铜催化 α -重氮酮对硼氢键的不对称插入反应

程清卿 许唤 朱守非* 周其林

(南开大学元素有机化学研究所 天津化学化工协同创新中心 天津 300071)

摘要 手性有机硼化合物在有机合成、医药、材料等诸多领域中有广泛的应用,发展该类化合物的高效合成方法一直广受关注。此前,我们发展了过渡金属催化卡宾对硼氢键(B—H)的插入反应,并实现了 α -重氮酯对 B—H 键的不对称插入反应。本文以手性螺环双噁唑啉配体和铜的络合物作为催化剂,首次实现了 α -重氮酮对磷-硼烷加合物的 B—H 键不对称插入反应,获得了较高的收率和高达 83% *ee* 的对映选择性。该研究成果是为数不多的以 α -重氮酮作为卡宾前体的不对称杂原子氢键插入反应,为手性 α -硼取代酮化合物这类新的有机硼化合物的合成提供了有效方法。

关键词 不对称催化; 卡宾插入反应; α -重氮酮; 硼烷加合物; 手性螺环配体

Enantioselective Copper-Catalyzed B—H Bond Insertion Reaction of α -Diazoketones

Cheng, Qingqing Xu, Huan Zhu, Shoufei* Zhou, Qilin

(State Key Laboratory and Institute of Elemento-Organic Chemistry, Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Chiral organoboron compounds are widely used in organic synthesis, materials science, medicine, and other fields, and the development of methodologies for the synthesis of these compounds is a highly active and rewarding area of research. Enantioselective transition-metal-catalyzed carbenoid insertion into heteroatom-hydrogen (X—H) bonds is an efficient strategy for the formation of carbon-heteroatom (C—X) bonds and related chiral centers. The enantioselective boron-hydrogen (B—H) bond insertion reaction provides an ideal approach to chiral organoboron compounds. In our previous study, we developed a copper-catalyzed asymmetric B—H bond insertion reaction of α -diazoesters with phosphine-borane adducts with high yields and high enantioselectivities. Herein, we report the first enantioselective B—H bond insertion reaction of α -diazoketones, another readily available carbene precursors. Firstly, various borane adducts were evaluated, and dimethylphosphine-borane gave the best result. Then, the reaction conditions were carefully optimized, and Cu(MeCN)₄PF₆/(*R*_a,*S*,*S*)-Ph-SpiroBOX proved to be the most efficient catalyst. Under optimal reaction conditions, the substrate scope of the reaction was investigated. A variety of α -diazoketones underwent the B—H bond insertion reaction affording the desired α -borylketones in good yields with moderate to good enantioselectivities (up to 83% *ee*). This reaction represents one of the few enantioselective X—H insertion reactions using α -diazoketones as carbene precursors. A typical procedure for the enantioselective copper-catalyzed B—H bond insertion of α -diazoketones is as follows: The powered Cu(MeCN)₄PF₆ (5.6 mg, 0.015 mmol, 5 mol%) and (*R*_a,*S*,*S*)-Ph-SpiroBOX (**4a**, 9.2 mg, 0.018 mmol, 6 mol%) were introduced into an oven-dried Schlenk tube in an argon-filled glovebox. After CH₂Cl₂ (3 mL) was injected into the Schlenk tube, the solution was stirred at 25 °C under the argon atmosphere for 2 h. Then dimethylphosphine-borane (**2e**, 22.8 mg, 0.3 mmol) and 1-diazo-1-phenylpropan-2-one (**1a**, 48.1 mg, 0.3 mmol) were introduced into the reaction tube subsequently. The resulting mixture was stirred at 25 °C until the diazo compound disappeared. After concentration *in vacuo*, the residue was purified by flash chromatography on silica gel (petroleum ether/acetone, *V*:*V*=6:1) to give (+)-1-(dimethylphosphine-boryl)-1-phenylpropan-2-one (**3ae**, 52.4 mg, 0.252 mmol, 84% yield) as a colorless oil.

Keywords asymmetric catalysis; carbene insertion; α -diazoketone; borane adduct; chiral spiro ligand

1 引言

手性有机硼化合物在有机合成、材料科学、生物医药等领域有着十分广泛的应用^[1],因而对于这类化合物的合成一直是有机化学领域研究的热点^[2]。过渡金属催

化卡宾对杂原子氢键(X—H)的不对称插入反应能够方便地构筑碳杂原子键(C—X),同时具有反应活性高、选择性可控、条件温和等特点,在有机合成中具有广阔的应用前景,近年来已经取得了一些重要进展^[3]。过渡金属催化的不对称硼氢键(B—H)插入反应是构筑碳硼键

* E-mail: sfzhu@nankai.edu.cn

Received February 11, 2015; published March 4, 2015.

