

## S-آریل دار کردن کاتالیز شده با مس تیول ها با استفاده از پتاسیم فلئورید نشانده

## شده بر آلومینا

رحمان حسین زاده<sup>۱\*</sup>، مریم مهاجرانی<sup>۲</sup>، مریم ساداتی<sup>۱</sup> و محمد علی کرمی<sup>۳</sup><sup>۱</sup> گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران.<sup>۲</sup> گروه زیست سلولی و مولکولی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران.<sup>۳</sup> دانشگاه آزاد اسلامی، واحد دره شهر، گروه شیمی، دره شهر، ایران.

تاریخ دریافت: ۹۳/۲/۲۶

تاریخ تصحیح: ۹۳/۴/۵

تاریخ پذیرش: ۹۳/۴/۲۵

## چکیده:

در این مقاله S-آریل دار کردن تیول ها با استفاده از کاتالیزگر پایدار در برابر هوا و رطوبت مس یدید به عنوان منبع مس، (۱۰۰-فنانترویلین به عنوان لیگاند در مجاورت پتاسیم فلئورید نشانده شده بر آلومینا به عنوان باز مناسب، مورد بررسی قرار گرفته است. روش ارائه شده، روشی ساده و کارا برای جفت شدن آریل یدیدها با تیول ها می باشد. آریل یدیدهای با گروههای عاملی مختلف می توانند با این سیستم کاتالیزگری با تیول های آلیفاتیک، آروماتیک و هتروآروماتیک جفت شوند.

**واژگان کلیدی:** S-آریل دار کردن تیول ها، واکنش جفت شدن، مس یدید، پتاسیم فلئورید نشانده شده بر آلومینا، آریل یدید.

## ۱- مقدمه

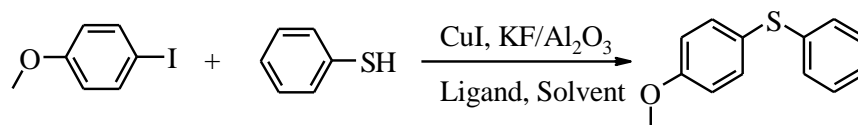
آریل سولفیدها از اهمیت زیادی در صنعت داروسازی برخوردار هستند [۱] و تعدادی از آنها دارای فعالیت بیولوژیکی هستند و برای کاربردهای بالینی متنوع از قبیل ضد التهاب، ضد دیابت و در درمان بیماری آلزایمر و پارکینسون بکار گرفته می شوند [۲].

روش های متعددی برای سنتز این ترکیبات ارائه شده است. واکنش های سنتی انجام شده با مس از معایبی همچون دمای بالای واکنش، استفاده از نمک های مس در بیشتر از مقدار استوکیومتری و حساس بودن به گروه های عاملی در آریل هالید می باشد [۳]. با این حال، آنها به عنوان واکنش انتخابی در مقیاس سنتزی بزرگ و صنعتی استفاده می شوند [۴]. میچیتا و همکارانش، نخستین واکنش جفت شدن آریل هالیدها با تیول ها را با استفاده از  $Pd(PPh_3)_4$  به عنوان کاتالیزگر گزارش دادند [۵] و تعدادی دیگر از کاتالیزگرهای کارآمد پالادیوم برای این واکنش تاکنون مورد آزمایش قرار گرفته اند [۶]. اما، این سیستم ها هنوز از محدودیت هایی همچون نیاز به تهیه و استفاده از لیگاندهای  $PR_3$  ناسازگار با محیط زیست رنج می برند.

