

过渡金属催化卤代芳烃合成苯胺类化合物的研究进展

宋戈洋^{1,2}, 薛东^{1,2}, 李刚^{1,2,*}

¹应用表面与胶体化学教育部重点实验室, 西安 710119

²陕西师范大学化学化工学院, 西安 710119

摘要: 苯胺类化合物是一种重要的有机中间体和基本化工原料, 广泛应用于医药、农药、染料和功能材料等研究领域。发展高效、绿色的合成苯胺类化合物一直是备受关注的研究热点之一。过去数十年, 过渡金属催化卤代芳烃合成苯胺类化合物的研究由于具有底物适用广泛、官能团兼容性好及高的反应选择性等优点, 引起了化学家的研究兴趣与关注。本文综述了过渡金属催化卤代芳烃合成苯胺类化合物的研究进展, 主要内容包括: (1) 钯催化卤代芳烃合成苯胺类化合物; (2) 铜催化卤代芳烃合成苯胺类化合物; (3) 镍催化卤代芳烃合成苯胺类化合物。

关键词: 过渡金属催化; 苯胺类化合物; 卤代芳烃; 胺化反应

中图分类号: G64; O6

Recent Advances in Transition Metal-Catalyzed Synthesis of Anilines from Aryl Halides

Geyang Song^{1,2}, Dong Xue^{1,2}, Gang Li^{1,2,*}

¹ Key Laboratory of Applied Surface and Colloid Chemistry, Ministry of Education, Xi'an 710119, China.

² School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China.

Abstract: Aniline compounds are important organic intermediates and basic chemical raw materials, widely applied in research fields such as pharmaceuticals, agrochemicals, dyes, and functional materials. The development of efficient and versatile synthesis of aniline derivatives is one of the research hotspots that have been attracting much attention. In the past few decades, the study of transition metal-catalyzed synthesis of aniline derivatives from aryl halides has attracted significant attention from chemists due to its advantages of broad substrate applicability, good functional group compatibility, and high reaction selectivity. This review summarizes the research progress in transition metal-catalyzed synthesis of aniline derivatives from aryl halides, including: (1) palladium-catalyzed synthesis of aniline derivatives from aryl halides; (2) copper-catalyzed synthesis of aniline derivatives from aryl halides; (3) nickel-catalyzed synthesis of aniline derivatives from aryl halides.

Key Words: Transition metal-catalyzed; Anilines; Aryl halide; Amination reaction

苯胺类化合物是一种重要的有机中间体和基本化工原料, 被广泛应用于医药、农药、染料和功能材料等研究领域^[1], 如抗肿瘤药物Lenalidomide、抗病毒药物替诺福韦(Tenofovir)的前药Tenofovir alafenamide fumarate、广谱类杀菌剂Aminopyrifin和用于合成染料卡普仑桃红BS的原料4-dodecylaniline (图1)。工业上, 苯环硝化-还原的串联反应是制备苯胺的主要途径。其中, 硝基苯铁粉

收稿: 2023-08-07; 录用: 2023-10-20; 网络发表: 2023-11-09

*通讯作者, Email: gangli@snnu.edu.cn

基金资助: 陕西省自然科学基金面上项目(2023-JC-YB-100); 中国博士后科学基金资助项目(2023M732165)

还原法是生产苯胺的经典方法, 但因其反应设备复杂、铁粉用量大、环境污染严重等问题已逐渐被其他方法所替代。目前, 工业上生产苯胺主要以硝基苯催化加氢法为主, 但要将胺基选择性引入到多官能化芳香化合物时, 最常用的方法是过渡金属催化C-N交叉偶联反应(如Buchwald-Hartwig胺化反应、Ullmann-Ma偶联反应及Chan-Lam偶联反应)。过去数十年, 过渡金属催化卤代芳烃合成苯胺类化合物引起了化学家的研究兴趣与关注, 并且取得显著进展。特别是, 钯(镍)催化的Buchwald-Hartwig胺化反应和铜催化Ullmann-Ma偶联反应为苯胺类化合物的合成提供了一个新的替代方法^[2]。该方法具有底物适用广泛、官能团兼容性好及高的反应选择性等优点。本文将围绕过渡金属(钯、铜和镍)催化卤代芳烃合成苯胺类化合物的研究进行详细综述。

