温和条件下 Pd/ π -酸配体催化的芳基碘化物和烷基铟试剂的交叉偶联反应

靳立群 罗贤才 雷爱文*

(武汉大学化学与分子科学学院 武汉 430072)

摘要 过渡金属催化的偶联反应是构建 C—C 键的重要途径。目前主要的催化剂为钯络合物, 且对于 $\text{Csp}^2\text{-Csp}^2$ 报道的最多, 而 Csp^3 相关成键的报道则相对少一些, 主要是因为其涉及的还原消除较慢。我们曾发现 π -酸类配体可以很好地促进 $\text{Csp}^3\text{-Pd-Csp}^2$ 的还原消除, 这对于 Csp^3 相关的成键具有重要意义。报道了以膦烯烃、双烯化合物等 π -酸化合物作为配体时, 在温和条件下高选择性地实现了钯催化的芳基碘化物和烷基铟试剂的交叉偶联反应, 构建 $\text{Csp}^3\text{-ArCsp}^2$ 键。其中伯碳和仲碳的烷基铟试剂均可以很好的兼容; 另外, 进一步的研究表明, 反应可以在敞口的条件下进行, 对水和氧气可以兼容, 并可以得到较高的产率。

关键词 钯; π -酸配体; 芳基碘; 烷基铟试剂

Pd/ π -Acidic Ligand Catalyzed ArI and Alkyl-In Cross-Coupling Reactions under Mild Conditions

Jin, Liqun Luo, Xiancai Lei, Aiwen*

(College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract Transition metal-catalyzed coupling reaction is an important approach to form C—C bond, in which palladium is the most popularly used catalyst. Up to now, the formation of $\text{Csp}^2\text{-Csp}^2$ has been widely reported in the presence of palladium catalysts. However, Csp^3 -related bond formations are relatively less demonstrated owing to the slow reductive elimination of the corresponding Pd species. We have reported that π -acidic ligand could promote the reductive elimination of $\text{Csp}^3\text{-Pd-Csp}^2$, which is significant to construct $\text{Csp}^3\text{-C}$ bond. In this communication, with Pd/ π -acidic ligand as the catalyst, ArI and alkylindium reagents could be coupled together under mild conditions in high selectivity to form $\text{Csp}^2\text{-ArCsp}^3$ bond. Primary and secondary alkylindium could be tolerated. Moreover, further studies indicated that the reaction could be performed well when the reactions were open to air, suggesting that the reaction was insensitive towards moisture and oxygen.

Keywords palladium; π -acidic ligand; ArI; alkylindium reagents

1 引言

自 20 世纪 70 年代以来, 过渡金属催化的偶联反应迅猛发展, 它在构建 C—C, C—N, C—O 等成键反应表现出了强大的力量, 在材料、医药、农药以及能源等领域受到了人们的青睐; 其中钯在这一领域占据了非常重要的作用^[1,2]。2010 年的诺贝尔化学奖也授予了 Negishi, Suzuki 以及 Heck 三位有机化学家, 以表彰他们在钯催化的 C—C 成键反应这一领域中所作出的突出贡献。由此可见, 钯催化交叉偶联反应在构建化合物方面的重要性。

早期的钯催化的偶联反应是基于芳基卤化物和不同的金属试剂之间的反应, 包括格氏试剂^[3]、锌试剂^[4]、

锡试剂^[5]、硼试剂^[6]等, 也成就了一大批的人名反应。基于钯催化的偶联反应机理的研究, 一般人们认为, 反应经过 Pd^0 与芳基卤的氧化加成、金属交换和还原消除这几步基元反应^[7]。在偶联反应中, $\text{Csp}^2\text{-Csp}^2$ 相关的成键反应占据了绝大多数, 而相对来说, $\text{Csp}^2\text{-Csp}^3$ 的成键反应则相对困难, 其主要原因是当经过氧化加成和金属交换步骤后, 形成了关键中间体 [$\text{Csp}^3\text{-Pd-Csp}^2$], 一方面含有 Csp^3 钯络合物本身还原消除步骤较慢^[8-14], 另一方面在还原消除步骤中, 如果烷基部分含有 $\beta\text{-H}$, 则较容易进行的 $\beta\text{-H}$ 消除成为交叉偶联反应中的主要副反应, 而选择性则成了这类反应中需要考虑的关键问题^[15]。在还原消除的机理研究中, Yamamoto, Hartwig 等^[9,11,16-22]做了较多的工作, 他们指出大位阻贫电子的配体可以促

