

# 福島県立医科大学 学術機関リポジトリ



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | 銅触媒を用いたジカルコゲニド結合の開裂を伴う炭素 - 硫黄結合形成反応   |
| Author(s)    | 谷口, 暢一  |
| Citation     | 福島県立医科大学総合科学教育研究センター紀要. 1: 8-14   |
| Issue Date   | 2012-11-27  |
| URL          | <a href="http://ir.fmu.ac.jp/dspace/handle/123456789/335">http://ir.fmu.ac.jp/dspace/handle/123456789/335</a> |
| Rights       |   |
| DOI          |   |
| Text Version | publisher   |

This document is downloaded at: 2024-07-25T01:27:36Z

## 銅触媒を用いたジカルコゲニド結合の開裂を伴う炭素 - 硫黄結合形成反応

谷口暢一

福島県立医科大学医学部自然科学講座(化学)

銅触媒によるジカルコゲニド化合物を用いた炭素 - カルコゲン結合の形成において、ハロゲン化アリールを用いた場合には、還元的条件において、目的のモノカルコゲニド化合物を合成することができる。一方、有機ボロン酸を用いた場合には、酸化的条件下において、反応を実行することが可能である。これらの方法では、いずれの場合にもジカルコゲンの両方のカルコゲニド基を有効に利用することができる。

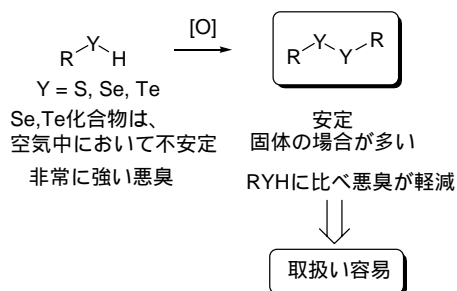
Received 18 August 2012, Accepted 18 September 2012

## 1. 序論

遷移金属触媒を用いる芳香族炭素 - カルコゲン結合の構築は、これまでに数多くの研究が報告されている[1]。一般的に、これらの反応では、塩基性条件下においてハロゲン化アリールとカルコゲノールとの組み合わせによって行われている。

しかしながら、通常利用されるカルコゲノールは、大気下にて不安定であり、かつ不快臭を有するため、その取り扱いが容易ではない(Figure 1)。一方、その二量化体であるジカルコゲニド化合物は、大気下においても安定で、かつ、分子量が大きくなることで、悪臭も軽減するために非常に取り扱いが簡単である。

Figure 1. ジカルコゲニドの特性と利用



ところが、ジカルコゲニドを用いた遷移金属触媒による有機カルコゲニド化合物の合成法は、現

在に至るまで非常に少ない。しかも、ジカルコゲン分子はカルコゲニド基を2つ有するが、この両方を効率的に利用できる方法も、量論量の金属試薬を用いる反応や、不飽和炭素 - 炭素結合への付加反応に限られている[2]。多くの反応では、片方のカルコゲニド基しか用いることができないか、両論量の還元剤や酸化剤でアニオンやカチオンを発生させた後に、用いられている。

そこで、筆者は、ジカルコゲニド化合物の試薬としての効率的な利用法を開発するために、銅触媒存在下におけるアリール炭素 - カルコゲン結合の簡便な生成法の研究を行った。

## 2. 銅触媒によるヨウ化アリールとジカルコゲニドのカップリング反応

アリール炭素 - カルコゲン結合を構築する方法は、古くからよく研究されている。例えば、塩基性条件下、量論量の銅塩を用いて、チオールやセレノールとハロゲン化アリールとをカップリングさせる反応が早くから知られている[3]。現在では、この反応を改良した触媒的合成法の開発が盛んに行われており、銅[4]、パラジウム[5]、ニッケル[6]、鉄触媒[7]等が用いられている。

しかしながら、ジカルコゲニド化合物を用いる

ハロゲン化アリールとのカップリング反応は、ほとんど報告されていない。これは、ジカルコゲニド自体が遷移金属と反応することで、金属自体の反応を不活性化し、触媒化することができないためである[8]。

