

総合論文

銅触媒を用いた3成分カップリングによるアルケニルスルフィド・スルホンの合成

谷口 暢一

福島県立医科大学医学部自然科学講座(先端化学)

銅触媒による硫黄化合物のアルキンへの付加において、ジスルフィドを用いる反応では、 β -ハロアルケニルスルフィドを与え、スルフィン酸塩を用いると β -ハロアルケニルスルホンを選択的に合成することができた。これらの反応は、酸化的条件下、すなわち大気下において効率よく行うことができる。さらに、本化合物のハロゲンと硫黄置換基との反応性は大きく異なるため、様々な化合物へ誘導することができ、多置換アルケンを合成するための良い中間体として利用することができる。

Received 28 August 2017, Accepted 2 September 2017

1. 序論

ビニルスルフィドおよびスルホンは、有機合成の分野において様々な化合物を準備するための合成中間体として盛んに利用されている。^[1]

そのため、本化合物を合成する方法は、これまでに多くの研究がなされてきた。^[2] しかしながら、これらの反応は、決して効率的なものではなく、かつ応用性のあるものでもない。例えば、ビニルスルフィドの合成では、ジスルフィドにハロゲンを作用させてスルフェニルハライドに変換した後、アルキンやアルケンと反応させる方法を採用する。^[3] 一方、ビニルスルホンは市販のスルホニクロリドをアルキンやアルケンと反応させることで容易に目的物を合成することができる。^[4] これ以外にも、多くの反応が開発されている。^[5,6,7]

しかし、これらの方法は、限られた基質においては有効な手段であるが、目的物を簡便に合成する点においては、煩わしい試薬を用いたり、2段階以上の反応が必要がある。一方で、市販されている以外の試薬は利用し難い。

これらの問題を解決し、より簡便な方法を開発するために、遷移金属触媒を用いる反応を調査することにした。

2. 銅触媒によるジスルフィドを用いるアルキンのハロスルフェニル化

さて、アルキンへのハロスルフェニル化を行うには、スルフェニルハライドを付加させれば合成することができるが、現実にはほとんど行われていない。まず、本

反応で問題になるのは、最初にスルフェニルハライドを、ジスルフィドもしくはチオールとハロゲンを反応させて調整する必要がある。かつ、ハロゲンの利用にも問題がある。

一方、ジスルフィドを用いた遷移金属触媒による有機スルフィド化合物の合成は、現在に至るまで非常に少ない。しかも、ジスルフィド分子はスルフェニル基を2つ有するが、この両方を有効に利用できる方法も、非常に限られている。一般的には、片方のスルフィド基しか用いることができないか、過剰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。しかし、非常に安定であるため取り扱いやすい利点がある。

そこで、筆者は、このジスルフィドを用いて、銅触媒存在下におけるハロアルケニルスルフィドの簡便な生成法を検討した。

最初に、ヨウ化銅(I)-ビピリジル触媒存在下、ジフェニルジセレニド **2a** と4-オクチン **1a** を用い、酢酸中にて反応条件の検討を行った(Table 1)。まず、いくつかの臭素化剤を用いて検討したところ、テトラブチルアンモニウムブロミドを用いたときに81%の収率で目的のブロモスルフィド体 **3aa** を合成することが分かった(Entry 3)。さらに、生成物の立体化学から、アンチ付加選択的に反応が進行し、かつ、ジスルフィドの2つのスルフィド基は完全に消費されることが分かった。一方、他の配位子や銅塩も検討したが、ヨウ化銅(I)、臭化銅(I)以外は、十分に満足する結果を与えることはできなかった。