* E-mail: aiwenlei@whu.edu.cn

Received March 30, 2012; published May 3, 2012.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21025206, 20832003 and 20972118) and Academic Award for Excellent Ph.D. Candidates Funded by Ministry of Education of China.

项目受国家自然科学基金(Nos. 21025206, 20832003 和 20972118)和教育部学术新人奖资助。

进还原消除, 这对 Csp^3 成键化学有很重要的指导意义。

我们^[23]曾报道了 $Pd(dba)_2$ 催化的高选择性的 Csp^3-Csp^3 成键反应, Fairlamb 等^[24]也认为 dba 可以作为一类 π -酸配体有效地促进还原消除; 我们^[25]通过杂交膦配体和 π -酸性配体合成了一类膦烯炔配体 **1**, 这个配体在镍催化的芳基碘化物与烷基锌试剂的偶联反应中得到了很好的应用, 反应对伯碳、仲碳很好的兼容并且反应可以达到 20000 的 TON 值。基于对偶联反应中基元反应的关注, 我们^[26]也通过在线红外对这个反应进行了动力学研究, 表明膦烯炔配体在促进还原消除步骤中起到了非常重要的作用。同时, 我们^[27]也发现双烯配体在钯催化的 Negishi 反应中有较好的应用; 由此, 我们希望进一步的拓展 π -酸配体在交叉偶联反应中的应用。

在偶联反应的发展史上, 各种金属试剂作为亲核试剂在偶联反应中得到了广泛的应用, 其中格氏试剂和锌试剂是较早被使用的, 但是由于其很强的活泼性, 导致有些官能团不能很好的兼容, 目前, Knochel 等^[28-30]通过加入添加剂到锌试剂中, 大大拓展了锌试剂的使用范围, 但是各种盐对反应也起到了不同的影响; 硼试剂和锡试剂在偶联反应中表现出了较好的官能团兼容性, 但是相对来说硼试剂的反应体系往往需要加入添加剂促进其发生转金属^[31]。锡试剂是近期发展起来的金属试剂, Sarandeses 等^[32]在 1999 年首次报道了 $Pd(PPh_3)_4$ 催化的 ArX ($X=I, OTf$) 与锡试剂的偶联反应, 他们发现通过有机锂或者格氏试剂与 $InCl_3$ 可以得到不同形式的锡试剂, 比如 R_3In , R_2InCl 或者 $RInCl_2$, 不同形式的锡试剂具有不同的转金属能力。之后, 他们采用几乎相同的反应体系将反应底物进行了扩展, 如酰氯、烯基卤等^[33-38]; Lee 等^[39]对锡试剂参与的偶联反应也进行了研究, 与 Sarandeses 等的制备方法不同的是, 他们采用单质锡与烯丙基卤进行原位生成的锡试剂实现了 $100^\circ C$ 下钯催化的 ArI 的偶联, 其中 PPh_3 作为配体。而后他们^[40]也报道了 $Pd(PPh_4)_3$ 催化的锡试剂参与的羰基化反应, 说明锡试剂对醇等质子性溶剂可以兼容。最近, Knochel 等^[41]发现过量的 $LiCl$ 可以促进锡与苄卤反应生成苄基锡试剂, 在 $Pd/S-Phos$ 催化下可以实现芳基碘或者溴的偶联, 这扩大了锡试剂在偶联反应中的应用。我们课题组^[23,42]也在 2008 年报道了 $Pd(dba)_2$ 催化的锌试剂与锡试剂的氧化羰基交叉偶联反应。最近, Lee 等^[43]也报道了 $Pd/XantPhos$ 催化的 $ArBr$ 与 $(RS)_3In$ 之间的交叉偶联反应。