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, the National Basic Research Program of China (973 Program, No. 2012CB821600) and the “111” Project of the Ministry of Education of China (No. B06005).

项目受国家自然科学基金、国家重点基础研究发展计划(973 计划, No. 2012CB821600)和教育部“111”引智计划(No. B06005)资助。

(C—B), 合成手性有机硼化合物的较为理想的方法之一. 2013 年, 我们课题组^[4]和 Curran 等^[5]分别独立报道了铜或铑催化卡宾对胺-硼烷、膦-硼烷和氮杂环卡宾-硼烷加合物的插入反应. 我们还使用铜与手性螺环双噁唑啉配体的络合物作为催化剂, 首次实现 α -重氮酯对膦-硼烷加合物 B—H 键的不对称插入反应, 获得很高的收率和对映选择性(最高达 94% *ee*)^[4].

在过渡金属催化卡宾对 X—H 键的不对称插入反应中, α -重氮酯类化合物是最为常用的卡宾前体^[3]. α -重氮酮^[6]是另一类简单易得的卡宾前体, 但是由于酮羰基具有更强的吸电子性, 使得相应 X—H 插入反应的立体控制变得更加困难, 因此鲜有高对映选择性的反应报道^[7]. 在前期研究工作的基础上, 我们对铜催化重氮酮对 B—H 键的不对称插入反应进行了研究. 我们以手性螺环双噁唑啉配体和铜的络合物作为催化剂, 首次实现了 α -重氮酮对膦-硼烷加合物 B—H 键的不对称插入反应, 获得了较高的收率和最高达 83% *ee* 的对映选择性. 该研究是为数不多的以 α -重氮酮作为卡宾前体的不对称 X—H 插入反应, 为手性 α -硼烷酮化合物这种新的有机硼化化合物的合成提供了有效方法.

2 结果与讨论

2.1 反应条件的建立及优化

我们选取 1-重氮基-1-苯基-2-丙酮(**1a**)和三丁基膦-硼烷(**2a**)作为反应底物, 用 $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ 、手性螺环双噁唑啉配体 (R_a,S,S)-Ph-SpiroBOX(**4a**)^[8] 和添加剂 NaBARf ^[9] 现场络合生成活性催化剂, 以二氯甲烷(CH_2Cl_2)为溶剂, 设定反应温度为 25 °C, 对反应进行了初步尝试(表 1, Entry 1). 该反应能够在 12 h 内完成, 以较高的收率(92%)得到 B—H 键插入产物 **3aa**, 但反应的对映选择性仅有 13% *ee*. 为了获得更好的反应结果, 我们对反应条件进行了优化.

首先, 我们考察了不同类型的硼烷加合物^[10](**2a**~**2f**)对该反应的影响(表 1). 当使用三苯基膦-硼烷(**2b**)时, 反应的速度、收率和对映选择性都大幅降低, 仅能以 54% 的收率得到消旋的产物(Entry 2). 而使用二丁基膦-硼烷(**2c**)时, 反应的收率略有降低, 但对映选择性显著提高到 58% *ee* (Entry 3). 二烷基膦的位阻增大或减小对反应结果的影响不大(Entries 4, 5). 其中, 以二甲基膦-硼烷(**2e**)作为底物时, 反应能够给出相对较好的结果(84%, 58% *ee*, Entry 5). 此外, 三丁基胺-硼烷(**2f**)也能顺利地发生 B—H 键插入反应, 结果与三丁基膦-硼烷(**2a**)类似(Entry 6).

随后, 我们对铜盐、手性配体以及添加剂用量对反应的影响进行了考察(表 2). 一价铜盐作为催化剂前体时, 反应的收率和对映选择性基本相当, 只是 CuCl 反应速度稍慢(Entries 1~3). 二价铜盐也可以催化该反应: CuCl_2 的反应结果与一价铜盐类似(Entry 4); 而 $\text{Cu}(\text{OTf})_2$

表 1 硼烷加合物比较^a

Table 1 Screening of borane adducts

Entry	A	2	Time/h	3	Yield ^b /%	<i>ee</i> ^c /%
1	(<i>n</i> -Bu) ₃ P	2a	12	3aa	92	13
2	Ph ₃ P	2b	36	3ab	54	rac.
3	(<i>n</i> -Bu) ₂ PH	2c	12	3ac	75	58
4	(<i>i</i> -Pr) ₂ PH	2d	14	3ad	83	54
5	Me ₂ PH	2e	12	3ae	84	58
6	(<i>n</i> -Bu) ₃ N	2f	14	3af	91	18

^a Reaction conditions: 0.015 mmol $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$, 0.018 mmol **4a**, 0.018 mmol NaBARf , 0.3 mmol **1a**, and 0.3 mmol **2**, in CH_2Cl_2 (3 mL) at 25 °C;

^b Isolated yield; ^c Determined by supercritical fluid chromatography.