اخیرا استفاده از فلزات دیگر همچون نیکل [۷] و کبالت [۸] به عنوان کاتالیزگر در تشکیل پیوند کربن - گوگرد گزارش شده است، اما این روش‌ها دارای محدودیت هایی همچون سمیت فلزات و نیاز به واکنشگر در مقدار اضافی می‌باشند. بوخوالد و دیگران [۹] استفاده از نمک مس به عنوان منبع فلز همراه با لیگاند مناسب و باز برای تشکیل پیوند کربن-گوگرد را گزارش دادند. اگرچه در برخی از این روش‌ها S-آریل دار کردن تیول‌ها بدون استفاده از لیگاند انجام می‌شود [9h,9j] اما حلال‌های باقطبیت بالا و با نقطه جوش بالا همچون DMF و NMP مورد نیاز می‌باشد. کئوردینه شدن این حلال‌ها با مس، دلیلی است که هنگام کار با این حلال‌ها نیازی به اضافه کردن لیگاند اضافی نمی‌باشد. در بیشتر روش‌های گزارش شده برای تشکیل پیوند C-S، باز یک جزء بسیار مهم می‌باشد. سزیم کربنات، پتاسیم فسفات، پتاسیم کربنات، سدیم ترشیوبوتوکسید، پتاسیم هیدروکسید و غیره به عنوان باز استفاده می‌شوند. حساسیت بالا به رطوبت یا خاصیت بازی زیاد، کارایی این بازها را به عنوان باز مناسب در واکنش‌های آلی کاهش می‌دهد. استفاده از پتاسم فلئورید نشانده شده بر آلومینا ( $KF/Al_2O_3$ ) در سنتز آلی، یک روش جدید برای دامنه وسیعی از واکنش‌های آلی که بسیاری از آنها در شیمی آلی اساسی می‌باشند، فراهم می‌نماید [۱۰]. کاربرد  $KF/Al_2O_3$  به ماهیت بازی آن بر می‌گردد که اجازه می‌دهد جایگزین بازهای آلی در بسیاری از واکنش‌ها شود [۱۱]. در بسیاری از موارد، استفاده از این باز شرایط ملایم تری نسبت به روش‌های قبلی فراهم می‌کند. ما اخیرا از این باز در تشکیل پیوند های C-O و C-N استفاده نموده ایم [۱۲]. در اینجا ما S-آریل دار شدن کاتالیز شده با مس یدید آریل و آلکیل تیول‌ها را با آریل یدیدها با استفاده از پتاسم فلئورید نشانده شده بر آلومینا به عنوان یک باز مناسب گزارش می‌کنیم.

## ۲- نتایج و بحث

در مرحله اول این مطالعه، ما برجفت شدن تیوفنول با ۴-یدوآنیزول به عنوان واکنش مدل تمرکز نمودیم (شکل ۱).



شکل ۱

واکنش فوق در شرایط مختلف آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول ۱: واکنش جفت شدن کاتالیز شده با مس یدید تیو فنول و ۴-یدوآنیزول تحت شرایط مختلف<sup>a</sup>

ردیف	لیگاند	حلال	زمان (ساعت)	راندمان <sup>b</sup> (%)
۱	۱،۱۰-فنانترویلین	تولوئن	۶	۸۵
۲	L-پرولین	تولوئن	۷	۵۰
۳	N',N-بنزیل اتیلن دی آمین	تولوئن	۶	۷۵
۴	اتیلن گلیکول	تولوئن	۷	۷۵
۵	۱۰،۱-فنانترویلین	دی اکسان	۵	۹۰
۶	اتیلن گلیکول	دی اکسان	۶	۸۰
۷	D,L-سرین	دی اکسان	۵	۸۵
۸	تریس (هیدروکسی متیل) آمینو متان	دی اکسان	۵	۸۵
۹	L-پرولین	دی اکسان	۷	۷۰
۱۰	۱۰،۱-فنانترویلین	ایزوپروپانول	۶	۸۵
۱۱	۱۰،۱-فنانترویلین	تتراهیدروفوران	۶	۵۵