Table 1. オクチンへのブロモスルフェニル化の反応条件の検討

$\text{Pr}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pr} + (\text{PhS})_2 \xrightarrow[\text{AcOH, in air, 100 }^\circ\text{C, 18 h}]{\text{cat. [Cu] (5 mol\%), Additive}} \text{Pr}-\text{C}(\text{Br})=\text{C}(\text{SPh})-\text{Pr}$			
	1a	2a	3a
Entry	[Cu]-L	Additive	3a (%) ^a
1	CuI-bpy	KBr	38
2	CuI-bpy	BrCH ₂ CH ₂ Br	trace
3	CuI-bpy	<i>n</i> -Bu ₄ NBr	81
4	CuI-none	<i>n</i> -Bu ₄ NBr	44
5	CuI-Phen	<i>n</i> -Bu ₄ NBr	65
6	CuI-TMEDA	<i>n</i> -Bu ₄ NBr	21
7	CuBr-bpy	<i>n</i> -Bu ₄ NBr	77
8	CuCl-bpy	<i>n</i> -Bu ₄ NBr	5
9	CuBr ₂ -bpy	<i>n</i> -Bu ₄ NBr	15
10	CuCl ₂ -bpy	<i>n</i> -Bu ₄ NBr	trace
11	Cu(OAc) ₂ -bpy	<i>n</i> -Bu ₄ NBr	trace

^aIsolated yields after silica gel chromatography.

次に、ここで見出した結果を基にして、様々な、アルキン、およびジスルフィドの反応性について調査した (Table 2)。

まず、本反応では、臭素に限らず、ヨウ素や塩素を導入することができ、立体選択的に進行することが明らかになった (Entries 2–3)。また、様々なジアリールジスルフィドを利用することができた (Entries 4–7)。無論、ジアルキルジスルフィドも良好な結果を与えた (Entries 8–10)。

一方、使用可能なアルキンは、対称、非対称にかかわらず内部アルキンではよい収率で目的物を与えることができた (Entries 11–17)。残念ながら、末端アルキンでは、複雑な混合物を与え、反応を制御することはできなかった。

このように、銅触媒を用いてアルキンへのハロスルフェニル化が効率よく進行する方法を見出すことができた。

さらに、本反応の反応機構を明らかにするために、いくつかの実験を行った。

最初に、酸素の必要性について調べるために、窒素下にて、反応を行った (Scheme 1)。4-オクチンとジフェニルスルフィドの反応を行ったところ、目的のハロアルケニルスルフィドは 20% 程度しか得られず、本反応を促進させるためには、酸素が必要であることが明らかになった。

Table 2. 銅触媒によるアルキンのスルフェニル化

$\text{R}^1\text{---}\text{C}\equiv\text{C}\text{---}\text{R}^2 + 1/2(\text{R}^3\text{S})_2 \xrightarrow[\text{AcOH, in air, 100 }^\circ\text{C}]{\text{CuI-bpy (5 mol\%), } n\text{-Bu}_4\text{NX}} \text{R}^1\text{---}\text{C}(\text{X})=\text{C}(\text{SR}^3)\text{---}\text{R}^2$					
Entry	3	X	(h)	3 (%) ^a	
1	R ¹ =R ² = <i>n</i> Pr, R ³ =Ph	Br	18	81	
2	R ¹ = R ² = <i>n</i> Pr, R ³ =Ph	I	18	80	
3	R ¹ =R ² = <i>n</i> Pr, R ³ =Ph	Cl	18	42	
4	R ¹ = R ² = <i>n</i> Pr, R ³ =4-MeC ₆ H ₄	Br	18	85	
5	R ¹ = R ² = <i>n</i> Pr, R ³ =4-MeOC ₆ H ₄	Br	18	87	
6	R ¹ = R ² = <i>n</i> Pr, R ³ =4-BrC ₆ H ₄	Br	18	65	
7	R ¹ = R ² = <i>n</i> Pr, R ³ =4-O ₂ NC ₆ H ₄	Br	24	45	
8	R ¹ = R ² = <i>n</i> Pr, R ³ =Me	Br	18	74	
10	R ¹ = R ² = <i>n</i> Pr, R ³ = <i>n</i> Bu	Br	18	76	
11	R ¹ = R ² = <i>n</i> Pr, R ³ =Bn	Br	18	81	
12	R ¹ = R ² =Et, R ³ =Ph	Br	18	71	
13	R ¹ = R ² =Ph, R ³ =4-MeC ₆ H ₄	Br	42	70	
14	R ¹ =Ph, R ² =Me, R ³ =Ph	Br	18	94 (98/2) ^{c,d}	
15	R ¹ =Ph, R ² =Et, R ³ =Ph	Br	18	86	
16	R ¹ =Ph, R ² =CH ₂ OAc, R ³ =Ph	Br	48	69	
17	R ¹ =Me, R ² = CH ₂ OAc, R ³ =Ph	Br	36	85 (87/13) ^{c,d}	

