钯/氨基酸共催化环己酮分子内 α -烯基化反应

李保乐 刘人荣 梁仁校 贾义霞*

(浙江工业大学化学工程学院 杭州 310014)

摘要 利用钯/手性氨基酸共催化策略, 基于烯胺中间体的 Heck 反应, 研究了环己酮的分子内烯基化反应. 在温和条件下, 以中等到优良的收率合成了一系列含有氮杂双环[3.3.1]及双环[3.4.1]结构片段的化合物. 并通过底物调控, 实现了 *N*-烷基取代环己酮的分子内不对称烯基化反应, 获得了中等水平的对映选择性.

关键词 钯; 氨基酸; 烯胺; 环己酮; 烯基化

Palladium/Amino Acid Co-Catalyzed Intramolecular α -Vinylolation of Cyclohexanones

Li, Baole Liu, Renrong Liang, Renxiao Jia, Yixia*

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

Abstract Transition-metal-catalyzed α -vinylolation of carbonyl compounds represents one of the most important carbon-carbon bond forming approaches to the synthesis of β,γ -unsaturated ketones, which are versatile synthetic building blocks and key structural motifs appearing in biologically active molecules. For this purpose, a number of methods have been developed by utilizing palladium-catalyzed cross-coupling of vinyl halide with C—H bond α - to carbonyl group. However, the elimination of vinyl halides in the presence of strong base would afford alkynes, which remained inert and therefore resulted in lower yields in the cross-coupling reaction. In recent years, cooperative catalysis merging transition metals and organic molecules represents a powerful strategy and renders numerous efficient transformations successful. Among which, palladium/enamine catalysis has emerged as an efficient method for the direct α -functionalization of ketones or aldehydes. We therefore envisaged that a direct cross-coupling of ketones and vinyl halides in the presence of Pd(0)/amine co-catalyst; the need of weak base would avoid the formation of alkynes through elimination of vinyl halides. Herein, we report a palladium/chiral amino acid co-catalyzed intramolecular α -vinylolation reaction of cyclohexanones, which delivers a series of bridged ring compounds under mild reaction conditions in good to excellent yields. The resulting unique bridged ring system is analogous to the important morphan scaffold (2-azabicyclo[3.3.1]nonane), which is core structure existing in many important bioactive natural products. In the meantime, asymmetric version of this reaction was also tested and a number of desired products were achieved in moderate enantioselectivities. A representative procedure for this reaction is as following: To a dried Schlenk tube were added compound **1** (0.2 mmol), chiral amines (0.04 mmol, 20 mol%), K_3PO_4 (0.3 mmol, 1.5 equiv.), $Pd(OAc)_2$ (0.01 mmol, 5 mol%) and PPh_3 (0.024 mmol, 12 mol%) under N_2 , 2.0 mL THF was then introduced via a syringe. The resulting mixture was stirred at 85 °C (oil bath) for 72 h until the reaction was complete (monitored by TLC). The solvent was then removed under vacuum and the residue was purified by flash chromatography on silica gel, eluting with ethyl acetate/petroleum ether 1 : 10 (V/V) to afford the desired product.

Keywords palladium; amino acid; enamine; cyclohexanone; vinylolation

1 引言

过渡金属催化羰基化合物 α -烯基化反应是构建 $C_{sp^3}-C_{sp^2}$ 键的重要方法之一, 近年来受到有机合成化学家的广泛关注. 其中酮类化合物的 α -烯基化反应获得的产物 β,γ -不饱和酮是合成天然产物及药物分子的重要中间体^[1]. 2001 年, Buchwald 小组^[2]利用 $Pd_2(dba)_3$ 与手性膦配体的络合物为催化剂, 通过取代环戊酮或环己酮的 C—H 键与烯基卤化物的交叉偶联反应, 高收率和对

映选择性地实现了环酮的分子内 α -烯基化反应. 2007 年, Huang 等^[3]以 $[PdP(t-Bu)_3Br]_2$ 为催化剂实现了 2-吡啶酮及苯并环酮类化合物与烯基卤化物的 α -烯基化反应. 此外, 2010 年 Fu 小组^[4]利用 α -卤代酮与烯基锆试剂的交叉偶联反应, 以 $NiCl_2 \cdot glyme$ 为催化剂手性双噁唑啉为配体, 高收率和高对映选择性地合成了一系列 β,γ -不饱和酮类化合物.