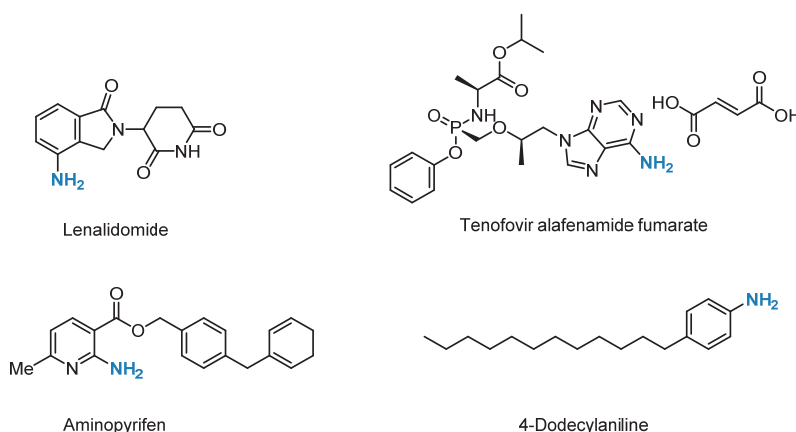


图1 苯胺类化合物的应用

1 钯催化卤代芳烃合成苯胺类化合物

自1994年Buchwald-Hartwig胺化偶联反应被报道以来, 过渡金属钯催化卤代芳烃C-N键偶联反应的研究与应用引起了学术界和工业界的关注^[3]。化学家运用电子效应和位阻效应等策略, 成功设计合成了多种类型的配体。这些结构新颖的配体不仅提高了关键中间体钯-胺基络合物的稳定性, 而且解决了中间体钯-胺基络合物难以发生还原消除反应的关键科学问题, 从而实现了钯催化卤代芳烃合成苯胺类化合物的研究。

2006年, Hartwig课题组^[4,5]首次报道了钯催化卤代芳烃与氨气或氨基锂合成苯胺的反应(图2)。配体Josiphos (L1)的选择尤为关键, 该催化体系适用于卤代芳烃(包括氯、溴和碘)及其类似物, 且以优异的收率得到苯胺类化合物。由于气体氨存储需要特殊装置, 该课题组^[6]在避免使用气态氨的情况下, 以硫酸铵为氮源, 解决了先前报道反应的局限性。反应机理研究表明^[7]: 强碱叔丁醇钠是该反应能够顺利进行的关键因素。同时, 通过化学计量反应, 阐明钯催化的芳基卤化物胺化反应的机理, 氧化加成速度比较快; 而还原消除非常缓慢, 是该反应的决速步骤。

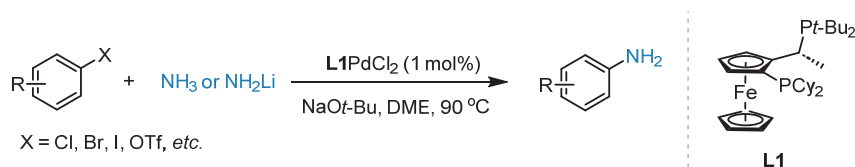


图2 钯催化卤代芳烃及其类似物合成苯胺类化合物

2007年, Buchwald课题组^[8]报道了钯催化卤代芳烃与氨气的C-N键偶联反应(图3)。通过筛选不同位阻的膦配体(二芳基膦配体, L2)和氨气的当量, 实现了选择性合成苯胺、不对称二芳胺和三芳

胺类化合物。值得注意的是,此过程不需要高压氨气,反应操作简单。2013年, Buchwald课题组^[9]报道了温和条件下,使用大位阻膦配体和环钯催化剂前体实现了高选择性卤代芳烃的胺化反应。该反应也适用于五元及六元杂环卤代芳烃。

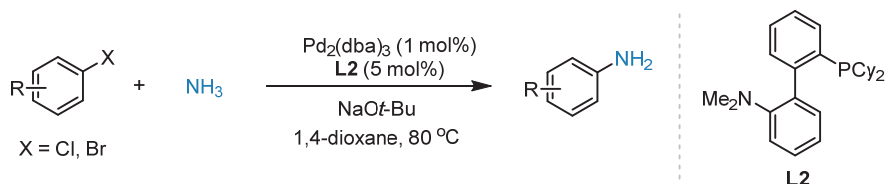


图3 钯催化卤代芳烃合成苯胺类化合物

mol%为摩尔分数

2009年, Beller课题组^[10]报道了取代的咪唑基膦配体, 促使了钯催化卤代芳烃与氨气的C-N键偶联反应(图4)。通过优化配体, 发现二芳基-2-(*N*-芳基咪唑基)-膦活性(**L3**)为活性最好的配体。接着, 该课题组^[11]发展了咪唑鎓盐膦配体(**L4**)与Pd(OAc)₂催化芳基卤化物与氨的C-N键偶联反应(图4)。有趣的是, 该反应结束后只需酸化反应液, 便可得到沉淀物苯胺盐酸盐。过滤反应液后再次加入卤代芳烃、氨水和碱, 该催化体系可以连续循环三次, 且仍具有优异反应活性。