そこで、この問題を解決するために、還元剤存在下における銅触媒とジカルコゲニドとの組み合わせによるハロゲン化アリールのカルコゲニド化に挑戦した。

**Table 1.** ジセレニドを用いる反応条件の調査

| 2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -I |                   | + 1/2(PhSe) <sub>2</sub> |          | → 2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SePh |                            |
|--------------------------------------|-------------------|--------------------------|----------|---|----------------------------|
| <b>1a</b>                            | <b>2</b>          |                          |          |   |                            |
| entry                                | [Cu]              | additive                 | time (h) | <b>3a</b> (%) <sup>c</sup>                | <b>1a</b> (%) <sup>c</sup> |
| 1                                    | CuI               | none                     | 12       | 0   | 97                         |
| 2 <sup>b</sup>                       | none              | Mg                       | 12       | 0   | 98                         |
| 3                                    | CuI               | Mg                       | 30       | 87  | 8                          |
| 4                                    | Cu <sub>2</sub> O | Mg                       | 30       | 92  | 4                          |
| 5                                    | Cu <sub>2</sub> O | Zn                       | 30       | 54  | 35                         |
| 6                                    | Cu <sub>2</sub> O | Al                       | 30       | 75  | 16                         |

<sup>a</sup> The mixture of **1a** (0.3 mmol), **2** (0.15 mmol) and copper-catalyst in DMF (0.5 mL) were stirred at 110 °C, and Cu<sub>2</sub>O of 5 mol%, CuI of 10 mol% and additive metals of 0.6 mmol were used. <sup>b</sup> bpy was not added. <sup>c</sup> Isolated yields after silica-gel chromatography.

最初に、酸化銅(I)触媒存在下、ジフェニルジセレニド **2** と 2-ヨードトルエン **1a** を用い、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中にて反応条件の検討を行った (Table 1)。まず、還元剤を加えないと、反応は全く進行せず原料回収のみとなった (entry 1)。ところが、マグネシウムを添加すると 87% で目的のモノセレニド体を与えることが分かった (entry 2)。ヨウ化銅を用いた場合にも同様に良好な結果を与えた (entry 3)。さらに、本反応では、ジセレニド分子中の両方のセレニド基を有効に利用することもできた。

一方、銅触媒を加えず、マグネシウムの添加のみの場合には、何の生成物も得られなかった

(entry 4) [9]。他の金属還元剤を用いる反応についても検討を行ったが、満足できる収率は得られなかった (entries 5–8)。

**Table 2.** 銅触媒によるヨウ化アリールとジカルコゲニドのカップリング

| entry           | Arl <b>1</b>                                      | (RY) <sub>2</sub> | time (h) | <b>3</b> or <b>5</b> (%) <sup>c</sup> |
|-----------------|---|-------------------|----------|---------------------------------------|
| 1               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I                   | <b>2</b>          | 30       | 94                                    |
| 2               |   | <b>4a</b>         | 18       | 90                                    |
| 3               | 2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I               | <b>2</b>          | 30       | 92                                    |
| 4               |   | <b>4a</b>         | 30       | 87                                    |
| 5               |   | <b>4b</b>         | 18       | 95                                    |
| 6               |   | <b>4c</b>         | 40       | 71                                    |
| 7               | 2-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I              | <b>2</b>          | 18       | 83                                    |
| 8               |   | <b>4a</b>         | 48       | 74                                    |
| 9               | 2-AcHNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I             | <b>2</b>          | 36       | 82                                    |
| 10              |   | <b>4b</b>         | 48       | 80                                    |
| 11              | 2-F <sub>3</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I | <b>2</b>          | 18       | 89                                    |
| 12              |   | <b>4a</b>         | 72       | 80                                    |
| 13              | 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I              | <b>2</b>          | 36       | 78                                    |
| 14              |   | <b>4a</b>         | 72       | 70                                    |
| 15              | 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I               | <b>2</b>          | 36       | 85                                    |
| 16              |   | <b>4a</b>         | 72       | 73                                    |
| 17              | 4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I               | <b>2</b>          | 36       | 70                                    |
| 18 <sup>c</sup> |   | <b>4a</b>         | 72       | 75 <sup>d</sup>                       |
| 19              | 4-F <sub>3</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I | <b>2</b>          | 18       | 90                                    |
| 20              |   | <b>4a</b>         | 48       | 67                                    |
| 21              | 1-Naphtyl-I                                       | <b>2</b>          | 18       | 83                                    |
| 22              |   | <b>4a</b>         | 40       | 72                                    |