^aIsolated yields after silica gel chromatography. ^bCuI was used 10 mol %.^cDetermined by ¹H NMR. ^dThese isomers can separate by silica gel chromatography. ^eRegio-isomers were obtained in the ratio of 1:1. ^f3-Phenyl-2-propyn-1-ol was used as a starting material. ^g2-butyne-1-ol was used as a starting material.

また、中間体として生成しているものと考えられる銅 (I) フェニルスルフィド **4** の反応性も調査した (Scheme 2)。本反応は、ジスルフィド **2a** の生成を伴い、目的物を 49% で与えた。

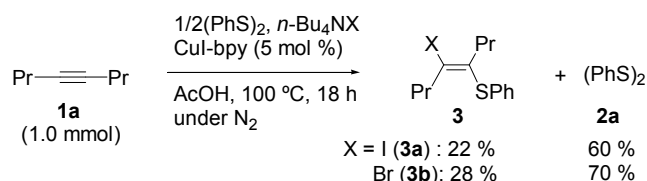
最後に、銅 (I) フェニルスルフィド **4** からのジフェニルジスルフィド **2a** ^[8] の生成についても検討した (Table 3)。すると、酢酸溶媒中において、銅スルフィド錯体からジスルフィドを収率よく与えることが明らかになった。^[9]

以上の実験結果から、反応機構は Figure 1 のように考えることができる。^[10]

最初に、ジスルフィドは、酸素存在下、銅触媒により酸化され、スルフェニルカチオンもしくはその誘導体を与える。これがアルキンと反応することにより、スルフェニル化が進行する。

エニルカチオン中間体を形成し、その後、ハロゲン存在下にて、ハロアルケニルスルフィドを生成するものと考えている。さらに、中間体として生じる銅–スルフェニル錯体は、酢酸中にて不均化反応を起こし、ジスルフィド–銅(III)錯体と0価銅を与える。その後、ジスルフィド–銅(III)錯体から、還元的脱離によりジスルフィドと銅(I)が生成し、触媒サイクルが成立しているものと推測している。

Scheme 1. 反応機構の調査



Scheme 2. 中間体 PhSCu(I)の反応性の調査

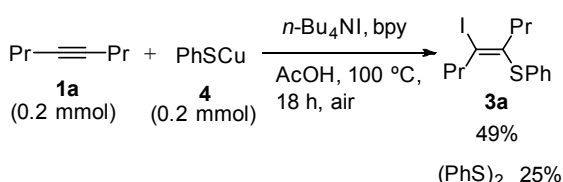
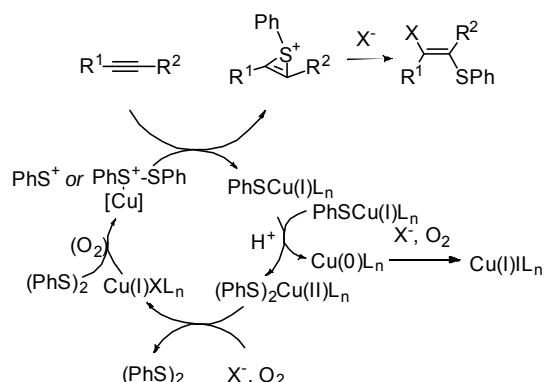


Table 3. PhSCu(I)の反応性の調査

PhSCu $\xrightarrow{\text{bpy}}$ $\frac{1}{2}(\text{PhS})_2$		
Entry	Solvent	2a (%) ^a
1	AcOH	92
2 ^b		48
3 ^c		57
4	DMF	43
5	DMSO	35

^aIsolated yield after silica gel chromatography. ^bbpy was not added. ^cThis reaction was carried out at room temperature.