2-氮杂双环[3.3.1]壬烷结构片段广泛存在于天然产物中, 是很多生物碱的核心结构(图 1)^[5]. 2003 年, Bon-

* E-mail: yxjia@zjut.edu.cn; Tel.: 0571-88871596

Received February 28, 2017; published April 26, 2017.

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. 21372202, 21502169 and 21522207).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21372202, 21502169 及 21522207)资助.

joch 小组^[6]以 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 为催化剂, 在叔丁醇钾作为碱的条件下实现了含有烯基卤化物片段的环己酮类化合物的分子内烯基化反应, 获得了氮杂双环[3.3.1]桥环化合物。然而可能由于烯基卤化物在强碱条件下很容易发生消除反应得到炔烃类副产物^[7], 因而目标产物的收率较低。近年来, 过渡金属催化剂与有机小分子的共催化策略引起了化学家的持续关注, 并得到了深入研究和广泛应用, 使有机合成反应方法更加多样化^[8]。其中, 钯/烯胺共催化策略已被应用于不对称烯丙基化反应^[9]。2016 年, Dong 等^[10]报道了钯/四氢吡咯共催化分子间环戊酮 α -芳基化反应。与此同时, 我们小组^[11]成功利用钯/*L*-脯氨酸共催化实现了环己酮分子内不对称芳基化反应, 高对映选择性地合成了一系列具有两个手性中心的桥环化合物。初步机理探索表明反应中脯氨酸和钯分别活化酮和芳基溴化物, 通过酮与氨基酸缩合得到的烯胺中间体的 Heck 反应得到产物, 因而只需弱碱的参与即能促进反应的发生。在此研究基础上, 我们进一步尝试环己酮分子内 α -烯基化反应。这里我们报道该反应的初步结果。

图 1 含氮杂双环[3.3.1]壬烷结构的天然产物

Figure 1 Representative natural products containing morphan azabicyclic nucleus

2 结果与讨论

2.1 反应条件优化

以化合物 **1a** 为模型底物, 我们研究分子内环己酮 α -烯基化反应, 实验结果见表 1。首先, 当以 5 mol% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 为催化剂, 12 mol% PPh_3 为配体, 1.5 equiv. K_3PO_4 为碱时, 在四氢呋喃溶剂中 85 °C 下反应 72 h 后, 并没有获得目标产物 **2a**(表 1, Entry 1)。随后发现加入 20 mol% *L*-脯氨酸 **A1** 为共催化剂时, 反应可观察到微量产物的生成(Entry 2)。受此鼓舞, 我们在该反应中尝试了不同的氨基酸催化剂(Entries 3~7)。当以 *L*-苯丙氨酸 **A2** 为催化剂时, 可以 42% 的分离收率获得目标产物 **2a**(Entry 3)。以 *L*-亮氨酸 **A3** 或 *L*-缬氨酸 **A4** 为催化剂时,