<sup>a</sup> Isolated yields after silica-gel chromatography. <sup>b</sup> Cu<sub>2</sub>O was used 10 mol%. <sup>c</sup> Using of 15 mol% CuI. <sup>d</sup> (PhS)<sub>2</sub> was used 1.0 equiv. <sup>e</sup> The yield of 1,4-Bis(phenylthio)benzene.

次に、ここで見出した条件を基にして、各種ヨウ化アリールとジセレニド **2**、及びジスルフィド **4** との反応を調べた (Table 2)。本方法は、様々なヨウ化アリールに対して適用できることが明らかになった。

さらに、この反応機構を調べるための実験も次に行った (Table 3)。

まず、マグネシウムを添加せず、金属銅 100 mol% を用いて **1a** とジフェニルジセレニド **2** との反応を行うと、目的のセレニド **3a** を 80% 収率で得ることができた (entry 1)。その量を 10 mol% にすると、**3a** は全く生成しなかった (entry 3)。しかし、マグネシウムを添加することで、その収率は 87% に向上した (entry 4)。

一方、マグネシウムを加えず、ヨウ化銅(I)を 100 mol% を用いても、反応は進行せず、**1a** が回収された (entries 5–6)。また、マグネシウムのみでは、原料のみが回収されるのみであった (entry 7)。

**Table 3.** 反応機構の調査

| 2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -I ( <b>1a</b> ) |             | + 1/2(PhSe) <sub>2</sub> ( <b>2</b> ) |                                | [Cu], bpy                           | DMF, 110 °C, 24 h | 2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SePh ( <b>3a</b> ) |
|--|-------------|---------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-------------------|---|
| entry  | [Cu] (mol%) | ArSePh <b>3a</b> (%) <sup>b</sup>     | ArI <b>1a</b> (%) <sup>b</sup> | Recov. of <b>2</b> (%) <sup>b</sup> |                   |   |
| 1 <sup>c</sup>                                     | Cu (100)    | 80                                    | 10                             | 2                                   |                   |   |
| 2 <sup>c</sup>                                     | (10)        | 0                                     | 98                             | 88                                  |                   |   |
| 3 <sup>c,d</sup>                                   | (10) + Mg   | 87                                    | 7                              | 0                                   |                   |   |
| 4  | CuI (100)   | 0                                     | 98                             | 1                                   |                   |   |
| 5  | (10)        | 0                                     | 97                             | 89                                  |                   |   |
| 6 <sup>c,d</sup>                                   | None + Mg   | 0                                     | 98                             | 98                                  |                   |   |

<sup>a</sup> **1a** and **2** were used 0.3 mmol and 0.15 mmol respectively. <sup>b</sup> Isolated yields after silica-gel chromatography. <sup>c</sup> Cu was used 75 μm powder. <sup>d</sup> Mg (0.6 mmol) was added.

これらの事実から、本反応では、ジセレニドの切断は、マグネシウムによって還元された 0 価の銅、もしくはヨウ化銅(I)によって行われる [10]。さらに、同時に生じる銅 - ジセレニド錯体も、マ