Figure 1. 推測される反応機構



このように、銅触媒を用いて、アルキン、ジスルフィド、テトラブチルアンモニウムハライドの組み合わせから、様々なハロアルケニルスルフィドを立体選択的に合成できることを見出した。さらに、本反応では、ジスルフィドの両方のスルフィド基を有効に利用できることも明らかにすることができた。^[11]

3. 銅触媒によるスルフィン酸ナトリウムを用いるアルキンのハロスルホニル化

さて、前述のようにワンポットで簡便にハロアルケニルスルフィドを合成できるようになったが、この酸化物であるハロアルケニルスルホンの合成は、未だに効率的な方法がない。そこで、これまでに開発した方法を参考にして、新たな方法の検討を行った。用いる試薬としてスルフィン酸ナトリウムに着目した。本化合物は、スルホニルクロリドに比べ、安定かつ取り扱いやすい利点がある。しかしながら、現在のところ、その利用は求核付加反応に限定されている。

Table 4. 最適条件の検討^a

Ph-C≡C- $\xrightarrow{\text{4-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Na, MX, [Cu]-bpy(8 mol\%)}}$ Ph-C(X)=C(R)-SO ₂ C ₆ H ₄ Me-4				
Entry	[Cu]	MX (equiv.)	(°C)	6 (%) ^b
1	CuI	KBr (1.1)	100	40
2		KBr (3.0)	80	74
3		LiBr (3.0)	80	50
4		NaBr (3.0)	80	25
5		<i>n</i> -Bu ₄ NBr (3.0)	80	10
6	CuBr	KBr (3.0)	80	27
7	CuCl	KBr (3.0)	80	17
8	CuOAc	KBr (3.0)	80	70
9	CuCN	KBr (3.0)	80	66
10	CuBr ₂	KBr (3.0)	80	72
11	CuCl ₂	KBr (3.0)	80	26
12	Cu(OAc) ₂	KBr (3.0)	80	50

^a Reaction condition: A mixture of **5** (0.3 mmol), 4-MeC₆H₄SO₂Na (0.33 mmol), MX and CuI-bpy (1:1, 0.024 mmol) was treated in AcOH (0.3 mL). ^bIsolated yields after silica gel chromatography.

最初に、ハロアルケニルスルホンを合成するための最適な条件を見つけるために、ヨウ化銅触媒存在下、フェニルアセチレン **5a** とスルフィン酸ナトリウムとの反応を調査した (Table 4)。様々な臭化物の塩を検討したとこ

ろ、ヨウ化カリウムを用いた場合に良好な結果を与えることが分かった (Entry 2)。

さらに、各種銅塩についても調べてみると、酢酸銅(II)、シアン化銅(I)、臭化銅(II)では、中程度の収率となったものの、それ以外では十分な結果を与えることはなかった。一方、使用できる溶媒も酢酸のみであった。

次に、ここで確立した方法を用いて、更なる基質への適用性を検討した (Table 5)。

このテーブルに示されるように、本方法は、様々な基質を用いることができた。例えば、アルキンでは、末端アルキンだけでなく内部アルキンでも反応は進行する。さらに、アリールからアルキルスルフィン酸ナトリウムまで使用することができる。加えて、ハロゲンは、臭素ばかりでなくヨウ素や塩素も導入可能である。

このように、銅触媒を用いてアルキンへのハロアルケニルスルホン化を行えることが明らかになった。

さて、本反応は、どのような反応機構を経由して進行しているのか疑問が生じてくる。そこで、反応機構を明らかにするための実験を次に行った。

まず初めに、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 10%程度しか得られなかった (Scheme 3)。