在过去几年锡试剂参与的偶联反应中, 大部分催化剂为 PPh_3 或者 $dppf$ 等膦配体作为配体, 而且反应温度相对较高, 需要 THF 回流甚至 $100^\circ C$ 。而且在前面介绍的偶联反应中, 虽然 Sarandeses 等报道了部分烷基锡试剂的反应 (Me , $n-Bu$, $c-C_3H_5$), 但是主要仍然集中在 Csp^2 或者 Csp 的偶联中。考虑到 π -酸类配体不但可以很好地促进 $Csp^3-Pd-Csp^2$ 的还原消除, 而且可以很好地兼容含有 $\beta-H$ 的烷基金属试剂, 从而更好地构建 Csp^3-Csp^2 ; 另

外锡试剂独特的转金属能力和对水氧的稳定性促使我们试图进行芳基碘与烷基锡试剂的偶联(以仲碳并且含有 $\beta-H$ 的环己基锡试剂为模型反应进行讨论), 检验这类配体在此偶联反应中的表现。研究表明, Pd/π -酸配体催化的芳基碘与烷基锡试剂可以在室温下很好的偶联, 并且对条件的进一步探讨中发现反应对空气稳定, 这对进一步的机理方面的研究和底物的扩展具有良好的导向作用。

2 结果与讨论

2.1 不同钯催化剂催化的芳基碘与烷基锡试剂偶联反应比较

我们首先探讨了不同钯催化剂催化的芳基碘化物与烷基锡试剂的反应情况。在 Csp^3 成键反应中, 伯碳相对来说最为容易, 仲碳次之, 叔碳最难; 我们在之前的研究中发现 π -酸配体对仲碳的还原消除有很好的促进作用; 所以我们选用具有挑战性的仲碳-环己基锡试剂作为金属试剂来进行反应条件的探讨如表 1 所示。

表 1 不同催化剂催化的邻碘乙酯 **1** 与环己基锡试剂 **2** 的偶联反应
Table 1 Different catalysts catalyzed cross-coupling between ethyl 2-iodobenzoate **1** and tri-cyclohexylindium reagent

Entry	Cat.	Yield ^a /%		
		3	4a	5
1	$PdCl_2(dppf)$	17	16	trace
2	$PdCl_2(MeCN)_2$	2	37	trace
3	$PdCl_2(PPh_3)_2$	24	5	trace
5	$Pd(dba)_2/L1$	trace	>98%	trace
6	催化剂 b	trace	>98%	trace

^a The yield was obtained from GC with naphthalene as the internal standard.

在 $30^\circ C$, 5 mol% 催化剂, 反应时间 8 h 的条件下, 以钯催化的对碘苯甲酸乙酯 **1** 和三环己基锡试剂 **2** 的交叉偶联为模型反应, 我们对在偶联反应中应用较多的几个催化剂和 π -酸类配体催化剂 **a** 和 **b** 的情况进行了比较。如图 1 所示, 反应中主要的副产物为芳基碘脱卤得到的苯甲

酸乙酯 **3**, 在所有尝试的反应中, **1** 的自偶联反应几乎没有发生; 而不同的催化体系下, **1** 的脱卤反应与交叉偶联反应存在着竞争. 当使用 PdCl_2dppf 作为催化剂时, 反应仅得到产率为 16% 的目标产物 **4a**, 并且有 17% 的副产物 **3** 生成, 所以反应的选择性比较差 (Entry 1); 而 $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 作为催化剂时, 虽然副产物 **3** 只有 2%, 但是交叉偶联产物的产率仅有 37% (Entry 2); $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 催化的反应中, 脱卤反应占主导, 仅得到了 5% 的交叉偶联产物 (Entry 3). 当我们使用催化剂 **a** ($\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{L1}$) 时, 反应高选择性地得到了目标产物, 产率 >98% (Entry 4); 相对照的使用催化剂 **b** 的反应中, 也得到了较好的结果, 反应选择性几乎达到 100% (Entry 5).