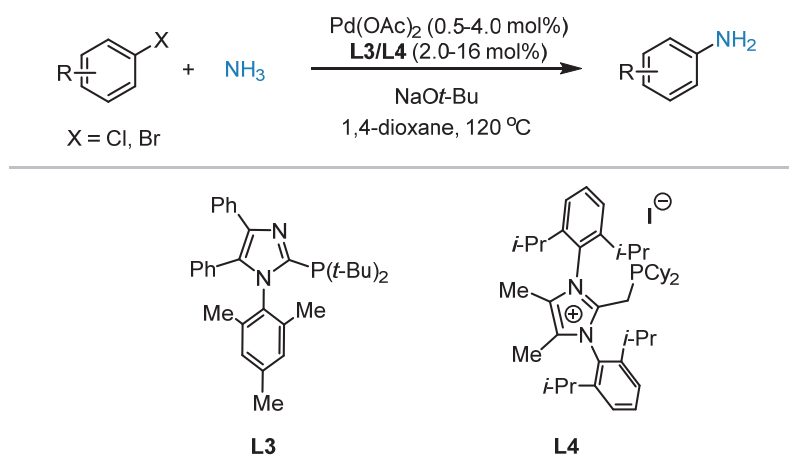


图4 配体辅助钯催化卤代芳烃合成苯胺类化合物

2010年, Stradiotto课题组^[12]发展了一类新型的对空气稳定的膦-氮取代苯基配体, 在钯催化下选择性实现了氯代芳烃与氨合成苯胺类化合物。其中, 双(金刚烷-1-基)(2-二甲基氨基苯基)膦(**L5**)活性优良, 能够高选择性合成苯胺类化合物。与此同时, 该课题组^[13]研究发现邻位吗啉取代苯基配体(**L6**)选择性最佳。反应温度在65–100 °C, 对位、间位富电子取代氯代芳烃可以顺利地氨进行偶联反应, 苯胺类化合物的收率优良。有趣的是, 钯催化剂、配体**L6**及氯苯氧化加成的络合物(**Complex 1**)^[14]可以在室温下催化氯代芳烃与氨制备苯胺类化合物(图5)。

2017年, Organ课题组^[15]报道了首个非膦配体的钯预制催化剂实现了溴代芳烃与氨C-N键偶联反应合成苯胺类化合物(图6)。研究发现, 使用对空气和水分稳定的钯-卡宾(Pd-NHC)络合物(**Complex 2**)催化剂时, 邻位取代的卤代芳烃的产物收率较低。而位阻较小的络合物(**Complex 3**), 则可为那些具有挑战性的底物提供优异的反应活性。