このことから、本反応では、酸素により反応が促進されていることが分かり、スルフィニルアニオンは、銅触媒存在下、酸化され、ラジカルもしくはカチオン中間体を与えているものと考えられる (Scheme 4)。

これまでの実験結果から、反応機構は以下のように推測することができる (Figure 2)。^[10]

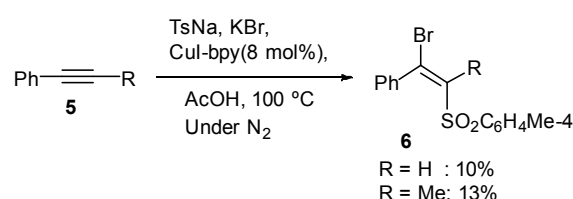
最初に、酸素存在下、銅触媒により、スルフィン酸ナトリウムは酸化され、スルフィニルラジカルを形成する。さらに、これが酸化されカチオンを与え、アルキンと反応することにより、スルホニルカチオン中間体を与え、最終的に β -ハロアルケニルスルホンを生成するものと考えている。一方、ヨウ化物イオンの酸化により生じたヨウ素のアルキンへの付加も考えられるが、ジヨードアルケンの生成は全く観察されなかったので、このプロセスによるハロアルケニルスルホンの生成はないものと考えている。

Table 5. 銅触媒によるアルキンのハロスルホン化^a

$\text{R}^1\text{—}\text{C}\equiv\text{C—R}^2 \xrightarrow[\text{AcOH, air, 80 or 100 }^\circ\text{C, 18 h}]{\text{R}^3\text{SO}_2\text{Na, MX, CuI-bpy (8 mol\%)}} \text{R}^1\text{—}\text{C}(\text{X})=\text{C}(\text{SO}_2\text{R}^3)\text{—R}^2$			
Entry	6	X	6 (%) ^b
1	R ¹ =Ph, R ² =H, R ³ =Ph	Br	74
2	R ¹ =Ph, R ² =H, R ³ =4-MeC ₆ H ₄	Br	74
3	R ¹ =Ph, R ² =H, R ³ =4-MeOC ₆ H ₄	Br	70
4	R ¹ =Ph, R ² =H, R ³ =4-AcNHC ₆ H ₄	Br	42
5	R ¹ =Ph, R ² =H, R ³ =4-ClC ₆ H ₄	Br	61 ^f
6	R ¹ =Ph, R ² =H, R ³ =4-ClC ₆ H ₄	Br	70
7	R ¹ =Ph, R ² =H, R ³ =Me	Br	62
8	R ¹ =Ph, R ² =H, R ³ =4-MeC ₆ H ₄	I	71
9	R ¹ =Ph, R ² =H, R ³ =4-MeC ₆ H ₄	Cl	69
10	R ¹ =4-MeC ₆ H ₄ , R ² =H, R ³ =4-MeC ₆ H ₄	Br	64
11	R ¹ =4-MeOC ₆ H ₄ , R ² =H, R ³ =4-MeC ₆ H ₄	Br	62
12	R ¹ =2-Py, R ² =H, R ³ =4-MeC ₆ H ₄	Br	66
13	R ¹ =nHex, R ² =H, R ³ =4-MeC ₆ H ₄	Br	35
14	R ¹ =Ph, R ² =Me, R ³ =4-MeC ₆ H ₄	Br	75 ^c
15	R ¹ =Ph, R ² =Et, R ³ =4-MeC ₆ H ₄	Br	63 ^{c,e}
16	R ¹ =Ph, R ² =CH ₂ OAc, R ³ =4-MeC ₆ H ₄	Br	70 ^{c,f}

^a Reaction condition: A mixture of **5** (0.3 mmol), RSO₂Na (0.33 mmol), MX (0.9 mmol) and CuI-bpy (1:1, 0.024 mmol) in AcOH (0.3 mL) was stirred at 80 or 100 °C. ^b Isolated yields after silica gel chromatography. ^c The reaction was performed at 100 °C using MX (0.33 mmol). ^d (E)-4-Bromo-5-(4'-methylphenylthio)-4-octene was obtained in 32%. ^e 36 h. ^f 42 h.