基于这样的结果, 我们进一步讨论了催化剂 **a** 和 **b** 催化的 **1** 与 **2** 的交叉偶联反应, 重点研究了不同形式的烷基铟试剂及其不同当量的铟试剂对反应选择性和产率的影响.

如表 2 所示, 与表 1 相同的反应条件下, 相对于芳基碘 **1**, 当使用 1.1 当量的铟试剂 **2** 时, 催化剂 **a** 催化的模型反应产率选择性很高, 分离产率达到 90% (Entry 1); 当使用 0.7 当量的铟试剂时, 交叉偶联产物 **4a** 的产率稍微降低至 90% (Entry 2), 而继续降低铟试剂的当量至 0.4 倍时, **4a** 的产率仅有 33% (Entry 3); 同样, 催化剂 **b** 催化的模型反应中, 减少铟试剂的使用量, 产率从 >98% 降至 61% (Entries 4~6); 当使用二环己基铟试剂时, 无论是催化剂 **a** 还是催化剂 **b** 的体系, 交叉偶联产物的产率只有 50% 左右 (Entries 7 和 8). 由此我们认为, 三烷基铟试剂在这个反应中表现出了较高的转金属能力, 而二烷基

表 2 对烷基铟试剂的优化

Table 2 The optimization of alkylindium reagents

Entry	1	2 (equiv.)	Cat.	Yield of 4a ^a /%
1	1	1.1	a	>98/90 ^c
2	1	0.7	a	90
3	1	0.4	a	33
4	1	1.1	b	>98
5	1	0.7	b	61
6	1	0.4	b	65
7 ^b	1	1.1	a	48
8 ^b	1	1.1	b	53

^a The yield was obtained from GC with naphthalene as the internal standard.

^b The alkylindium reagent was bi-cyclohexylindium chloride. ^c The yield was isolated yield.

铟试剂则较差; 膦烯配体和双烯配体在反应的选择性上表现出了较大的优势. 接下来, 我们以催化剂 **a** 体系进行芳基碘物化与三烷基铟试剂底物扩展的进一步研究.

2.2 底物拓展

当反应条件优化好以后, 我们接下来进行底物拓展验证此催化体系的底物适用性. 首先改变烷基铟试剂, 如表 3 所示, 使用长链的烷基 $i\text{-C}_8\text{H}_{17}$ -和 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ -铟试剂时, 在此催化条件下可以得到 >98% 和 81% 的交叉偶联产物 (Entry 1 和 Entry 2), $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ -的铟试剂也可以得到中等产率, 短链烷基 $n\text{-C}_4\text{H}_9$ -的铟试剂可以得到 72% 的交叉偶联产物; 而对于仲碳的烷基铟试剂, 如 $i\text{-C}_4\text{H}_9$ -和 $i\text{-C}_3\text{H}_7$ -, 总的交叉偶联产物的产率较好, 但是主要分离得到的是其异构化产物 (Entries 5 和 6) 如图式 1 所示, 当生成关键中间体 $i\text{-Pr-Pd-Ar}$ 后, 反应可能经过两步途径, 或者经过还原消除 I 生成交叉偶联产物 **4f-1**; 或者发生 $\beta\text{-H}$ 消除 II, 然后进一步烯烃插入 III 得到 $n\text{-Pr-Pd-Ar}$, 最后经过还原消除 IV 得到异构化的产物 **4f-2**, 两个途径是相互竞争的; 当使用三叔丁基铟试剂时, 没有得到交叉偶联产物.