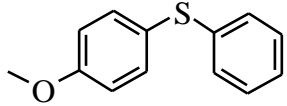
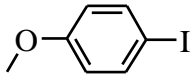
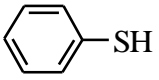
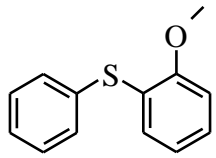
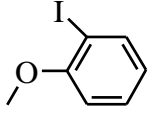
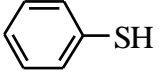
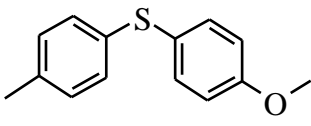
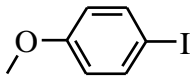
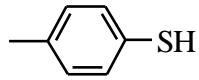
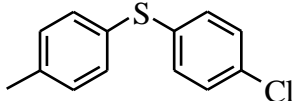
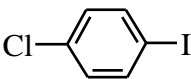
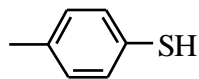
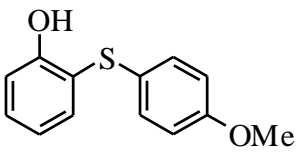
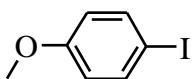
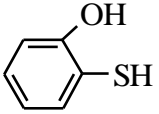
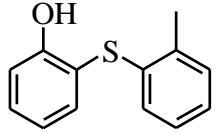
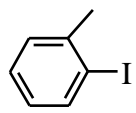
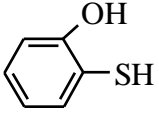
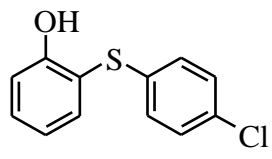
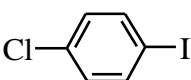
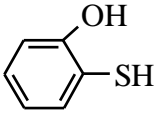
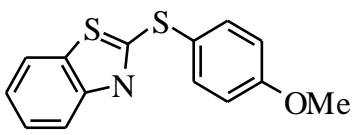
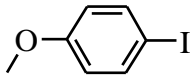
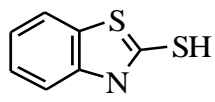
<sup>a</sup> روش عمومی: ۱۵ مول درصد مس یدید، ۱۵ مول درصد لیگاند، ۷ میلی لیتر حلال، ۱ میلی مول یدوبنزن، ۱/۲ میلی مول تیوفنول، ۵ اکی والان  $KF/Al_2O_3$ .  
<sup>b</sup> راندمان های جداسازی شده اند.

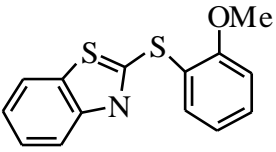
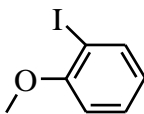
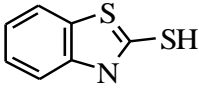
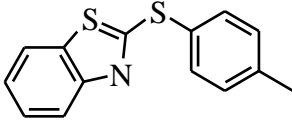

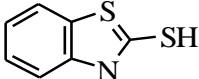
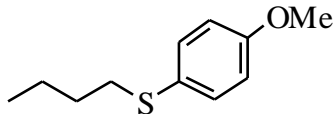
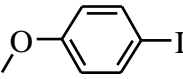
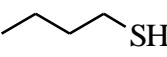
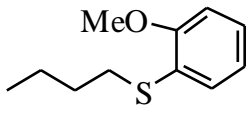
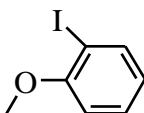
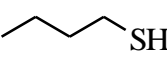
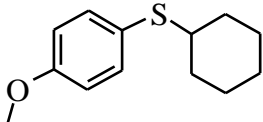
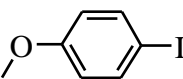
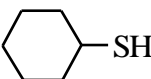
همان طور که در جدول ۱ مشخص است، بهترین نتیجه از نظر زمان واکنش و بازده محصول مورد نظر زمانی بدست آمده که واکنش در حلال دی اکسان در مجاورت ۱۵ مول درصد مس یدید به عنوان کاتالیزگر و ۱۵ مول درصد ۱،۱۰-فنانترویلین به عنوان لیگاند انجام شده است (جدول ۱، ردیف ۵). لیگاندهای دیگر مثل L-پرولین، اتیلن گلیکول، L-D-سرین، N',N-بنزیل اتیلن دی آمین و تریس (هیدروکسی متیل) آمینومتان راندمانهای پائین تری را بدست میدهند (جدول ۱، ردیف های ۲-۴ و ۸-۶).