Scheme 3. 窒素雰囲気下における反応性



Scheme 4. 推測されるスルフィニルアニオンの酸化プロセス

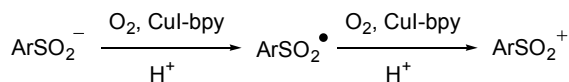
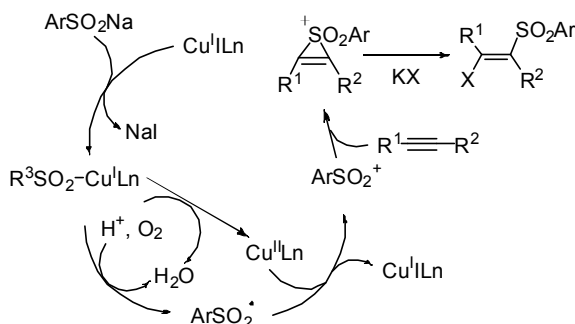


Figure 2. 推測される反応機構



このように、著者は、銅触媒を用いて、アルキン、スルフィン酸ナトリウム、ハロゲン化カリウムから、様々なハロアルケニルスルホンの立体選択的な合成に成功した。^[12]

4. ハロアルケニルスルホンのハロゲンの変換

これまでに見出されたハロアルケニルスルフィドやスルホンは、そのハロゲンと硫黄置換基との反応性が異なるため、順番に他の置換基に変換することができるものと考えられる。

Table 6. 鈴木–宮浦カップリングによるプロモアルケニルスルホンの変換反応^a

$\text{Ph}-\text{C}(\text{Br})=\text{C}(\text{SO}_2\text{Ar}^1) \xrightarrow[\text{dioxane, H}_2\text{O, 100}^\circ\text{C}]{\text{Ar}^2\text{B}(\text{OH})_2, \text{Pd}(\text{PPh}_3)_4 (5 \text{ mol}\%), \text{K}_2\text{CO}_3} \text{Ph}-\text{C}(\text{Ar}^2)=\text{C}(\text{SO}_2\text{Ar}^1)$				
Entry	Ar ¹	Ar ²	Time (h)	8 (%) ^b
1	4-MeC ₆ H ₄	4-MeC ₆ H ₄	18	94
2		4-MeOC ₆ H ₄	18	95
3		4-ClC ₆ H ₄	18	85
4		4-OHCC ₆ H ₄	20	88
5		4-MeO ₂ C ₆ H ₄	20	60
6		Me	18	trace
7	4-ClC ₆ H ₄	4-MeC ₆ H ₄	18	62

^aReaction condition: A mixture of **7** (0.2 mmol), Ar²B(OH)₂ (0.22 mmol), K₂CO₃ (0.1 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (5 mmol%) in dioxane (0.8 mL) and H₂O (0.1 mL) was stirred at 100 °C. ^bIsolated yields after silica gel chromatography.