综上所述, 基于配体调控策略, 越来越多的优良配体以及相应的钯催化体系被不断发现, 为钯催化卤代芳烃合成苯胺类化合物的发展和應用提供了重要的研究基础。

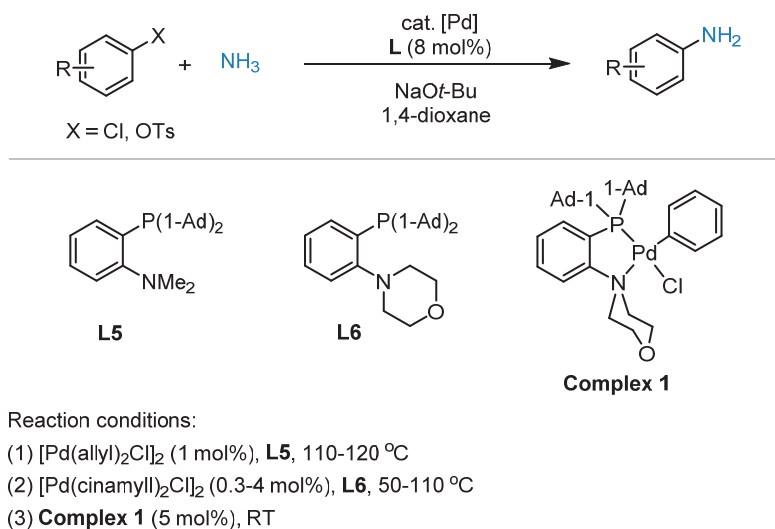


图5 P,N-配体辅助钯催化卤代芳烃合成苯胺类化合物

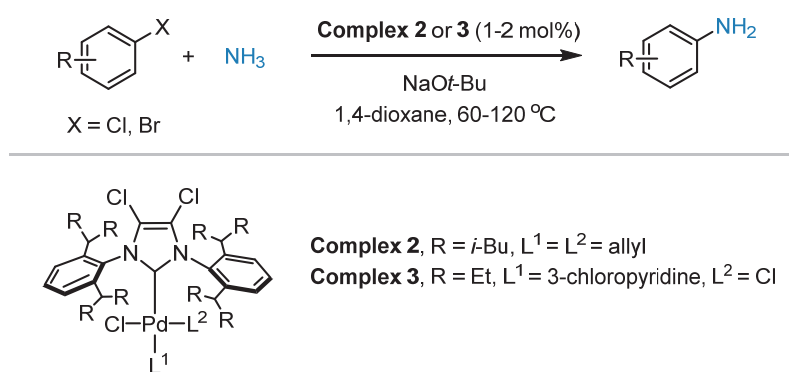


图6 预制钯-卡宾络合物催化卤代芳烃合成苯胺类化合物

2 铜催化卤代芳烃合成苯胺类化合物

早在1980年,就有研究小组报道了铜促进的卤代芳烃合成苯胺类化合物的方法^[16]。然而,早期的研究报道常常需要过量的铜盐、活性较高的底物以及苛刻的反应条件,这些都导致其应用受限。随着Buchwald-Hartwig胺反应的广泛持续发展,化学家对更具成本效益的过程以及使用更便宜、更丰富的金属替代钯的兴趣不断加强,这一直是胺化偶联反应中备受关注的挑战。因此,过去数十年,铜催化卤代芳烃合成苯胺类化合物的研究表明,在使用添加剂和带有螯合基团的配体作用下,反应活性得到了显著提高^[17]。

2001年,默克(Merck)实验室的Lang小组^[18]报道了首例在温和条件下,铜催化卤代芳烃与氨合成苯胺类化合物的反应(图7)。该反应使用乙二醇为溶剂,同时也作为铜催化剂的配体,使得碘代芳烃和溴代杂芳烃苯可以很容易地进行胺化反应,得到收率优异的苯胺类化合物。然而,该反应也得到了卤代芳烃与乙二醇的醚化副产物,某些底物选择性比率高达3:1。

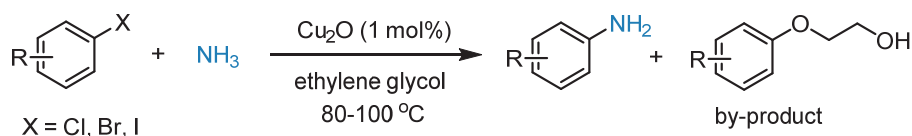


图7 首例铜催化卤代芳烃合成苯胺类化合物

接着, 国内外课题组相继报道了铜催化卤代芳烃合成苯胺类化合物的研究。这些报道的突破性贡献在于发展了不同类型的辅助配体。2008年, Chang课题组^[19]报道了使用L-脯氨酸(L-proline, **L7**)作配体协同铜催化卤代芳烃与氨偶联制备苯胺类化合物(图8)。在室温下, 除了氨水作氮源外, 氯化铵作氮源也可以适用于该催化体系。值得注意的是, 高活性碘代芳烃官能团兼容性较好, 能以中等到优良的收率得到苯胺类化合物; 而富电子溴代芳烃的产物收率较低。2009年, Taillefer课题组^[20]报道了2,4-戊二酮(乙酰丙酮, **L8**)作配体促进了铜催化卤代芳烃与氨的C-N键偶联反应合成苯胺类化合物(图8)。该催化体系不仅适用于碘代芳烃, 低活性溴代芳烃也可以中等到优异的收率得到苯胺类化合物。与此同时, 中国科学院上海有机化学研究所马大为课题组^[21]报道了使用4-羟基-L-脯氨酸作配体(**L9**), 碘化亚铜催化溴代芳烃与氨的偶联反应合成苯胺类化合物(图8)。反应在50 °C下进行, 富电子和缺电子溴代芳烃以55%–91%的收率得到目标产物。2015年, 马大为课题组^[22]报道了一种通用且实用的催化体系, 用于将低活性氯代芳烃与水溶性或气态氨进行胺化反应(图8)。该催化体系使用碘化亚铜(5 mol% CuI)作为催化剂, 以双芳基草酰二酰胺(*N,N'*-双(2-苯基-4-甲基苯基)-草酰胺, **L10**)作为配体。该方法表现出较高的官能团耐受性, 能够高产率地得到一系列取代基多样化的苯胺类化合物。值得注意的是, 为了验证该反应的实用性, 当进行490 mmol的放大反应时, 催化体系仍然保持优良的活性并得到目标产物。