给出的对映选择性略低(Entry 5). 在铜催化 α -重氮酯对 B—H 键的不对称插入反应中, 添加剂 NaBARf 使反应速度显著加快^[4], 但是在 α -重氮酮对 B—H 键的不对称插入反应中, NaBARf 并不是必须的: 当将其用量增大至 12 mol% 时, 反应的收率和对映选择性都有所降低(Entry 6); 而在不添加 NaBARf 时, 反应同样能够取得较好的结果(Entry 7). 当使用 **4a** 的非对映异构体 **4b** 作为配体时, 反应的速度、收率和对映选择性都明显降低(Entry 8). 这说明在该反应中, 配体 **4a** 的轴手性与中心手性相互匹配. 我们进一步考察了配体噁唑啉环 4 位取代基对反应的影响. 噁唑啉环上没有取代基的配体 **4c** 只能得到消旋的产物(Entry 9); 当使用甲基取代的配体 **4d** 时, 反应的对映选择性有所降低(Entry 10); 而异丙基取代的配体 **4e** 的反应结果与 **4a** 相当(Entry 11); 当取代基的位阻继续增大为叔丁基(**4f**)时, 反应的速度、收率和对映选择性都明显降低, 而且产物的构型发生了反转(Entry 12); 苄基取代的配体 **4g** 也不能给出更好的反应结果(Entry 13). 与手性螺环双噁唑啉配体相比, 其他骨架的双噁唑啉配体(**5**, **6**)均不能给出更好的反应结果, 这表明螺环骨架在不对称诱导中起到了关键作用(Entries 14, 15). 此外, 我们对溶剂及温度对反应的影响也进行了考察, 但是反应结果没有进一步改善^[11].

综合考虑上述实验结果, 我们确定了反应的最优条件: 以 5 mol% $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ 为催化剂前体, 以 6 mol% (R_a,S,S)-Ph-SpiroBOX (**4a**) 为手性配体, 以二氯甲烷为溶剂, 反应温度为 25 °C.

表2 反应条件优化^a

Table 2 Optimization of reaction conditions

Entry	[Cu]	Ligand	y	Time/h	Yield ^b /%	ee^c /%
1	$\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$	4a	6	12	84	58
2	CuCl	4a	6	18	84	57
3	$(\text{CuOTf})\cdot\text{ToI}_{1/2}$	4a	6	12	81	57
4	CuCl_2	4a	6	16	81	56
5	$\text{Cu}(\text{OTf})_2$	4a	6	16	70	48
6	$\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$	4a	12	8	56	32
7	$\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$	4a	0	12	84	58
8	$\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$	4b	0	24	41	-28
9	$\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$	4c	0	5	81	rac.
10	$\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$	4d	0	7	78	47
11	$\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$	4e	0	12	81	58
12	$\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$	4f	0	18	53	-10
13	$\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$	4g	0	8	81	44
14	$\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$	5	0	14	75	49
15	$\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$	6	0	20	55	rac.

^a Reaction conditions: 0.015 mmol [Cu], 0.018 mmol ligand, 0.003 y mmol NaBARF, 0.3 mmol **1a**, and 0.3 mmol **2e**, in CH_2Cl_2 (3 mL) at 25 °C; ^b Isolated yield; ^c Determined by supercritical fluid chromatography.

2.2 反应底物适用范围研究

在最优条件下,我们以不同取代基的 α -重氮酮**1a**~**1o**作为卡宾前体,对该反应的底物适用范围进行了考察(表3)。对于苯环对位及间位有卤素、甲基及甲氧基等取代基的重氮酮底物**1b**~**1g**,不对称B-H键插入反应均能取得较高的收率和中等的对映选择性,反应结果与重氮酮**1a**类似(Entries 2~7)。当苯环邻位有取代基时,随着位阻的增大,反应的对映选择性有所提高,而反应的速度和收率几乎不受影响(Entries 8~10)。其中,邻位氯代底物**1i**参与的反应取得了83% ee 的对映选择性(Entry 9)。而对于2-萘基取代的底物**1k**,反应同样能在12 h内完成,获得较高的收率和中等的对映选择性

