X. Deng, J. D. Guo, C. Y. Song, W. P. Hu, Z. X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 2712-2723; (e) K. J. Xiao, L. Chu, G. Chen, J. Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 7796-7800.
9. (a) R. B. Bedford, J. G. Bowen, C. Méndez-Gálvez, *J. Org. Chem.*, 2017, 82, 1719-1725; (b) T. Y. Zhang, J. B. Lin, Q. Z. Li, J. C. Kang, J. L. Pan, S. H. Hou, C. Chen, S. Y. Zhang, *Org. Lett.*, 2017, 19, 1764-1767; (c) Q. J. Yang, P. Y. Choy, W. C. Fu, B. Fan, F. Y. Kwong, *J. Org. Chem.*, 2015, 80, 11193-11199; (d) G. P. Qin, X. N. Chen, L. Yang, H. Huang, *ACS Catal.*, 2015, 5, 2882-2885; (e) P. B. De, S. Pradhan, T. Punniyamurthy, *J. Org. Chem.*, 2017, 82, 3183-3191; (f) Z. L. Li, K. K. Sun and C. Cai, *Org. Chem. Front.*, 2018, 5, 1848-1853. (g) K. J. Makaravage, X. Shao, A. F. Brooks, L. Yang, M. S. Sanford, P. J. Scott, *Org. Lett.*, 2018, 20, 1530-1533.
10. B. Venu, B. Vishali, G. Naresh, V. V. Kumar, M. Sudhakar, R. Kishore, J. Beltramini, M. Konarova, A. Venugopal, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, 6, 8055-8062.
11. L. Ma, M. S. Placzek, J. M. Hooker, N. Vasdev, S. H. Liang, *Chem. Commun.*, 2017, 53, 6597-6600.
12. (a) G. G. Pawar, A. Brahmanandan, M. Kapur, *Org. Lett.*, 2016, 18, 448-451; (b) Y. Y. Ping, Q. P. Ding, Y. Y. Peng, *ACS Catal.*, 2016, 6, 5989-6005.
13. (a) S. Singhal, S. L. Jain, B. Jain, *Chem. Commun.*, 2009, 17, 2371-2372; (b) H. Q. Do, O. Daugulis, *Org. Lett.*, 2010, 12, 2517-2519.
14. (a) G. Y. Zhang, L. I. Zhang, M. I. Hu, J. Cheng, *Adv. Synth. Catal.*, 2011, 353, 291-294; (b) S. F. Pan, F. F. Wu, R. C. Yu, W. Z. Chen, *J. Org. Chem.*, 2016, 81, 1558-1564.
15. (a) C. W. Liskey, X. B. Liao, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 11389-11391; (b) H. Yu, R. N. Richey, W. D. Miller, J. S. Xu, S. A. May, *J. Org. Chem.*, 2011, 76, 665-668.
16. Y. I. Ren, M. J. Yan, S. Zhao, J. J. Wang, J. Y. Ma, X. Z. Tian, W. P. Yin, *Adv. Synth. Catal.*, 2012, 354, 2301-2308.
17. J. Kim, H. Kim, S. Chang, *Org. Lett.*, 2012, 14, 3924-3927.
18. S. J. Guo, G. Wan, S. Sun, Y. Jiang, J. T. Yu, J. Cheng, *Chem. Commun.*, 2015, 51, 5085-5088.
19. X. Y. Ren, J. B. Chen, F. Chen, J. Cheng, *Chem. Commun.*, 2001, 47, 6725-6727.
20. (a) Y. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, 345-349; (b) N. K. Mishra, T. Jeong, S. Sharma, Y. Shin, S. Han, J. Park, J. S. Oh, J. H. Kwak, Y. H. Jung, I. S. Kim, *Adv. Synth. Catal.*, 2015, 357, 1293-1298; (c) W. Su, T. J. Gong, B. Xiao, Y. Fu, *Chem. Commun.*, 2015, 51, 11848-11851.
21. H. Xu, P. T. Liu, Y. H. Li, F. S. Han, *Org. Lett.*, 2013, 15, 3354-3357.
22. (a) D. B. Ushakov, K. Gilmore, D. Kopetzki, D. T. McQuade, P. H. Seeberger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, 557-561; (b) Y. Hamachi, M. Katano, Y. Ogiwara, N. Sakai, *Org. Lett.*, 2016, 18, 1634-1637.
23. U. Dutta, D. W. Lupton, D. Maiti, *Org. Lett.*, 2016, 18, 860-863.
24. C. A. Malapit, J. T. Reeves, C. A. Busacca, A. R. Howell, C. H. Senanayake, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, 326-330.
25. (a) J. S. Jin, Q. D. Wen, P. Lu, Y. G. Wang, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 9933-9935; (b) Q. D. Wen, J. S. Jin, B. B. Hu, P. Lu, Y. G. Wang, *RSC Adv.*, 2012, 2, 6167-6169; (c) Q. D. Wen, J. S. Jin, Y. C. Mei, P.

- Lu, Y. G. Wang, *Eur. J. Org. Chem.*, 2013, 19, 4032-4036.
26. L. Wang, Y. Y. Wang, J. Shen, Q. Chen and M. Y. He, *Org. Biomol. Chem.*, 2018, 16, 4816–4820.
27. T. Y. Zhang, J. Y. Qiao, H. Song, X. C. Liu, C. Z. Xu, J. J. Ma, H. Liu, Z. Z. Sun and W. Y. Chu, *Asian. J. Org. Chem.*, 2017, 6, 1693–1698.
28. (a) L. L. Wang, M. X. Yang, X. C. Liu, H. Song, L. Han, W. Y. Chu, Z. Z. Sun, *Appl. Organometal. Chem.*, 2016, 30, 680-683; (b) D. H. Guan, L. Han, L. L. Wang, H. Song, W. Y. Chu, Z. Z. Sun, *Chem. Lett.*, 2015, 44, 743-745.
29. (a) L. P. Zhang, P. Lu, Y. G. Wang, *Org. Biomol. Chem.*, 2015, 13, 8322-8329; (b) X. Z. Kou, M. D. Zhao, X. X. Qiao, Y. M. Zhu, X. F. Tong, Z. M. Shen, *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 16880-16886.
30. J. O. Kobe, K. K. Takatsuki, T. D. Nishinomiya, B. G. D. Takarazuka, K. K. Takarazuka, United States Patent US 2013, 6562981 B2 20030513.
31. (a) M. Mamada, C. Pérez-Bolívar, P. Anzenbacher Jr, *Org. Lett.*, 2011, 13, 4882-4885; (b) E. V. Gromachevskaya, A. V. Fin'ko, A. V. Butin, K. S. Pushkareva, V. D. Strelkov, L. I. Isakova, G. D. Krapivin, *Chem. Heterocyc. Compd.*, 2013, 49, 1331-1344.
32. (a) Z. B. Chen, F. L. Zhang, Q. Yuan, H. F. Chen, Y. M. Zhu, J. K. Shen, *RSC Adv.*, 2016, 6, 64234-64238; (b) C. R. Qi, X. H. Hu, H. F. Jiang, *Chem. Commun.*, 2017, 53, 7994-7997; (c) X. Z. Kou, M. D. Zhao, X. X. Qiao, Y. M. Zhu, X. F. Tong, Z. M. Shen, *Chem. Eur. J.*, 2013, 19, 16880-16886.