そこで、プロモアルケニルスルホンを用いて、ハロゲンの変換について検討を行った (Table 6)。

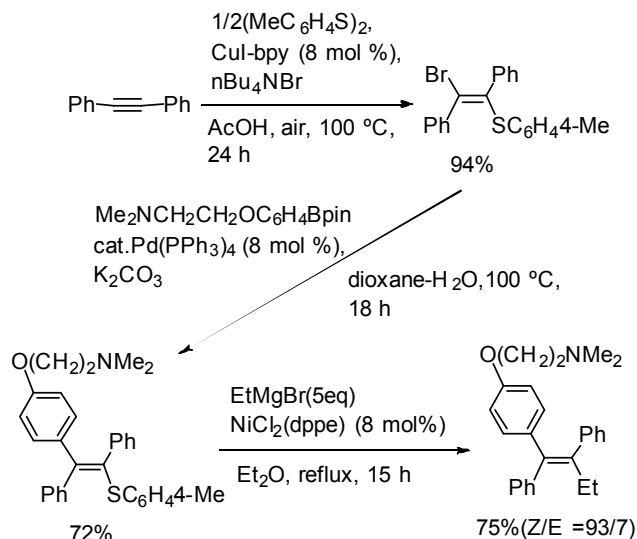
鈴木–宮浦カップリングを利用して、アリールボロン酸と Pd(PPh₃)₄ 触媒を用いて反応を行った。^[13] すると、容易にハロゲンのみをアリール基に変換でき、目的物を収率よく与えた。同時に、スルホニル基は全く反応しないことが分かった。^[12b]

5. タモキシフェンの合成

最後に、これまでに行ってきた研究を基にして、エストロゲン阻害剤である(Z)-タモキシフェンの合成を検討した (Figure 3)。

最初、ジフェニルアセチレンを出発原料にして、銅触媒存在下、プロモスルフィド化を行うと、目的物をアンチ付加選択的に 94%で得ることができた。続いて、鈴木–宮浦カップリングにより、臭素部分をアリールかし、さらに、ニッケル触媒によりエチルグリニャール試薬を作用させると、スルフィド基をエチルに変換でき、タモキシフェンを 75% (E/Z = 93/7) で合成することができた。^[11a]

Figure 3. タモキシフェンの合成



6. 結論

以上、著者は、銅触媒を用いて、アルキンへのハロスルフェニル化、およびハロスルホニル化に成功した。さらに本反応により得られた化合物は、そのハロゲンとスルフィド基もしくはスルホニル基との反応性の違いにより様々な多置換アルケンへ効率よく変換できることも明らかにすることができた。