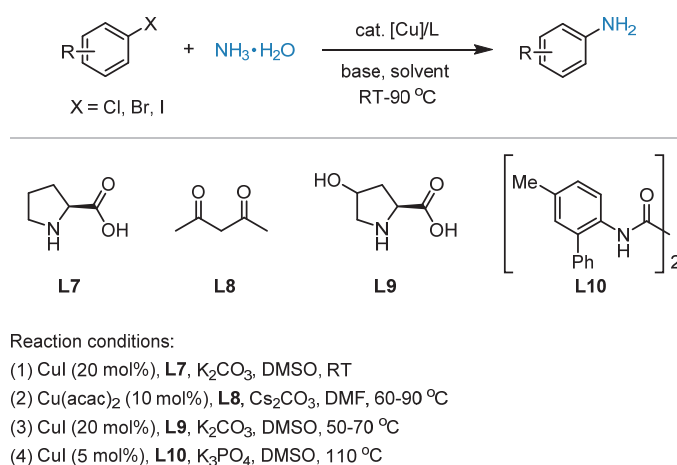
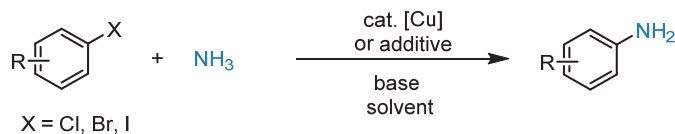


图8 配体辅助铜催化卤代芳烃合成苯胺类化合物

随后, 基于前人开创性的研究报道, 不同课题组通过发展新的配体或者预制铜催化剂, 如四氢喹啉酮^[23]、草酰肼^[24]、*N,N*-二甲基乙二胺^[25]、喹啉-*N*-氧化物^[26]、抗坏血酸钠(维生素C)^[27]以及铜催化剂^[28]等, 促进了铜催化卤代芳烃合成苯胺类化合物的进展。

让人高兴的是, 有些课题组另辟蹊径发展了一系列无配体参与的铜催化体系。这些研究能够实现的关键在于使用了能够稳定催化活性铜物种的添加剂或溶剂。2009年, Wolf课题组^[29]报道了以Cu₂O作为催化剂, 选择反应溶剂(水: *N*-甲基吡咯烷酮 = 1:1), 可以将溴代芳烃和碘代芳烃转化为相应的苯胺类化合物。值得注意的是, 在微波辐射下, 将反应温度从80 °C升高至110 °C, 氯代芳烃也可以顺利完成转化。同年, Darcel等^[30]报道了催化量的三氧化二铁和碘化亚铜组合的催化体系, 可以使碘代芳烃以优异的产率进行胺化反应。2013年, Fantasia课题组^[31]报道了使用乙酰丙酮铜(II)催化卤代芳烃与氨气的偶联反应。该反应以DMF为溶剂, 磷酸钾为碱。杂环溴代芳烃以中等至优良的收率得到苯胺类化合物。尽管该催化剂体系不需要添加额外的配体, 但作者认为催化剂铜盐中的乙酰丙酮酸盐阴离子可能起到了配体的作用(图9)。

综上所述, 随着配体的发展, 越来越多的铜催化体系被不断发现, 为铜催化卤代芳烃合成苯胺类化合物的发展和应用奠定了研究基础。



Reaction conditions:

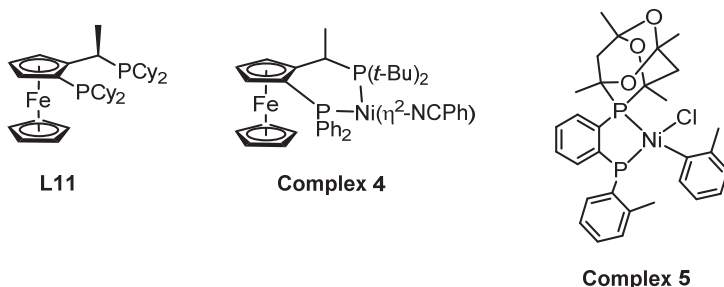
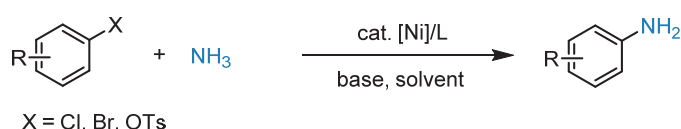
- (1) Cu₂O (5 mol%), H₂O:NMP (1:1), 80-110 °C
- (2) CuI (10 mol%), Fe₂O₃ (10 mol%), NaOH, EtOH, 90 °C
- (3) Cu(acac)₂ (5-10 mol%), K₃PO₄, DMF, 90 °C