(Entry 11)。当重氮酮底物的 R^2 基团由甲基变为正丁基时,反应的对映选择性略有提高(Entry 12)。当 R^2 基团为位阻更大的异丙基时,反应的收率有所降低,但对映选择性进一步提高至73% ee (Entry 13)。而当 R^2 基团为苯基时,反应也能取得较高的收率和中等的对映选择性(Entry 14)。此外, R^1 基团为甲基的重氮酮底物**1o**也能顺利反应得到预期产物,但是收率和对映选择性都不高(Entry 15)。

表3 底物适用范围^a

Table 3 Substrate scope

Reaction scheme showing the asymmetric insertion of α -diazo ketone **1** into the B-H bond of **2e** ($\text{Me}_2\text{HP-BH}_3$) to form product **3**. Conditions: 5 mol% $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$, 6 mol% **4a**, CH_2Cl_2 , 25 °C.

Entry	R^1	R^2	1	Time/h	3	Yield ^b /%	ee^c /%
1	Ph	Me	1a	12	3ae	84	58
2	4-FC ₆ H ₄	Me	1b	10	3be	80	59
3	4-BrC ₆ H ₄	Me	1c	10	3ce	84	63
4	4-MeC ₆ H ₄	Me	1d	12	3de	80	55
5	3-FC ₆ H ₄	Me	1e	12	3ee	84	63
6	3-MeC ₆ H ₄	Me	1f	12	3fe	78	61
7	3-MeOC ₆ H ₄	Me	1g	12	3ge	78	62
8	2-FC ₆ H ₄	Me	1h	10	3he	84	62
9	2-ClC ₆ H ₄	Me	1i	12	3ie	80	83
10	2-MeC ₆ H ₄	Me	1j	12	3je	78	72
11	2-Naphthyl	Me	1k	12	3ke	86	59
12	Ph	ⁿ Bu	1l	14	3le	76	64
13	Ph	ⁱ Pr	1m	14	3me	68	73
14	Ph	Ph	1n	14	3ne	74	40
15	Me	Ph	1o	7	3oe	64	23

^a Reaction conditions: 0.015 mmol $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$, 0.018 mmol **4a**, 0.3 mmol **1**, and 0.3 mmol **2e**, in CH_2Cl_2 (3 mL) at 25 °C; ^b Isolated yield; ^c Determined by supercritical fluid chromatography.

值得一提的是,尽管二烷基膦-硼烷**2c**~**2e**分子中同时含有B-H键和P-H键,我们并未在上述反应中检测到卡宾对P-H键的插入产物^[12]。此外,我们也没有检测到对产物B-H键进一步插入的副产物,可能是由于取代硼烷产物立体位阻所致。这体现了该反应还具有较好的化学选择性。

根据文献报道^[13], α -硼烷羰基化合物可以进行丰富的化学转化,方便地合成多种有用的化合物,具有重要的应用价值。有关产物的进一步转化正在研究中。

3 结论

我们以铜与手性螺环双噁唑啉配体的络合物作为催化剂,通过对硼烷加合物的筛选以及反应条件的优化,首次实现了 α -重氮酮对B-H键的不对称插入反应,

取得了较高的收率和最高达 83% *ee* 的对映选择性. 该反应为手性 α -硼烷酮类化合物的合成提供了一类新的有效的方法. 对该反应的机理以及产物的进一步转化利用的研究正在进行之中.