产物 **2a** 的收率进一步提高至 72% 和 78% (Entries 4~5)。随后, 我们尝试了位阻更大的 *L*-叔亮氨酸 **A5**, 然而反应收率没有进一步明显提高, 最终以 80% 的收率分离得到目标产物 **2a** (Entry 6)。作为对照, 使用 *L*-缬氨酸 **A4** 的酯化物 **A6** 导致反应收率严重降低至 15% (Entry 7)。在以较优的氨基酸 **A5** 为催化剂下, 我们考察了不同的碱对反应的影响。发现使用 NaHCO_3 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ 及有机碱 NEt_3 时反应不能发生(Entries 8, 9 及 12)。而以 K_2CO_3 和 Cs_2CO_3 为碱时, 目标产物的收率分别降低至 30% 和 48% (Entries 10~11)。随后的溶剂实验表明反应在甲苯及甲醇中目标产物的收率极低(Entries 13~14)。此外, 在乙腈中反应收率也仅获得 43% (Entry 15)。因此, 基于以上优化确定的较优反应条件为: 以 5 mol% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 12% PPh_3 及 20% *L*-叔亮氨酸为催化剂, 1.5 equiv. K_3PO_4 为碱, 在四氢呋喃溶剂中, 85 °C 条件下反应。值得一提的是, 在所有反应条件下目标产物 **2a** 经手性 HPLC 检测均为外消旋。

表 1 反应条件的优化^a

Table 1 Optimization of reaction conditions

Entry	Amine	Base	Solvent	Yield ^b /%
1	—	K_3PO_4	THF	ND
2	A1	K_3PO_4	THF	<10
3	A2	K_3PO_4	THF	42
4	A3	K_3PO_4	THF	72
5	A4	K_3PO_4	THF	78
6	A5	K_3PO_4	THF	80
7	A6	K_3PO_4	THF	15
8	A5	NaHCO_3	THF	NR
9	A5	CH_3COONa	THF	NR
10	A5	K_2CO_3	THF	30
11	A5	Cs_2CO_3	THF	48
12	A5	Et_3N	THF	NR
13	A5	K_3PO_4	toluene	<10
14	A5	K_3PO_4	MeOH	10
15	A5	K_3PO_4	MeCN	43

^a Reaction conditions: **1a** (0.2 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5 mol%), PPh_3 (12 mol%), amine (20 mol%), base (1.5 equiv.) in solvent (2.0 mL) at 85 °C for 72 h.

^b Isolated yields.

2.2 底物拓展

在上述优化条件下, 我们考察了N原子的苯基上不同取代基对反应的影响(表2)。结果表明, 苯环的对位或间位上带有卤素取代基时, 反应均能以中等至良好的收率获得目标产物 **2c~2f**。需要指出的是, 对氟苯基产物 **2e** 的收率较低, 而间氟苯基产物存在互变异构体 **2c₂**。在苯基上引入甲氧基时, 仅间甲氧基取代产物 **2b** 获得72%的收率, 而邻位或对位甲氧基取代底物的反应没有成功。其中邻甲氧基苯基底物的反应以75%的收率分离得到脱烯丙基产物 **3**, 而对甲氧基苯基底物的反应结果较复杂, 未能分离获得任何纯净产物。此外, 苯环上对甲基取代底物的反应可获得目标化合物, 但其不稳定,

表2 分子内环己酮的 α -烯基化反应^aTable 2 Intramolecular α -vinylation of cyclohexanones

^a Reactions were carried out using **1a** (0.2 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5 mol%), PPh_3 (12 mol%), **A5** (20 mol%), K_3PO_4 (1.5 equiv.), THF (2.0 mL), 85 °C, 72 h; Isolated yields. ^b At 100 °C for 48 h. ^c At 100 °C for 72 h.

极易变质。当在烯烃末端引入甲基时, 可以83%的收率获得目标产物 **2g**。随后, 我们又考察了N-苄基取代底物的反应, 反应在100 °C下以46%的收率获得目标化合物 **2h**, 然而令人高兴的是该产物经检测具有11%的对映选择性。同时发现烯烃末端引入顺式苯基时, 可以90%的收率获得目标产物 **2i**, 其对映选择性提高至44%。进一步通过对底物结构的调整, 实现了含氮杂双环[3.4.1]桥环化合物的构建, 分别以65%和54%的收率获得目标化合物 **2j** 和 **2k**。值得说明的是, 以氧原子为连接基团的底物在该优化条件下反应未能分离获得目标化合物 **2l**。