图9 无配体参与铜催化卤代芳烃合成苯胺类化合物

3 镍催化卤代芳烃合成苯胺类化合物

除了过渡金属钯和铜外,发展廉价金属镍催化的卤代芳烃与氨气的胺化反应也一直是化学家孜孜不倦追求的目标之一。

2015年,Stradiotto课题组^[32]报道了首例JosiPhos配体(L11)与镍催化卤代芳烃与氨的胺化反应合成苯胺类化合物(图10)。该反应温度为110 °C,以1,4-二氧六环/甲苯混合作溶剂,使用商品化的氨的溶液或氨气为氮源。该催化体系适用于溴代芳烃、氯代芳烃及其类似物,并且可以化学选择性专一地合成苯胺类化合物。同年,Hartwig课题组^[33]报道了镍催化卤代芳烃与氨的胺化反应合成苯胺类化合物(图10)。作者分离得到了一个带有侧链苯甲腈镍(0)与Josiphos配位的络合物(Complex 4)。该反应除了氨溶液外,乙酸铵、硫酸铵等也可以作为氮源,使氯代芳烃以中等至优异的产率转化为相应的苯胺类化合物。反应机理研究表明:苯甲腈能够稳定经历催化循环初始氧化加成反应的Ni(0)中间体。同时,由Ni(0)和卤代芳烃发生氧化加成反应形成了Ni(II)络合物,而Ni(II)络合物在胺化过程下很容易进行还原消除得到目标产物。作者通过自由基捕获实验,排除了中间体为芳基自由基。因此,该反应可能的中间体为Ni(0)和Ni(II)络合物。2016年,Stradiotto课题组^[34]报道了一种对空气稳定的双膦配体(PAd-DalPhos)与Ni(II)制备的预催化剂Ni(II)络合物(Complex 5)。该催化剂能够顺利地将碘代芳烃、溴代芳烃以及氯代芳烃转化为相应的苯胺类化合物,且收率为良好至优异。此外,各种芳基磺酸盐(如三氟甲磺酸酯、对甲苯磺酸酯、间甲磺酸酯及咪唑基磺酸)也可以适用于该催化体系(图10)。



Reaction conditions:

- (1) Ni(cod)₂ (10 mol%), L11, NaOt-Bu, 1,4-dioxane:toluene (1:3), 110 °C
- (2) Complex 4 (2-4 mol%), NaOt-Bu, 1,4-dioxane or 2-Me-THF, 100 °C
- (3) Complex 5 (1-5 mol%), NaOt-Bu or LiOt-Bu, 1,4-dioxane:toluene (1:3), 25-160 °C

图10 镍催化卤代芳烃合成苯胺类化合物

过去十几年, 光氧化还原催化作为有机合成领域一项突出技术备受化学家关注, 并且取得了重要的研究进展^[35]。陕西师范大学薛东课题组^[36]致力于绿色催化与合成方法学研究, 发展了光与镍协同催化卤代芳烃的C-N键偶联反应。2022年, 薛东课题组^[37]报道了光促进镍催化实现卤代芳烃与铵盐的C-N键偶联反应合成了苯胺类化合物(图11)。该方法使用简单的镍盐、温和的有机碱以及廉价易得无机铵盐为氮源, 实现了卤代芳烃与无机铵盐的C-N键偶联反应。该催化体系适用于低活性氯代芳烃和溴代芳烃。同时, 完成了药物分子的后期修饰和¹⁵N标记苯胺类化合物的合成。该方法具有广谱的适用性, 为合成重要的苯胺类化合物提供了一种有效的新途径。

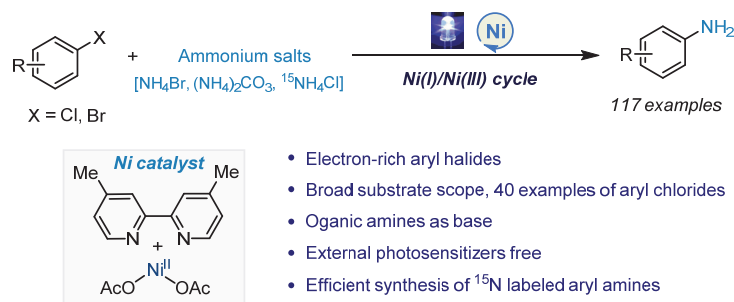


图11 光镍催化卤代芳烃合成苯胺类化合物

机理研究发现, 氨或铵盐可以高效地将各种Ni(II)化合物转化为 $[(\text{NH}_3)_6\text{Ni}(\text{II})]\text{X}_2$ 配合物, 但 $[(\text{NH}_3)_6\text{Ni}(\text{II})]\text{X}_2$ 在热催化和光催化条件下都不能参与C-N键偶联反应, 在4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶(*d*-Mebpy)配体的作用下, 可以高效地催化C-N键偶联反应。紫外可见吸收光谱(UV-Vis)实验也证明, *d*-Mebpy的加入可以使 $[(\text{NH}_3)_6\text{Ni}(\text{II})]\text{X}_2$ 的吸收峰消失, 同时形成 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ -*d*-Mebpy络合物的吸收峰。通过电子顺磁共振(EPR)实验表明: 在光诱导下, Ni(II)-联吡啶生成Ni(I)-联吡啶中间体被认为是反应中的关键步骤, 用于催化循环的Ni(I)/Ni(III)循环。