表 3 催化剂 **a** 催化的芳基碘 **1** 与不同烷基铟试剂的交叉偶联反应

Table 3 Catalyst **a** catalyzed cross-coupling between ArI **1** and different alkylindium reagents

Entry	R_3In (1.1 equiv.)	ArR	Yield ^a /%
1	$(i\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{In}$	4b	>98
2	$(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{In}$	4c	60
3	$(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{In}$	4d	81
4	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{In}$	4e	72
5	$(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{In}$	4f	89 (2.8 : 1 ^b)
6	$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{In}$	4g	75 (1.4 : 1 ^b)
7	$(\text{cyclohexyl})_3\text{In}$	4a	90
8	$t\text{-Bu}_3\text{In}$	4h	no

^a The yield was isolated yield. ^b It was the isolated yield of mixture, in which the major was the isomerization product. ^c It was the isolated yield of mixture, in which the major was the isomerization product.

之后, 对不同的芳基碘化物与三环己基铟试剂的交叉偶联反应进行了尝试. 我们拓展芳基碘化物的时候, 发现室温条件下 12 h 后原料仍然没有转化完全, 所以在这一部分的拓展中, 我们在 60 °C 下进行, 4 h 以后监测

图式 1 异丙基铟试剂反应中异构化的可能的机理

Scheme 1 The possible mechanism of isomerization for isopropylindium reagents

表 4 催化剂 **a** 催化的不同芳基碘与三环己基铟试剂的交叉偶联反应
Table 4 Catalyst **a** catalyzed cross-coupling between different ArI and tri-cyclohexylindium reagent

$\text{ArI} + \left(\text{C}_6\text{H}_{11}\right)_3\text{In} \xrightarrow[\text{THF, 60 } ^\circ\text{C, 4 h}]{5 \text{ mol\% Cat. a}} \text{Ar-C}_6\text{H}_{11}$			
Entry	ArI	Ar-R	Yield ^a
1		4i	93
2		4j	73
3		4k	>98
4		4l	78
5		4m	n.r.

^a The yield was isolated yield.

反应发现原料基本转化完全, 如表 4 所示, 当富电子的甲酰邻碘苯胺参与此反应时, 可以分离得到 93% 的交叉偶联产物(Entry 1); 邻硝基碘苯也可以很好地进行此反应, 高产率的得到交叉偶联产物; 对氯碘苯, 对碘苯乙酮也可以很好的兼容; 对碘苯胺在这个反应体系中没有转化; 我们也尝试了富电子的对碘苯甲醚的反应, 发现转化率也较低; 所以我们推测膦烯烃作为 π -酸配体确实可以促进 Csp^3 的还原消除, 但是同时也是不利于氧化加成的, 尤其是相对来说氧化加成较难的富电子的芳基碘化物。

2.3 敞口反应的初步尝试

我们曾报道了烷基铟试剂参与的氧化羰基化反应, 铟试剂与醇可以很好的兼容, 表明铟试剂是一个较稳定

的金属试剂, 对活泼质子相对稳定, 所以我们进一步尝试了敞口反应, 进一步探讨反应对水氧的敏感性。

如表 5 所示, 在敞口的反应条件下, 我们发现, 芳基碘 **1** 与不同的烷基铟试剂可以很好的偶联, PhCH_2CH_2 -铟试剂可以得到 88% 的分离产率。这些结果表明, 这个反应对水氧是不敏感的。

表 5 敞口条件下进行的催化剂 **a** 催化的芳基碘化物与烷基铟试剂的反应

Table 5 Catalyst **a** catalyzed cross-coupling between ArI and alkylindium reagents when the reaction was open to air

$\text{ArI} + \text{R}_3\text{In} \xrightarrow[\text{THF, 30 } ^\circ\text{C, open to air}]{5 \text{ mol\% Cat. a}} \text{Ar-R}$			
Entry	R_3In	Ar-R	Yield ^a /%
1	$\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{In}$	4n	88
2	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{In}$	4o	76

^a The yield was isolated yield.