グネシウムによって還元され、最終的に銅(I)フェニルセレニドを形成しているのではないかと考えられる。

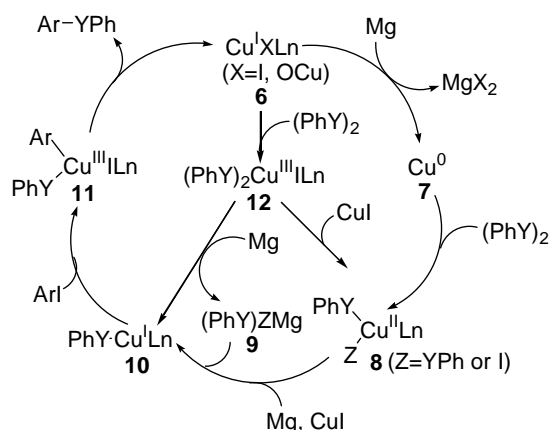
次に、中間体として生じると考えられる銅(I)フェニルカルコゲニドの反応性も調査した (Table 4) [11]。ヨードベンゼン共存下、110 °C に加熱すると、80%以上の収率でジアリールセレニドやスルフィドを得ることができた (entry 2–3)。このことから、銅(I)フェニルカルコゲニドは、本反応における中間体であると推測することができる。

**Table 4.** 中間体 PhYCu(I)の反応性の調査

| entry          | Ar                                | PhYCu | ArYPh (%) <sup>b</sup> |
|----------------|-----------------------------------|-------|------------------------|
| 1 <sup>c</sup> | Ph                                | Se    | trace                  |
| 2              | Ph                                | Se    | 81                     |
| 3              | 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | S     | 80                     |

<sup>a</sup> The mixture of **1** (0.3 mmol), bpy (0.3 mmol) and PhYCu (0.3 mmol) in DMF (1.0 mL) were stirred at 110 °C. <sup>b</sup> Isolated yields after silica-gel chromatography. <sup>c</sup> bpy was not additive.

**Figure 2.** 推測される反応機構



以上の実験結果から、反応機構は Figure 2 のように考えることができる。

まず、一価の銅触媒は、マグネシウムにより還元されて、0 価の銅 **7** が生じ、これがジフェニル

ジカルコゲニドと反応し、ジカルコゲニド結合を切断する。ここで生じた錯体 **8** は、マグネシウムによる還元を受け、銅(I)フェニルカルコゲニド **10** を与え、最終的に、ヨウ化アリールを対応するカルコゲニド体に変換する。

また、錯体 **8** の還元において、生じるフェニルカルコゲニドマグネシウム **9** は、一価の銅塩と反応することで、容易に、**10** を与える。

一方、本反応は、一価の銅塩が、ジカルコゲニド結合を切断するプロセスも考えらるが、この場合にも、最終的には、銅(I)フェニルカルコゲニド **10** を与えることで、触媒サイクルが成立しているものと推測される。

このように、銅触媒とマグネシウムの組み合わせで、ヨウ化アリールとジカルコゲニドから非対称ジアリールカルコゲニド体を合成することができた[12]。

### 3. 有機ボロン酸を用いる非対称カルコゲニド化合物の合成

酸化的条件において、炭素-硫黄原子の結合形成を行う手法には数多くの報告例があるが、一般的には、量論量の酸化剤を用いて、予め、スルフェニルカチオンを発生させる方法が利用されている[13]。しかしながら、酸化剤として空気中の酸素を用いる反応はほとんど行なわれていない。

例えば、有機ボロン酸を用いた炭素-硫黄結合の生成反応では、硫黄源としてチオールが用いられるが、量論量の二価銅塩が必要であり、触媒的反応は実現されていない[14]。また、触媒的に反応を行うにはチオイミドが用いられており[15]、ジスルフィドが用いられることはない(Scheme 3)。最近になって、反応性の高いジセレニドやジテルリドと有機ボロン酸とのカップリングを銅触媒により行う方法が報告されてる[16]。

Table 5. 最適条件の検討

| Entry          | Solvent           | <b>3</b> (%) <sup>a,d</sup> | <b>1</b> (%) <sup>a</sup> |
|----------------|-------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 1 <sup>b</sup> | PhCH <sub>3</sub> | 45                          | 46                        |
| 2              | DMF               | 82                          | 13                        |
| 3              | DMSO              | 97                          | 0                         |
| 4 <sup>b</sup> | DMSO              | 76                          | 10                        |
| 5 <sup>c</sup> | DMSO              | 18                          | 79                        |

<sup>a</sup> Isolated yields after silica-gel chromatography. <sup>b</sup> H<sub>2</sub>O was not added. <sup>c</sup> bpy was not used. <sup>d</sup> Yields of **3** are based on disulfide **1** (2 mol).