根据机理研究实验及已知文献报道, 作者提出了可能的催化循环过程, 如图12所示。在390–395 nm波长下照射 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ -*d*-Mebpy配合物, 激发了Ni(II)配合物I, 通过光诱导的单电子断裂Ni-OAc键生成Ni(I)物种II。然后, Ni(I)物种与卤代芳烃反应, 生成Ni(III)-Ar中间体III。接着, 与氨配位形成 $\text{Ar-Ni}(\text{III})\text{-NH}_3$ (IV)。1,8-二偶氮杂双螺环[5.4.0]十一-7-烯(DBU)去质子化配位的 NH_3 , 得到 $\text{Ar-Ni}(\text{III})\text{-NH}_2$ (V)。最后, 中间体V经过还原消除反应, 生成C-N键偶联产物, 并再生Ni(I)物种, 完成整个催化循环。

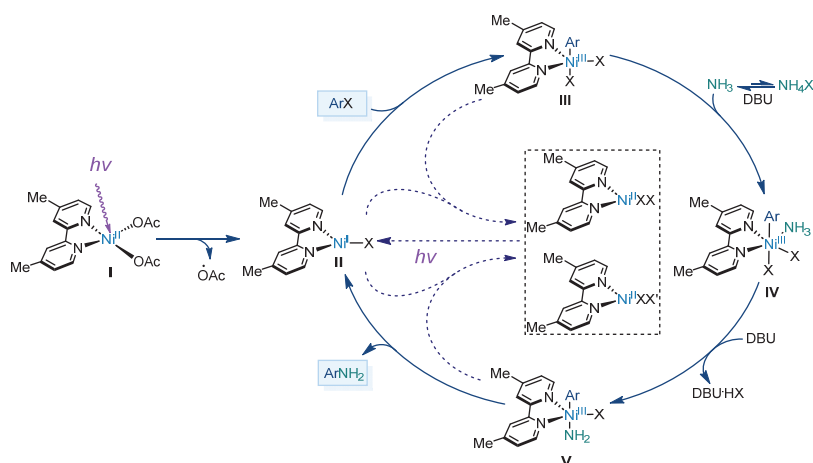


图12 光镍催化卤代芳烃合成苯胺类化合物可能的反应机理

4 总结与展望

过渡金属催化卤代芳烃合成苯胺类化合物研究已经取得了长足进展。从贵金属钯催化, 发展到廉价金属铜和镍催化; 亲电试剂从高活性的碘代芳烃, 发展到低活性氯代芳烃; 氮源从氨气发展到廉价的无机铵盐; 从热反应发展到新型的光反应。此外, 一些配体或过渡金属催化剂(钯、铜和镍)已经被开发为商品化试剂, 这为工业化合合成苯胺类化合物提供了低成本的工艺开发途径。然而, 目前只有小部分催化剂或配体可以在工业应用中使用。因此, 发展更廉价易得的配体和催化剂, 并将前沿的学术研究成果应用于工业仍然是一个备受持续关注的挑战。