7. 文献

- [1] (a) Perlmutter, P.; *Conjugate Addition Reactions in Organic Synthesis*; Baldwin, J. L., Magnus, F. P. D., Eds.; Pergamon Press: Oxford, **1992**. (b) Ochiai, M.; Kitagawa, Y.; Toyonari, M.; Uemura, K.; Oshima, K.; Shiro, M. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8001–8008. (c) Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Goggiamani, A.; Parisi, L. M.; Bernini, R. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5608–5614. (d) Battace, A.; Zair, T.; Doucet, H.; Santelli, M. *Synthesis* **2006**, 3495–3505. (e) Bian, M.; Xu, F.; Ma, C. *Synthesis* **2007**, 2951–2956.
- [2] (a) *Comprehensive Organic Synthesis*; Trost, B. M., Fleming, I., Eds.; Pergamon Press Ltd.: New York, **1991**, Vol. 4. (b) Krief, A. In *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G. Eds.; Pergamon Press Ltd.: New York, **1995**, Vol. 11, Chapter 13. (c) *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Eds.: Meijere, A.; Diederich, F. Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **2004**. (d) Metzner, P.; Thuillier, A.; *Sulfur Reagents in Organic Synthesis*; Katritzky, A. R.; Meth-Cohn, O.; Rees, C. W. Eds.; Academic Press: San Diego, **1994**. (e) Ley, S. V.; Thomas, A. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5400–5449. (f) Kondo, T.; Mitsudo, T. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3205–3220. (g) Beletskaya, I. P.; Ananikov, V. P. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1596–1636. (h) Partyka, D. V. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1529–1595. (i) Beletskaya, I.; Moberg, C. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2320–2354. (j) Beller, M.; Seayad, J.; Tillack, A.; Jiao, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3368–3398. (k) Kondo, T.; Mitsudo, T. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3205–3220. (l) Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3079–3159. (m) Beletskaya, I.; Moberg, C. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3435–3461. (n) Han, L.-B.; Tanaka, M. *Chem. Commun.* **1999**, 395–402.
- [3] (a) Okuyama, T.; Izawa, K.; Fueno, T. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 351–354. (b) Busi, E.; Capozzi, G.; Menichetti, S.; Nativi, C. *Synthesis*, **1992**, 643–645.
- [4] (a) Amiel, Y. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3867–3870. (b) Amiel, Y. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3691–3696.
- [5] (a) Yamashita, F.; Kuniyasu, H.; Terao, J.; Kambe, N. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 101–104. (b) Huang, X.; Xu, X.-H.; Zheng, W.-X. *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 2399–2404. (c) Murahashi, S.-I.; Yamamura, M.; Yanagisawa, K.-i.; Mita, N.; Kondo, K. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2408–2417. (d) Gridnev, I. D.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5351–5354. (e) Nebois, P.; Kann, N.; Greene, A. E. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7690–7692. (f) Kuniyasu, H.; Ogawa, A.; Miyazaki, S.-I.; Ryu, I.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9796–9803. (g) Arisawa, M.; Yamaguchi, M. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 763–764. (h) Ananikov, V. P.; Kabeshov, M. A.; Beletskaya, I. P.; Khrustalev, V. N.; Antipin, M. Y. *Organometallics* **2005**, *24*, 1275–1283. (i) Ananikov, V. P.; Gayduk, K. A.; Beletskaya, I. P.; Khrustalev, V. N.; Antipin, M. Y. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2420–2434. (j) Kuniyasu, H.; Ogawa, A.; Sato, K.-I.; Ryu, I.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5902–5903. (k) Ogawa, A.; Ikeda, T.; Kimura, K.; Hirao, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5108–5114. (l) Bäckvall, J.-E.; Ericsson, A. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5850–5851. (m) Cao, C.; Fraser, L. R.; Love, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17614–17615. (n) Usugi, S.-i.; Yorimitsu, H.; Shinokubo, H.; Oshima, K. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 601–603.
- [6] (a) Sridhar, R.; Surendra, K.; Srilakshmi, N.; Srinivas, B.; Rao, K. R. *Synlett* **2006**, 3495–3497. (b) Manarin, F.; Roehrs, J. A.; Prigol, M.; Alves, D.; Nogueira, C. W.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 4805–4808. (c) Kanemura, S.; Kondoh, A.; Yasui, H.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 506–514.
- [7] (a) Truce, W.; Wolf, G. C. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1727–1732. (b) Amiel, Y. *J. Org. Chem.* **1970**, *36*, 3691–3696. (c) Amiel, Y. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3697–3701. (d) Xiaoming, Z.; Laurean I.; Nakamura, E. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 954–956. (e) Li, X.; Shi, X.; Fang, M.; Xu, X. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 9499–9504. (f) Nair, V.; Augustine, A.; Suja, T. D. *Synthesis* **2002**, 2259–2265. (g) Mochizuki, T.; Hayakawa, S.; Narasaka, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2317–2325. (h) Katrun, P.; Chiampanichayakul, S.; Korworapan, K.; Pohmakotr, M.; Reutrakul, V.; Jaipetch, T.; Kuhakarn C. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 5633–5641.
- [8] It is reported that the thermal decomposition of CuX_2 to X_2 . Tanaka, N.; Kagawa, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 3468–3471.
- [9] For the preparation of PhSCu : Adams, R.; Reifschneider, W.; Ferretti, A. *Organic Syntheses*; John Wiley & Sons, New York, 1973; Collect. Vol. V, pp 107–110.
- [10] (a) Kochi, J. K.; *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press: London, **1978**. (b) *Modern Organocopper Chemistry*; Krause, N. Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2002**.
- [11] (a) Taniguchi, N. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2782–2790. (b) Taniguchi, N. *Synlett* **2008**, 849–852.
- [12] (a) Taniguchi, N. *Synlett* **2011**, *22*, 1308–1312. (b) Taniguchi, N. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 1984–1990.
- [13] Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.