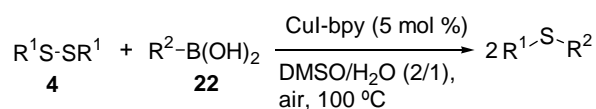
さて、酸化的条件において、ジカルコゲニドと銅触媒の組み合わせで反応を行うには、中間体として生じる不活性な銅(I)スルフィド錯体を、活性な錯体に変換する条件を調査しなければならない。

まず初めに、ジ(4-トリル)ジスルフィド **1d** とフェニルボロン酸を用いて反応条件の検討を行った (Table 5)。DMF - H<sub>2</sub>O 中、ヨウ化銅 - ビピリジル (5 mol %) を加え、空気中にて反応を行ったところ、目的物のスルフィド体 **5da** を 82% の収率で得ることができた (entry 2)。

さらに、溶媒をジメチルスルホキシド (DMSO) に変えた場合には、ジスルフィドを回収することなく目的のスルフィド **5da** のみを 97% で得ることができた (entry 3)。さらに、本反応ではジスルフィド分子の 2 つのスルフィド基を有効に利用することができた。

他の一価及び二価銅塩に関しても、満足できる結果を与えることが分かった。

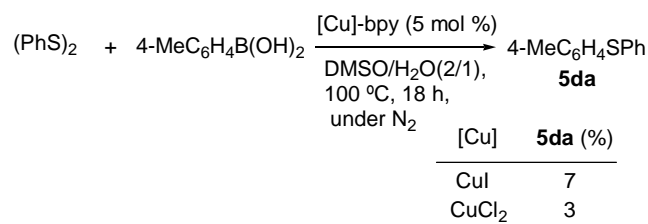
Table 6. 銅触媒によるジスルフィドと有機ボロン酸とのカップリング



| Entry           | R <sup>1</sup>                                   | R <sup>2</sup>                                    | Time (h) | 6 (%) <sup>b,c</sup> |
|-----------------|--|---|----------|----------------------|
| 1               | Ph   | Ph  | 12       | 97                   |
| 2               |  | 2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                 | 12       | 97                   |
| 3               |  | 2-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                | 24       | 50                   |
| 4 <sup>b</sup>  |  | 2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                 | 24       | 76                   |
| 5               |  | 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                 | 12       | 97                   |
| 6               |  | 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                | 12       | 98                   |
| 7               |  | 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                 | 12       | 96                   |
| 8               |  | 4-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                 | 12       | 90                   |
| 9               |  | 4-OHCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                | 12       | 98                   |
| 10              |  | 4-MeO <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 12       | 89                   |
| 11              |  | ( <i>E</i> )-PhCH=CH                              | 30       | 97                   |
| 12              | Ph   | Me  | 12       | 93                   |
| 13              |  | <i>n</i> -Bu                                      | 42       | 72                   |
| 14              | 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                | Ph  | 12       | 97                   |
| 15              | 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>               |   | 48       | 74                   |
| 16              | 4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                |   | 12       | 67                   |
| 17              | 4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  |   | 12       | 97                   |
| 18 <sup>d</sup> | 4-H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  |   | 24       | 65                   |
| 19              | 4-HO <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> |   | 42       | 72                   |

<sup>a</sup> Reaction Conditions: The mixture of **4** (0.2 mmol), **5** (0.6 mmol) and CuI-bpy (1:1, 5 mol %) in DMSO (0.2 mL) and H<sub>2</sub>O (0.1 mL) was treated at 100 °C. <sup>b</sup> Isolated yields after silica-gel chromatography. <sup>c</sup> Yields of **6** are based on disulfide **4** (2 mol). <sup>d</sup> This reaction was carried out at 90 °C.