در طی مرحله بهینه سازی شرایط واکنش، واکنش مدل در حلال های مختلف همچون تولوئن، دی اکسان، ایزوپروپانول و تتراهیدروفوران انجام شد (جدول ۱، ردیف های ۱، ۵، ۱۰ و ۱۱). بهترین حلال، دی اکسان بود که بعد از ۵ ساعت منجر به عالی ترین راندمان گردید.

به منظور ارزیابی این روش، شرایط واکنش بهینه برای جفت شدن آریل یدیدهای مختلف و آریل و آلکیل تیول ها مورد استفاده قرار گرفت (جدول ۲).

جدول ۲: واکنش جفت شدن کاتالیز شده با مس یدید تیول ها و آریل یدیدها<sup>a</sup>

راندمان (%) <sup>b</sup>	محصول	آریل یدید	تیول	ردیف
۹۰				۱
۸۷				۲
۹۲				۳
۹۵				۴
۹۵				۵
۹۱				۶
۹۵				۷
۸۸				۸

۸۳				۹
۹۰				۱۰
۶۰				۱۱
۵۷				۱۲
۷۲				۱۳

<sup>a</sup> شرایط واکنش: همه واکنش ها با ۱/۲ میلی مول از تیول، ۱ میلی مول از آریل هالید، ۵ اکی والان از  $KF/Al_2O_3$ ، ۱۵ مول درصد از مس پدید و ۱۵ مول درصد از ۱،۱۰-فنانترولین در ۷ میلی لیتر از حلال دی اکسان در ۱۰۰ درجه سانتی گراد انجام شد.  
<sup>b</sup> راندمانهای جداسازی شده گزارش شده و محصولات با  $^1H NMR$  و نقطه ذوب شناسایی شدند.

در جدول (۲) می توان مشاهده کرد که ماهیت و موقعیت استخلاف تأثیر زیادی بر راندمان محصولات جفت شده ندارد. برای مثال، واکنش بین تیوفنول یا ۴-مرکاپتوتولون با آریل یدیدهای دارای گروه های -OMe یا -Cl در موقعیت های اورتو یا پارا محصولات مربوطه ۳-آریل دار را با راندمان عالی می دهد (جدول ۲، ردیف های ۱-۴). علاوه بر این، این روش شیمی گزینی جالبی برای تشکیل پیوند C-S در حضور گروه OH نشان می دهد. برای مثال، ۲-مرکاپتوتیوفنول با پارا-یدو آنیزول و اورتو-یدو تولون و پارا-کلرویدو بنزن تحت شرایط مشابه وارد واکنش می شود و ترکیبات ۳-آریل با انتخاب گری عالی تشکیل می شوند (جدول ۲، ردیف های ۵-۷). مرکاپتوبنزنوتیازول با ۴-یدو آنیزول، ۲-یدو آنیزول و ۴-یدو تولون منجر به تشکیل محصولات سولفیدی هتروسیکلی با راندمان های عالی می شود (جدول ۲، ردیف های ۸-۱۰). علاوه بر این، آلکیل تیول هایی همچون نرمال-بوتیل تیول و سیکلوهگزیل تیول با آریل یدید ها وارد واکنش می شوند و محصولات مورد نظر را با راندمان های متوسط تولید می نمایند (جدول ۲، ردیف های ۱۱-۱۳).

در نتیجه، ما یک سیستم کاتالیزگری کارا و ارزان برای سنتز آریل و آلکیل سولفیدها از واکنش آریل یدیدهای مختلف با آلکیل، آریل و هترآریل تیول ها با استفاده از ۱،۱۰-فنانتروپین به عنوان لیگاند و پتاسیم فلوئورید نشانده شده بر آلومینا به عنوان باز مناسب توسعه دادیم. ما معتقدیم که این روش یک روش عالی در کنار سایر روشهایی است که تا کنون برای تهیه آریل سولفیدها ارائه شده است .