3 结论

Pd/π -酸配体可以很好地催化芳基碘化物和含有 β -H 的烷基铟试剂的交叉偶联反应, 产率在 60%~100% 之间, 其中长链烷烃、短链烷烃以及仲碳的环己烷均可以很好的兼容, 不同的芳基碘化物也可以兼容, 实现了在温和条件的 Csp^3 -Ar(Csp^2)成键反应; 并且, 反应可以在敞口条件下进行, 说明这个反应体系对水氧不敏感。

4 实验部分

4.1 仪器与试剂

气质联用谱仪(GC-MS): Varian GC-MS3900-2100T; 核磁共振仪(NMR): Varian Mercury VX300 (300 MHz); 手套箱(Glove Box): VAC OMNI-LAB 102283; 膦烯烃配体, 双烯配体的制备请见后面介绍, 其他配体购自 Acros, 直接使用; 石油醚、乙酸乙酯均为工业级, 重蒸后使用; THF: 先用钠丝将分析纯 THF 处理至无气泡产生, 然后在 N_2 气氛下加入适量二苯甲酮作指示剂, 压入金属钠丝回流至溶液变为均一蓝色后蒸馏得到; 硅胶为分析纯, 200~300 目, 120 $^\circ\text{C}$ 活化 2 h 后使用; 无水硫酸钠, 乙醇, 乙醚等常用试剂均为分析纯, 直接使用; 所有实验均使用标准 Schlenk 管作为反应容器。

4.2 原料制备

无水三氯化铟的制备: 将三氯化铟和二氯亚砷在 Schlenk 瓶中回流, 待体系不再产生气体之后, 再回流 3~5 h, 将二氯亚砷减压蒸干, 得到白色粉末状的水三氯化铟, 将其封好放入手套箱中待用。

双烯催化剂(**b**)的制备: 在一干燥的氮气保护的三口圆底烧瓶中加入 1.58 g (8.94 mmol) PdCl_2 , 7.4 g (31.3 mmol) 双烯配体^[27], 5.87 g (71 mmol) 无水醋酸钠和无水

甲醇 200 mL, 40 °C 下搅拌回流过夜. 加入脱氧的水洗涤, 用脱氧的二氯甲烷萃取多次(如果有钯黑出现则先用布氏漏斗进行抽滤), 合并有机相, 无水硫酸钠干燥, 先用旋转蒸发器浓缩除去甲醇和二氯甲烷, 然后用油泵抽干至出现晶体, 得到络合物 6.7 g.

三环己基铟试剂的制备: 25 mL 的 Schlenk 管经过干燥后转移到手套箱中, 称 120 mg (0.55 mmol) 无水三氯化铟于 Schlenk 管中, 塞好橡胶塞从手套箱中转移出来. 加入无水无氧 THF 0.6 mL 使三氯化铟溶解, 之后在冰水浴中将 1.5 mL (1.0 mol·L⁻¹, 1.5 mmol) 环己烷格氏试剂滴加到三氯化铟溶液中, 然后升至室温, 搅拌 2 h.

4.3 实验操作步骤

2-环己基-苯甲酸乙酯(4a)的制备: 称量 79.8 mg (0.28 mmol) 邻碘苯甲酸乙酯, 7.5 mg (5 mol%) Pd(dba)₂, 5.1 mg (5 mol%) 膦烯炔配体于一干燥的 10 mL Schlenk 瓶中, 将体系抽真空, 充氮气三次后, 氮气保护下依次加入 1.2 mL (0.25 mol·L⁻¹, 0.3 mmol) 三环己基铟试剂, 30 °C 下反应 8 h 后, 加入 30 mL 饱和氯化铵溶液洗涤体系, 分别用 20 mL 乙醚萃取三次, 合并有机相, 无水硫酸钠干燥 0.5 h, 浓缩有机相, 进行柱层析分离, 淋洗剂为 *V*(乙酸乙酯): *V*(石油醚)=1:200, 得到产品 60.5 mg, 分离产率为 90%.