#### Scheme 5. 窒素雰囲気下における反応性



#### Scheme 6. 中間体 PhYC<sub>u</sub>(I)の反応性



#### Figure 3. 推測される反応機構

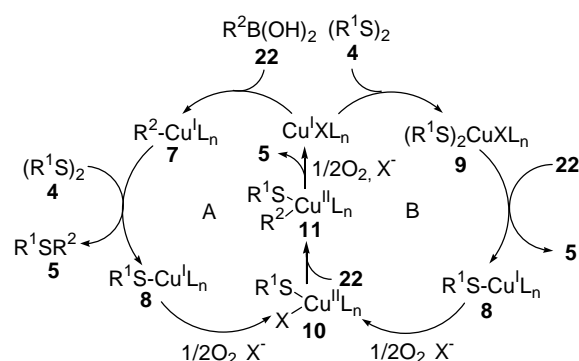
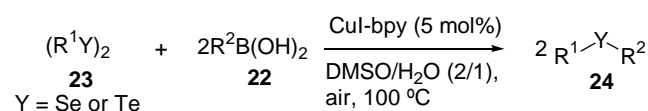


Table 7. ジカルコゲニドと有機ボロン酸のカップリング



| Entry | (R <sup>1</sup> Y) <sub>2</sub> | R <sup>2</sup>                                    | Time (h) | 8 (%) <sup>b,c</sup> |
|-------|---------------------------------|---|----------|----------------------|
| 1     | (PhSe) <sub>2</sub>             | Ph  | 12       | 93                   |
| 2     |                                 | 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                 | 12       | 98                   |
| 3     |                                 | 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                | 12       | 93                   |
| 4     |                                 | 4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                 | 12       | 83                   |
| 5     |                                 | 4-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                 | 12       | 80                   |
| 6     |                                 | 4-OHCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                | 12       | 96                   |
| 7     |                                 | 4-MeO <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 12       | 95                   |
| 8     | (PhTe) <sub>2</sub>             | Ph  | 4        | 87                   |
| 9     |                                 | 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                 | 4        | 81                   |
| 10    |                                 | 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                | 12       | 97                   |
| 11    |                                 | 4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                 | 4        | 90                   |
| 12    |                                 | 4-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                 | 12       | 79                   |
| 13    |                                 | 4-OHCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                | 12       | 88                   |
| 14    |                                 | 4-MeO <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 12       | 86                   |

<sup>a</sup> Reaction Conditions: The mixture of **7** (0.2 mmol), **5** (0.6 mmol) and CuI-bpy (1:1, 5 mol %) in DMSO (0.2 mL) and H<sub>2</sub>O (0.1 mL) was treated at 100 °C. <sup>b</sup> Isolated yields after silica-gel chromatography. <sup>c</sup> Yields of **8** are based on dichalcogenide **7** (2 mol).

Table 6 に示すように、本反応は、各種ジスルフィド化合物と有機ボロン酸とのカップリングを行うことができる。特に、ジアリールジスルフィド **4** とアリールボロン酸との反応は、良好な収率

で目的のモノスルフィド体5を与えることができる。また、本反応では、アルケニルボロン酸やアルキルボロン酸を用いることも可能である。しかしながら、ジアルキルジスルフィドを用いる反応では、低収率となった。

さて、本反応では、ジスルフィドの2つのスルフィド基を用いることができるが、その反応機構についての調査も行った。

まず、窒素下にて本反応を行ってみると、反応はほとんど進行せず、目的物は7%しか得られなかった(Scheme 5)。一方、中間体として形成されるものと考えられる銅(I)フェニルスルフィドは、空気中にてアリールボロン酸と反応し、53%で目的物5daを与えた(Scheme 6)。

これらのことから、本反応では、酸素が含まれる系において反応が促進され、かつ、銅(I)フェニルスルフィドは、酸化されることによって、有機ボロン酸と反応することができるものと推測できる。