### ۳- بخش تجربی

همه تیولها و آریل یدیدها از شرکت های مرک و فلوکا خریداری شده اند. واکنشها به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک پایش شده اند. محصولات بوسیله ستون کروماتوگرافی بر روی سیلیکاژل خالص سازی شدند (مرک؛ ۴۰۰-۲۳۰ مش) و با مقایسه طیف <sup>1</sup>H NMR و اطلاعات فیزیکی با نمونه های معلوم تشخیص داده شده اند. طیف <sup>1</sup>H NMR بوسیله دستگاه های ۳۰۰ و ۵۰۰ مگاهرتز با Bruker Avance DRX 500MHz و Bruker DRX 300 MHz با تترامتیل سیلان به عنوان استاندارد داخلی و CDCl<sub>3</sub> به عنوان حلال گرفته شده اند.

### ۳-۱- روش های عمومی برای جفت شدن تیولها و آریل یدیدها

مخلوطی از آریل یدید (۱ میلی مول)، مس یدید (۱۵ مول درصد)، ۱،۱۰-فنانتروپین (۱۵ مول درصد)، پتاسیم فلوئورید نشانده شده بر آلومینا (۵ اکی والان) برای ۵ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد تحت گاز آرگون در حلال دی اکسان (۷ میلی لیتر) هم زده شد. مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد شد و تیول (۱/۲ میلی مول) اضافه و سپس مخلوط واکنش تا ۱۰۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد و تا زمان لازم تحت گاز آرگون هم زده شد. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک با پترولیوم اتر به عنوان حلال تانک دنبال شد. بعد از اتمام واکنش اجازه داده شد تا مخلوط واکنش سرد شود. اتیل استات اضافه و مخلوط صاف و تغلیظ گردید. محصول خام با کروماتوگرافی ستونی برای بدست آوردن سولفیدهای مربوطه خالص سازی شد. همه محصولات با طیف سنجی <sup>1</sup>H NMR و نقطه ذوب و مقایسه با نمونه های معلوم شناسایی شدند.

1-Methoxy-4-(phenylthio) benzene (Table 2, Entry 1): clear oil, <sup>1</sup>H NMR) 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.41 (d, J= 8.8 Hz, 2H), 7.26-7.11 (m, 5H), 6.90 (d, J= 8.7 Hz, 2H), 3.82 (s, 3H).

1-Methoxy-2-(phenylthio) benzene (Table 2, Entry 2): clear oil, <sup>1</sup>H NMR) 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.39-7.22 (m, 6H), 7.12 (dd, J= 7.6 Hz, J= 1.5 Hz, 1H), 6.93-6.86 (m, 2H), 3.88 (s, 3H).

1-Methoxy-4-[(4-methylphenyl)thio]benzene (Table 2, Entry 3): Pale yellow crystals. m.p.= 44-46°C (lit.[13a] 43-45°C), <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.40 (d, J=8.8 Hz, 2H), 7.18 (d, J= 8.1 Hz, 2H), 7.11 (d, J= 8.0 Hz, 2H), 6.91 (d, J= 8.7 Hz, 2H), 3.85 (s, 3H), 2.35 (s, 3H).

4-(p-Chlorophenyl thio)toluene (Table 2, Entry 4): white solide, m.p.= 81-83 oC (lit.[13a]43-45oC),  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.33 (d, J= 8.0 Hz, 2H), 7.25 (d, J= 8.5 Hz, 2H), 7.21-7.17 (m, 4H), 2.38 (s, 3H).

2-(4-Methoxy phenyl thio) phenol (Table 2, Entry 5): white solid, m.p = 59- 61 °C

$^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.50 (dd, J=7.7 Hz, J=1.6 Hz, 1H), 7.32 (dt, J=7.8 Hz, J=1.6 Hz, 1H), 7.16-7.11 (m, 2H), 14.07 (dd, J=8.2 Hz, J=1.2 Hz, 1H), 6.92 (dt, J=7.5 Hz, J=1.3 Hz, 1H), 6.83-6.78 (m, 2H), 6.56 (s, 1H), 3.76 (s, 3H).