References

- [1] Negishi, E.-I.; Meijere, A. D. *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Wiley-Interscience, New York, 2002.
- [2] Tsuji, J. *Transition Metal Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester, New York, 2000.
- [3] Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374.
- [4] King, A. O.; Okukado, N.; Negishi, E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 683.
- [5] Milstein, D.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4992.
- [6] Miyauchi, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3437.
- [7] Meijere, A. D.; Diederich, F. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [8] Gillie, A.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4933.
- [9] Tatsumi, K.; Hoffmann, R.; Yamamoto, A.; Stille, J. K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 1857.
- [10] Edelbach, B. L.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2843.
- [11] Culkin, D. A.; Hartwig, J. F. *Organometallics* **2004**, *23*, 3398.
- [12] Espinet, P.; Echavarren, A. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4704.
- [13] Yamamoto, A. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4499.
- [14] Casares, J. A.; Espinet, P.; Fuentes, B.; Salas, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3508.
- [15] Luh, T.-Y.; Leung, M.-K.; Wong, K.-T. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3187.
- [16] Komiya, S.; Abe, Y.; Yamamoto, A.; Yamamoto, T. *Organometallics* **1983**, *2*, 1466.
- [17] Nakazawa, H.; Ozawa, F.; Yamamoto, A. *Organometallics* **1983**, *2*, 241.
- [18] Ozawa, F.; Fujimori, M.; Yamamoto, T.; Yamamoto, A. *Organometallics* **1986**, *5*, 2144.
- [19] Koizumi, T.-A.; Yamazaki, A.; Yamamoto, T. *Dalton Trans.* **2008**, 3949.
- [20] Roy, A. H.; Hartwig, J. F. *Organometallics* **2004**, *23*, 1533.
- [21] Hartwig, J. F. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1936.
- [22] Stambuli, J. P.; Weng, Z.; Incarvito, C. D.; Hartwig, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 7674.
- [23] Zhao, Y.; Wang, H.; Hou, X.; Hu, Y.; Lei, A.; Zhang, H.; Zhu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15048.
- [24] Fairlamb, I. J. S. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 3645.
- [25] Luo, X.; Zhang, H.; Duan, H.; Liu, Q.; Zhu, L.; Zhang, T.; Lei, A. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4571.
- [26] Zhang, H.; Luo, X.; Wongkhan, K.; Duan, H.; Li, Q.; Zhu, L.; Wang, J.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K.; Marder, T. B.; Lei, A. *Chem. Eur. J.* **2009**, 3823.
- [27] Liu, Q.; Duan, H.; Luo, X.; Tang, Y.; Li, G.; Huang, R.; Lei, A. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1349.
- [28] Knochel, P.; Jones, P. *Organozinc Reagents: A Practical Approach*, Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [29] Krasovskiy, A.; Knochel, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3333.
- [30] Jin, L.; Liu, C.; Liu, J.; Hu, F.; Lan, Y.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K.; Marder, T. B.; Lei, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16656.
- [31] Braga, A. A. C.; Morgon, N. H.; Ujaque, G.; Maseras, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9298.
- [32] Pérez, I.; Sestelo, J. P.; Sarandeses, L. A. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1267.
- [33] Pérez, I.; Sestelo, J. P.; Sarandeses, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4155.
- [34] Pena, M. A.; Pérez, I.; Sestelo, J. P.; Sarandeses, L. A. *Chem. Commun.* **2002**, 2246.
- [35] Pena, M. A.; Sestelo, J. P.; Sarandeses, L. A. *Synthesis* **2003**, 780.
- [36] Pena, M. A.; Sestelo, J. P.; Sarandeses, L. A. *Synthesis* **2005**, 485.
- [37] Pena, M. A.; Sestelo, J. P.; Sarandeses, L. A. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1271.
- [38] Riveiros, R.; Saya, L.; Sestelo, J. P.; Sarandeses, L. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 1959.
- [39] Lee, P. H.; Sung, S.; Lee, K. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3201.
- [40] Lee, P. H.; Sung, S.; Lee, K. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1103.
- [41] Chen, Y.-H.; Sun, M.; Knochel, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2236.
- [42] Jin, L.; Zhao, Y.; Zhu, L.; Zhang, H.; Lei, A. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 630.
- [43] Lee, P. H.; Park, Y.; Park, S.; Lee, E.; Kim, S. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 760.

(Cheng, F.)