以上の結果をまとめると、Figure 3に示すように、本反応は、次のような2つのプロセスを経ているものと考えられる[17]。

まず、サイクルAでは、ヨウ化銅は、アリールボロン酸と反応することにより銅-アリール錯体7を形成する。続いて、この錯体7は、ジスルフィド4と反応し、目的物であるモノスルフィド体5を与え、同時に、銅(I)フェニルスルフィド8を与える。そして、この錯体8は、酸素とハロゲンの存在下にて、酸化され、中間体10が生成した後、アリールボロン酸22と反応し、再びモノスルフィド体を与え、触媒サイクルが回っている。

一方のサイクルBは、まず、銅がジスルフィド結合に挿入した後、アリールボロン酸と反応することで、モノスルフィド体と銅フェニルスルフィド8を与え、触媒サイクルが回る。

さらに、本方法は、ジスルフィド化合物ばかりでなくジセレニドやジテルリドと有機ボロン酸

との反応にも適用することができる。Table 7に示すように、本反応において、ジカルコゲニド分子の両方のカルコゲニド基を有効に利用することができる。

このように、有機ボロン酸を用いてジカルコゲニド化合物とのカップリング反応を行うことで、非対称なモノカルコゲニド化合物を効率的に合成することができた[18]。

#### 4. 結論

著者は、銅触媒とジカルコゲニドとを用いて、アリール炭素-カルコゲン結合の簡便な合成法の研究を行い、ハロゲン化アリールや、有機ボロン酸のカルコゲニド化の合成法を見出した。これらの反応では、2つのカルコゲニド基を効率的に利用できることを明らかにすることができた。

#### 5. 引用文献

- [1] (a) *Comprehensive Organic Synthesis*; B. M. Trost, and I. Fleming, Eds., Pergamon Press Ltd.: New York, **1991**; Vol. 6; (b) A. Krief, In *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Eds.; Pergamon Press Ltd.: New York, **1995**, Vol. 11, Chapter 13; (c) T. Wirth, Ed. *Organoselenium Chemistry: Topics in Current Chemistry 208*; Springer-Verlag: Heidelberg, **2000**; (d) T. Kondo, T. Mitsudo, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3205; (f) S. V. Ley, A. W. Thomas, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, *42*, 5400.
- [2] (a) H. Kuniyasu, A. Ogawa, S.-i. Miyazaki, I. Ryu, N. Kanbe, N. Sonoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 9796; (b) A. Ogawa, H. Kuniyasu, K. Sato, N. Sonoda, T. Hirao, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 8361; (c) M. Arisawa, M. Yamaguchi, *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 763; (d) V. P. Ananikov, I. P. Beletskaya, G. G. Aleksandrov, I. L. Eremenko, *Organometallics*, **2003**, *22*, 1414; (f) T. Nishino, Y. Nishiyama, N. Sonoda, *Chem. Lett.*, **2003**, *32*, 928; (g) A. Bewick, J. M. Mellor, D. Milano, W. M. Owton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1.*, **1985**, 1045; (h) T. Kondo, S.-y. Uenoyama, K.-i. Fujita, T.-a. Mitsudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 482; (i) A. Kundu, S. Roy, *Organometallics*, **2000**, *19*, 105; (j) T. Nishino, M. Okada, T. Kuroki, T. Watanabe, Y. Nishiyama, N. Sonoda, *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 8696; (k) B. C. Ranu, T. Mandal, S. Samanta, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 1439. (l) S. Chowdhury, S. Roy, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 2149; (m) T. Nishino, M. Okada, T. Kuroki, T. Watanabe, Y. Nishiyama, N. Sonoda, *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 8696.
- [3] (a) F. Jourdan, *Ber.*, **1885**, *18*, 1444; (b) F. Ullmann, *Ber.*, **1903**, *36*, 2383; (c) I. Goldberg, *Ber.*, **1906**, *39*, 1691; (d) I. Goldberg, *Ber.*, **1907**, *40*, 4541.
- [4] Pd-catalyzed reactions: (a) M. Kosugi, T. Shimizu, T. Migita, *Chem. Lett.*, **1978**, 13; (b) T. Migita, T. Shimizu, Y. Asami, J. Shiobara, M. Kosugi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, *53*, 1385; (c) H. J. Cristau, B. Chabaud, C. H. Christol, *Synthesis*, **1981**, 892; (d) M. Kosugi, T. Ogata, M. Terada, H. Sano, T. Migita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1985**, *58*, 3657; (e) D. Barañano, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 2937; (f) P. G. Ciattini, E. Morera, G. Ortar, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 4133; (g) J. T. Kuethe, J. E. Cochran, A. Padwa, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 7082; (h) N. Zheng, J. C. McWilliams, F. J.