2-(2-Methyl phenyl thio) phenol (Table 2, Entry 6): clear oil,  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) =7.48 (dd, J=7.7 Hz, J=1.5 Hz, 1H), 7.39 (dt, J=3.7 Hz, J=1.5 Hz, 1H), 7.17 (d, J=7.2 Hz, 1H), 7.10-6.94 (m, 4H), 6.67 (dd, J=7.7 Hz, J=1.5 Hz, 1H), 6.40 (s, 1H).

2-(4-Chloro phenyl thio) phenol (Table 2, Entry 7): clear oil,  $^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.52 (dd, J=7.7 Hz, J=1.6 Hz, 1H), 7.39 (dt, J=7.4 Hz, J=1.6 Hz, 1H), 7.23-7.18 (m, 2H), 7.08 (dd, J=8.2 Hz, J=1.1 Hz, 1H), 7.03-6.94 (m, 3H), 6.45 (s, 1H).

2-[(4-Metoxylphenyl)thio]-benzthiazole (Table 2, Entry 8): Pale yellow crystals. m.p.= 54-56 oC,  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) =7.86 (d, J= 8.1 Hz, 1H), 7.67 (d, J= 8.8 Hz, 2H), 7.63 (d, J= 8.1 Hz, 1H), 7.39 (dt, J=7.7 Hz, J= 1.1 Hz, 1H), 7.25 (dt, J= 7.7 Hz, J=1.1 Hz, 1H), 7.00 (d, J=8.8 Hz, 2H), 3.87 (s, 3H).

2-[(2-Metoxylphenyl)thio]-benzthiazole (Table 2, Entry 9): white solid, m.p.= 68-70oC (lit.[13b] 71-72oC),  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.88 (d, J=8.1 Hz, 1H), 7.70 (dd, J= 1.6 Hz, 1H), 7.64 (d, J=7.8 Hz, 1H), 7.52 (dt, J= 7.8 Hz, J= 1.7 Hz, 1H), 7.39 (dt, J=7.3 Hz, J=1.1 Hz), 7.28-7.22 (m, 1H), 7.08-7.02 (m, 2H), 3.86 (s, 3H).

2-[(4-Methylphenyl)thio]-benzthiazole (Table 2, Entry 10): White solid, m.p.= 70-73 oC (lit.[13c] 71-72oC),  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) =7.87 (d, J= 8.1 Hz, 1H), 7.64-7.62 (m, 3H), 7.40 (dt, J=7.7 Hz, J=1.1 Hz, 1H), 7.31-7.23 (m, 3H), 2.44 (s, 3H).

n-Butyl 4-methoxyphenyl sulfide (Table 2, Entry 11): clear oil  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm)= 7.36 (d, J=8.6 Hz, 2H), 6.87 (d, J= 8.6 Hz, 2H), 3.82 (s, 3H), 2.84 (t, J=7.4 Hz, 2H), 1.61-1.56 (m, 2H), 1.47-1.42 (m, 2H), 0.92 (t, J= 7.3 Hz, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR( 500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 159.1, 133.3, 127.4, 114.9, 55.7, 35.9, 31.8, 22.2, 14.0.

n-Butyl 2-methoxyphenyl sulfide (Table 2, Entry 12): clear oil,  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) =7.25 (dd, J=7.5 Hz, J=1.5 Hz, 1H), 7.17 (dt, J=7.7 Hz, J=1.6 Hz, 1H), 6.93 (dt, J=7.5 Hz, J=1.1 Hz, 1H), 6.85 (brd, J=8.8 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H), 2.89 (t, J=7.3 Hz, 2H), 1.60-1.51 (m, 2H), 1.34-1.26 (m, 2H), 0.93 (t, J=7.3 Hz, 3H).

Cyclohexyl 4-methoxyphenyl sulfide (Table 2, Entry 13): clear oil  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.39 (d,  $J=8.7$  Hz, 2H), 6.83 (d,  $J= 8.7$  Hz, 2H), 3.80 (s, 3H), 2.90-2.89 (m, 1H), 1.96-1.92 (m, 2H), 1.92-1.74 (m, 2H), 1.74-1.60 (m, 1H), 1.34-1.22 (m, 5H).