参 考 文 献

- [1] (a) Weissmehl, K.; Arpe, H.-J. *Industrial Organic Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 2008; pp. I–XIX.
(b) Lawrence, S. A. *Amines: Synthesis, Properties and Applications*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2004; p. 450.
- [2] Schranck, J.; Tlili, A. *ACS Catal.* **2018**, 8, 405.
- [3] (a) Bariwal, J.; Van der Eycken, E. V. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 9283.
(b) Ruiz-Castillo, P.; Buchwald, S. L. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 12564.
(c) Forero-Cortés, P. A.; Haydl, A. M. *Org. Process Res. Dev.* **2019**, 23, 1478.
- [4] Shen, Q.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10028.
- [5] Vo, G. D.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11049.
- [6] Green, R. A.; Hartwig, J. F. *Org. Lett.* **2014**, 16, 4388.
- [7] Klinkenberg, J. L.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11830.
- [8] Surry, D. S.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10354.
- [9] Cheung, C. W.; Surry, D. S.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2013**, 15, 3734.
- [10] Schulz, T.; Torborg, C.; Enthaler, S.; Schäffner, B.; Dumrath, A.; Spannberg, A.; Neumann, H.; Börner, A.; Beller, M. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 4528.
- [11] Dumrath, A.; Lübke, C.; Neumann, H.; Jackstell, R.; Beller, M. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 9599.
- [12] Lundgren, R. J.; Sapping-Kumankumah, A.; Stradiotto, M. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 1983.
- [13] Lundgren, R. J.; Peters, B. D.; Alsabeh, P. G.; Stradiotto, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4071.
- [14] Alsabeh, P. G.; Lundgren, R. J.; McDonald, R.; Johansson Seecurn, C. C. C.; Colacot, T. J.; Stradiotto, M. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 2131.
- [15] Lombardi, C.; Day, J.; Chandrasoma, N.; Mitchell, D.; Rodriguez, M. J.; Farmer, J. L.; Organ, M. G. *Organometallics* **2017**, 36, 251.
- [16] Lindley, J. *Tetrahedron* **1984**, 40, 1433.
- [17] (a) Evano, G.; Blanchard, N.; Toumi, M. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3054.
(b) Sambiagio, C.; Marsden, S. P.; Blacker, A. J.; McGowan, P. C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 3525.
(c) 戴立信. *化学进展*, **2018**, 30, 1257.
(d) Cai, Q.; Zhou, W. *Chin. J. Chem.* **2020**, 38, 879.
(e) Yang, Q.; Zhao, Y.; Ma, D. *Org. Process Res. Dev.* **2022**, 26, 1690.
- [18] Lang, F.; Zewge, D.; Houpis, I. N.; Volante, R. P. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3251.
- [19] Kim, J.; Chang, S. *Chem. Commun.* **2008**, 3052.
- [20] Xia, N.; Taillefer, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 337.
- [21] Jiang, L.; Lu, X.; Zhang, H.; Jiang, Y.; Ma, D. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 4542.
- [22] (a) Fan, M.; Zhou, W.; Jiang, Y.; Ma, D. *Org. Lett.* **2015**, 17, 5934.
(b) Gao, J.; Bhunia, S.; Wang, K.; Gan, L.; Xia, S.; Ma, D. *Org. Lett.* **2017**, 19, 2809.
- [23] Wang, D.; Cai, Q.; Ding, K. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 1722.
- [24] Meng, F.; Zhu, X.; Li, Y.; Xie, J.; Wang, B.; Yao, J.; Wan, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 6149.
- [25] Elmekdem, M. K.; Fischmeister, C.; Thomas, C. M.; Renaud, J.-L. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 925.

- [26] Zeng, X.; Huang, W.; Qiu, Y.; Jiang, S. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 8224.
- [27] Quan, Z.; Xia, H.; Zhang, Z.; Da, Y.; Wang, X. *Chin. J. Chem.* **2013**, 31, 501.
- [28] Wu, Z.; Jiang, Z.; Wu, D.; Xiang, H.; Zhou, X. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1854.
- [29] Xu, H.; Wolf, C. *Chem. Commun.* **2009**, 3035.
- [30] Wu, X.-F.; Darcel, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 4753.
- [31] Fantasia, S.; Windisch, J.; Scalone, M. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 627.
- [32] Borzenko, A.; Rotta-Loria, N. L.; MacQueen, P. M.; Lavoie, C. M.; McDonald, R.; Stradiotto, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 3773.
- [33] Green R. A.; Hartwig, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 3768.
- [34] Lavoie, C. M.; MacQueen, P. M.; Rotta-Loria, N. L.; Sawatzky, R. S.; Borzenko, A.; Chisholm, A. J.; Hargreaves, B. K. V.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Stradiotto, M. *Nat. Commun.* **2016**, 7, 11073.
- [35] (a) Prier, C. K.; Rankie, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5322.
(b) Twilton, J.; Le, C.; Zhang, P.; Shaw, M. H.; Evans R. W.; MacMillan, D. W. C. *Nat. Rev. Chem.* **2017**, 1, 0052.
(c) Chan, A. Y.; Perry, I. B.; Bissonnette, N. B.; Buksh, B. F.; Edwards, G. A.; Frye, L. I.; Garry, O. L.; Lavagnino, M. N.; Li, B. X.; Liang, Y.; *et al.* *Chem. Rev.* **2022**, 122, 1485.
- [36] (a) Li, G.; Yang, L.; Liu, J.-J.; Zhang, W.; Cao, R.; Wang, C.; Zhang, Z.; Xiao, J.; Xue, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 5230.
(b) Song, G.; Yang, L.; Li, J.-S.; Tang, W.-J.; Zhang, W.; Cao, R.; Wang, C.; Xiao, J.; Xue, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 21536.
(c) Song, G.; Nong, D.-Z.; Li, J.-S.; Li, G.; Zhang, W.; Cao, R.; Wang, C.; Xiao, J.; Xue, D. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 10285.
(d) Song, G.; Li, Q.; Nong, D.-Z.; Song, J.; Li, G.; Wang, C.; Xiao, J.; Xue, D. *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202300458.
- [37] Song, G.; Nong, D.-Z.; Li, Q.; Yan, Y.; Li, G.; Fan, J.; Zhang, W.; Cao, R.; Wang, C.; Xiao, J.; *et al.* *ACS Catal.* **2022**, 12, 15590.