- Fleitz, J. D. Armstrong III, R. P. Volante, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 9606; (i) Y. Nishiyama, K. Tokunaga, N. Sonoda, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 1725; (j) T. Itoh, T. Mase, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 4587.
- [5] Ni-catalyzed reactions: (a) K. Takagi, *Chem. Lett.*, **1987**, 2221; (b) H. J. Cristau, B. Chabaud, A. Chêne, H. Christol, *Synthesis*, **1981**, 892; (c) C. Millois, P. Diaz, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 1705; (d) T. Yamamoto, Y. Sekine, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 1544; (e) J. F. Hartwig, D. Barrañano, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 2937; (f) K. Takagi, *Chem. Lett.*, **1985**, 1307. (g) T. Yamamoto, Y. Sekine, *Inorg. Chim. Acta.*, **1984**, *83*, 47; (h) H. Cristau, B. Chabaud, R. Labaudiniere, H. Christol, *Organometallics*, **1985**, *4*, 657.
- [6] Cu-catalyzed reactions: (a) H. Suzuki, H. Abe, A. Osuka, *Chem. Lett.*, **1980**, 1363; (b) H. Suzuki, Abe, H.; A. Osuka, *Chem. Lett.*, **1981**, 151; (c) W. R. Bowman, H. Heaney, P. H. G. Smith, *Tetrahedron Lett.*, **1984**, *25*, 5821; (d) Kwong, F. Y.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 3517; (e) R. K. Gujadhur, D. Venkataruman, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 81.
- [7] Fe-catalyzed reactions: A. Correa, M. Carril, C. Bolm, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2880(2008).
- [8] (a) R. Kumar, H. E. Mabrouk, D. G. Tuck, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1988**, 1045; (b) R. Zanella, R. Ros, M. Graziani, *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 2736; (c) C. T. Lam, C. V. Senoff, *Can. J. Chem.*, **1973**, *51*, 3790; (c) J. A. M. Canich, F. A. Cotton, K. R. Dunbar, L. R. Falvello, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 804; (d) I. Beletskaya, C. Moberg, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 3435.
- [9] (a) G. A. Olah, L. Ohannesian, M. Arvanaghi, *Chem. Rev.*, **1987**, *87*, 671; (b) C. Soboureau, M. Troupel, S. Sibille, E. d'Incan, J. Périchon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 895.
- [10] L. S. Higashi, M. Lundeen, E. Hilti, K. Seff, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 310.
- [11] Adams, R., Reifschneider, W., Ferretti, A. *Organic Syntheses*; John Wiley & Sons: New York, 1973; Collect. Vol. V, pp 107–110.
- [12] N. Taniguchi, T. Onami, *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 915.
- [13] (a) B. M. Trost, M. Ochiai, P. G. McDougal, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 7103; (b) A. Toshimitsu, T. Aoai, H. Owada, S. Uemura, M. Okano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 412; (c) A. Bewick J. M. Mellor, W. M. Owton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1985**, 1039; (d) Z. K. M. A. E. Samii, M. I. A. Ashmawy, J. M. Mello, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27*, 5289.
- [14] P.S. Herradura, K. A. Pendola, R. K. Guy, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 2019.
- [15] C. Savarin, J. Srogl, L. S. Liebeskind, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 4309.
- [16] L. Wang, M. Wang, F. Huang, *Synlett*, **2005**, 2007.
- [17] (a) D. A. Evans; J. L. Katz; T. R. West, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 2937; (b) J. P. Collman; M. Zhong, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 1233; (c) J. M. Villalobos; J. Srogl; L. S. Liebeskind, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 15734.
- [18] N. Taniguchi, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 1241.