۴- منابع:

- [1] (a) L. Liu, J. E. Stelmach, S. R. Natarajan, M.-H. Chen, S. B. Singh, C. D. Schwartz, C. E. Fitzgerald, S. J. O'Keefe, D. M. Zaller, D. M. Schmata, J. B. Doherty, *Bioorg.Med. Chem. Lett.*, **13** (2003) 3979. (b) J. E. Arguello, L. C. Schmidt, A. B. Penenory, *Org. Lett.* **5** (2003) 4133. (c) X. M. Zhang, M. Ma, J. B. Wang, *Chin. J. Chem.* **21** (2003) 878. (d) H. Yao and D. E. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 6211. (e) C. Savarin, J. Srogl, L. S. Liebeskind, *Org. Lett.* **4** (2002) 4309.
- [2] (a) G. Liu, J. R. Huth, E. T. Olejniczak, R. Mendoza, P. DeVries, S. Leitzza, E. B. Reilly, G. F. Okasinski, S. W. Fesik, T. W. von Geldern, *J. Med. Chem.* **44**(2001) 1202. (b) S. F. Nielsen, E. Ø. Nielsen, G. M. Olsen, T. Liljefors, D. Peters, *J. Med. Chem.* **43** (2000) 2217.
- [3] J. Lindley, *Tetrahedron* **40** (1984) 1433.
- [4] (a) H. B. Goodbrand, N. X. Hu, *J. Org. Chem.*, **64** (1999) 670. (b) P. J.Fagan, E. Hauptman, R. Shapiro, and A. Casalnuovo, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000)5043.
- [5] (a) T. Migita, T. Shimizu, Y. Asami, J. Shiobara, Y. Kato, M. Kosugi, *Bull. Chem.Soc. Jpn.* **53** (1980)1385. (b) M. Kosugi, T. Ogata, M. Terada, H. Sano, T. Migita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58** (1985) 3657.
- [6] (a) M. Murata, S. L. Buchwald, *Tetrahedron*, **60** (2004)7397. (b) M. A. Ferná ndez-Rodríguez, Q. Shen, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006)2180. (c) T. Itoh, and T. Mase, *Org. Lett.* **6** (2004)4587. (d) J.Y. Lee, P. H. Lee, *J. Org. Chem.* **73** (2008), 7413. (e) T. Okauchi, K. Kuramoto, M. Kitamura, *Synlett* (2010) 2891.
- [7] (a) N. Taniguchi, *J. Org. Chem.* **69** (2004) 6904. (b) O. Baldovino-Pantaleon, S. Hernandez-Ortega, D. Morales-Morales, *Adv. Synth. Catal.* **348**(2006) 236. (c) V. Gomez-Benitez, O. Baldovino-Pantaleon, C. Herrera-Alvarez, R. A. Toscano, D. Morales-Morales, *Tetrahedron Lett.* **47** (2006) 5059. (d) Y. Yatsumonji, O. Okada, A. Tsubouchi, T. Takeda, *Tetrahedron* **62** (2006) 9981. (e) Y. Yatsumonji, Y. Ishida, A. Tsubouchi, T. Takeda, *Org. Lett.* **9** (2007) 4603. (f) Y. Zhang, K. N. Ngeow, J. Y. Ying, *Org. Lett.* **9** (2007) 3495. (g) S. Jammi, P. Barua, L. Rout, P. Saha, T. Punniyamurthy, *TetrahedronLett.* **49** (2008)1484. (h) S. Jammi, P. Barua, L. Rout, P. Saha, T. Punniyamurthy, *Tetrahedron Lett.* **49** (2008) 1484.
- [8] Y. C. Wong, T. T. Jayanth, C.H. Cheng, *Org. Lett.*, **8** (2006)5613.
- [9] (a) F. Y. Kong, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **4** (2002)3517. (b) C. Palomo, M. Oiarbide, R. Lo'pez, E. Go'mez-Bengoa, *Tetrahedron Lett.* **41** (2000) 1283.(c) Y. J. Wu H. He, *Synlett*(2003) 1789. (d) Y. J. Chen, H. H. Chen, *Org. Lett.* **8** (2006)5609. (e) C. G. Bates, P. Saejueng, M. Q. Doherty,