References

- [1] (a) Matteson, D. S. *Stereodirected Synthesis with Organoboranes*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1995**. (b) *Organoboranes for Syntheses*, Eds.: Ramachandran, P. V.; Brown, H. C., ACS Symposium Series 783, American Chemical Society, Washington, DC, **2001**. (c) Adams, J.; Kauffman, M. *Cancer Invest.* **2004**, *22*, 304. (d) Wade, C. R.; Broomsgrove, A. E. J.; Aldridge, S.; Gabbaï, F. P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3958. (e) Jäkle, F. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3985. (f) Jana, R.; Pathak, T. P.; Sigman, M. S. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1417.
- [2] For reviews, see: (a) Brown, H. C.; Kramer, G. W.; Levy, A. B.; Midland, M. M. *Organic Syntheses via Boranes*, Wiley-Interscience, New York, **1975**. (b) Carroll, A.-M.; O'Sullivan, T. P.; Guiry, P. J. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 609. (c) Burks, H. E.; Morken, J. P. *Chem. Commun.* **2007**, 4717. (d) Calow, A. D. J.; Whiting, A. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5485. (e) Cid, J.; Gulyás, H.; Carbó, J. J.; Fernández, E. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3558. For recent examples, see: (f) Lee, J. C. H.; McDonald, R.; Hall, D. G. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 894. (g) Wu, H.; Radomkit, S.; O'Brien, J. M.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8277. (h) Toure, M.; Chuzel, O.; Parrain, J.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17892. (i) Coombs, J. R.; Haefliger, F.; Kliman, L. T.; Morken, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11222. (j) Mlynarski, S. N.; Schuster, C. H.; Morken, J. P. *Nature* **2014**, *505*, 386.
- [3] For reviews, see: (a) Doyle, M. P.; Forbes, D. C. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 911. (b) Moody, C. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 9148. (c) Zhang, Z.; Wang, J. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6577. (d) Zhu, S.-F.; Zhou, Q.-L. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1365. (e) Zhu, S.-F.; Zhou, Q.-L. *Nat. Sci. Rev.* **2014**, *1*, 580. For recent examples, see: (f) Song, X.-G.; Zhu, S.-F.; Xie, X.-L.; Zhou, Q.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2555. (g) Xie, X.-L.; Zhu, S.-F.; Guo, J.-X.; Cai, Y.; Zhou, Q.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 2978. (h) Xu, B.; Zhu, S.-F.; Zhang, Z.-C.; Yu, Z.-X.; Ma, Y.; Zhou, Q.-L. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1442. (i) Zhu, Y.; Liu, X.; Dong, S.; Zhou, Y.; Li, W.; Lin, L.; Feng, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 1636.
- [4] Cheng, Q.-Q.; Zhu, S.-F.; Zhang, Y.-Z.; Xie, X.-L.; Zhou, Q.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14094.
- [5] Li, X.; Curran, D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12076.
- [6] For preparation and applications of α -diazoketones in catalytic asymmetric reactions, see: (a) Doyle, M. P.; McKervy, M. A.; Ye, T. *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds*, Wiley, New York, **1998**. (b) Doyle, M. P.; Eismont, M. Y.; Zhou, Q.-L. *Russ. Chem. Bull.* **1997**, *46*, 955. (c) Kitagaki, S.; Anada, M.; Kataoka, O.; Matsuno, K.; Umeda, C.; Watanabe, N.; Hashimoto, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1417. (d) Barberis, M.; Pérez-Prieto, J.; Stiriba, S.-E.; Lahuerta, P. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3317. (e) Hwang, C. H.; Chong, Y. H.; Song, S. Y.; Kwak, H. S.; Lee, E. *Chem. Commun.* **2004**, 816. (f) Suga, H.; Ishimoto, D.; Higuchi, S.; Ohtsuka, M.; Arikawa, T.; Tsuchida, T.; Kakehi, A.; Baba, T. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4359. (g) Taber, D. F.; Tian, W. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7560. (h) Denton, J. R.; Davies, H. M. L. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 787. (i) Xu, X.; Qian, Y.; Yang, L.; Hu, W. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 797. (j) Qian, Y.; Jing, C.; Liu, S.; Hu, W. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2700. (k) Taber, D. F.; Paquette, C. M.; Gu, P.; Tian, W. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 9772.
- [7] (a) Ge, M.; Corey, E. J. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2319. (b) Xu, B.; Zhu, S.-F.; Zuo, X.-D.; Zhang, Z.-C.; Zhou, Q.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 3913.
- [8] For the development of chiral spiro ligands and catalysts, see: (a) Xie, J.-H.; Zhou, Q.-L. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 581. (b) Zhu, S.-F.; Zhou, Q.-L. In *Privileged Chiral Ligands and Catalysts*, Ed.: Zhou, Q.-L., Wiley-VCH, Weinheim, **2011**, Chapter 4, p. 137. (c) Xie, J.-H.; Zhou, Q.-L. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1427. (谢建华, 周其林, 化学学报, **2012**, *70*, 1427.)
- [9] NaBAR₄F = sodium tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate.
- [10] For preparation and applications of amine- and phosphine-borane adducts, see: (a) Carboni, B.; Monnier, L. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 1197. (b) Staubitz, A.; Robertson, A. P. M.; Sloan, M. E.; Manners, I. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4023. (c) Staubitz, A.; Robertson, A. P. M.; Manners, I. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079.
- [11] For details, see Table S1 in Supporting Information.
- [12] (a) Imamoto, T.; Yamanai, Y. *Chem. Lett.* **1996**, 705. (b) Kumaraswamy, G.; Rao, G. V.; RamaKrishna, G. *Synlett* **2006**, 7, 1122.
- [13] (a) He, Z.; Yudin, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13770. (b) St. Denis, J. D.; Zajdlik, A.; Tan, J.; Trinchera, P.; Lee, C. F.; He, Z.; Adachi, S.; Yudin, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17669 and references therein.

(Zhao, C.)