- D. Venkataraman, *Org. Lett.* **6** (2004) 5005. (f) H. Zhang, W. Cao, and D. Ma, *Synth. Commun.* **37** (2007)25. (g) D. Zhu, L. Xu, F. Wu, B. Wan, *Tetrahedron Lett.***47** (2006) 5781. (h) E. Sperotto, G. P. M. van Klink, J. G. de Vries, G. van Koten, *J. Org. Chem.***73** (2008) 5625. (i) H. J. Xu, X. Y. Zhao, Y. Fu, Y. S. Feng, *Synlett* (2008) 3046. (j) Y. S. Feng, Y. Y. Lee, L. Tang, W. Wu, H. J. Xu, *Tetrahedron Lett.***51** (2010), 2489. (k) M. S. Kabir, M. Lorenz, M. L. V. Linn, O. A. Namjoshi, S. Ara, J. M. Cook, *J. Org. Chem.***75** (2010) 3626. (l) H. J. Xu, Y. Q. Zhao, T. Feng, Y. S. Feng, *J. Org. Chem.***77** (2012) 2649. (m) H. J. Xu, Y. F. Liang, X. F. Zhou, Y. S. Feng, *Org. Biomol. Chem.***10** (2012) 2562. (n) A. Kamal, V. Srinivasulu, J. N. S. R. C Murty, N. Shankaraiah, N. Nagesh, T. Srinivasa Reddy, A. V. Subba Rao, *Adv. Synth. Catal.***355** (2013) 2297.
- [10] B. E. Blass, *Tetrahedron***58** (2002)9301.
- [11] (a) J. Yamawaki, T. Ando, and T. Hanafusa, *Chem. Lett.* (1981) 1143. (b) V. K. Yadav and K. K. Kapoor, *Tetrahedron***52** (1996)3659. (c) B. A. Alloum, D. Villemin, *Synth. Commun.* **19** (1989) 2567. (d) G. W. Kabalka, L. Wang, V. Namboodiri, R. M. Pagni, *Tetrahedron Lett.* **41** (2000)5151. (e) G. W. Kabalka, R. M. Pagni, C. M. Hair, *Org. Lett.* **1** (1999)1423.
- [12] (a) R. Hosseinzadeh, M. Tajbakhsh, M. Mohadjerani, H. Mehdinejad, *Synlett* (2004) 1517. (b) R. Hosseinzadeh, M. Tajbakhsh, M. Mohadjerani, M. Alikarami, *Synlett*(2005) 1101. (c) R. Hosseinzadeh, M. Tajbakhsh, M. Alikarami, *Tetrahedron Lett.* **47** (2006)5203. (d) R. Hosseinzadeh, M. Tajbakhsh, M. Alikarami, *Synlett* (2006) 2124. (e) R. Hosseinzadeh, M. Tajbakhsh, M. Mohadjerani, M. Alikarami, *J. Het. Chem.***45** (2008)1815. (f) R. Hosseinzadeh, Y. Sarrafi, M. Mohadjerani, F. Mohammadpourmir, *Tetrahedron Lett.* **49** (2008) 840. (g) R. Hosseinzadeh, H. Golchoubian and M. Masoudi, *J. Chin. Chem. Soc.***55** (2008) 649. (h) R. Hosseinzadeh, M. Tajbakhsh, M. Mohadjerani, P. Rezaei, M. Alikarami, *Synth. Commun.* **38** (2008) 3021. (i) R. Hosseinzadeh, M. Tajbakhsh, M. Mohadjerani, E. Ghorbani, *Chin. J. Chem.***26** (2008) 2120. (j) R. Hosseinzadeh, M. Tajbakhsh, M. Mohadjerani, M. Alikarami, *J. Chem. Sci.* **122** (2010), 143.
- [13] (a) J. B. Hyne, J. W. Greidanus, *Canadian Journal of Chemistry* **47** (1969)803. (b) A. Corren, M. Carrial, C. Bolm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008)2880.(c) G. Illuminati, and H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.***71**(1949)3349.