2.3 对映选择性反应研究

受上述对映选择性反应结果的鼓舞, 我们以底物 **1i** 的反应为模型优化了该环己酮去对称化的不对称 α -烯基化反应。如表3所示, 反应在手性氨基酸 **A2~A5** 促进下获得优异的收率(Entries 1~4), 其中L-缬氨酸 **A4** 可获得最高47%的对映选择性(Entry 3)。对氟苯甘氨酸 **A7** 参与的反应收率有明显降低, 并只获得20%的对映

表3 环己酮去对称化不对称 α -烯基化反应条件优化^aTable 3 Condition optimization of enantioselective α -vinylation of cyclohexanones

Reaction scheme for Table 3: Enantioselective α -vinylation of cyclohexanone **1i** (R = Bn) using 5 mol% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 12 mol% **L**, 20% **Amine**, 1.5 equiv. K_3PO_4 in THF at 100 °C for 48 h. Product **2i** is shown.

Entry	Amine	L	Yield ^b /%	ee ^c /%
1	A2	PPh_3	90	20
2	A3	PPh_3	84	20
3	A4	PPh_3	92	47
4	A5	PPh_3	90	44
5	A7	PPh_3	73	20
6 ^d	A8	PPh_3	ND	—
7	A4	PCy_3	87	rac
8	A4	P^tBu_3	67	<10
9	A4	$\text{P}(\text{OEt})_3$	30	15
10	A4	$\text{P}(p\text{-Tol})_3$	78	40
11	A4	(S)-BINAP	58	<10
12	A4	(R)-BINAP	60	rac

^a Reaction conditions: **1i** (0.2 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5 mol%), **L** (12 mol%), amine (20 mol%), and K_3PO_4 (1.5 equiv.) in THF (2.0 mL) at 100 °C for 48 h. ^b Isolated yields. ^c Determined by chiral HPLC. ^d 20 mol% benzoic acid was added.

选择性(Entry 5). 而 *L*-缬氨酸 **A8** 不能促进反应的发生(Entry 6). 此外, 我们发现膦配体对反应有较大的影响. 尽管 PCy_3 和 P^tBu_3 配体能有效地促进反应, 但目标化合物 **2i** 的对映选择性极低(Entries 7~8), 其中 PCy_3 配体的反应几乎消旋(Entry 8). 而亚磷酸三乙酯为配体时收率和对映选择性均明显降低(Entry 9). 此外, 手性双膦配体 BINAP 能促进反应获得中等收率, 但产物几乎消旋(Entries 11~12).

在上述较优条件下, 我们对不对称 α -烯基化反应进行了底物拓展. 首先, 当烯烃上苯基被甲基取代后, 目标产物 **2m** 的收率和对映选择性均明显降低(70%的收率和 14%的 *ee* 值). 其次, 考察了氮原子上的烷基取代基对反应的影响. 由表 4 可以发现, 反应都能以优良的收率获得相应产物 **2i** 和 **2n~2r**. *N*-对氯苄基取代基以及

表 4 不对称 α -烯基化反应^a

Table 4 Asymmetric α -vinylation of cyclohexanones

20 mol% **A4**
 5 mol% Pd(OAc)₂
 12 mol% PPh₃
 1.5 equiv. K₃PO₄
 THF, 100 °C, 48 h

2i 92%
 47% ee

2m 70%
 14% ee

2n 92%
 51% ee

2o 93%
 51% ee

2p 95%
 57% ee

2q 90%
 30% ee

2r 85%
 47% ee

2s 91%
 55% ee

2t 85%
 51% ee

2u 88%
 47% ee

2v 87%
 56% ee

2w NR

2x NR

^a Reaction conditions: **1** (0.2 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5 mol%), PPh_3 (12 mol%), **A4** (20 mol%), and K_3PO_4 (1.5 equiv.) in THF (2.0 mL) at 100 °C for 48 h; isolated yields and the *ee* was determined by chiral HPLC.

N-苄基取代产物 **2n** 和 **2o** 的对映选择性均达到 51%. 此外, 发现氮原子上取代基的位阻效应对反应的对映选择性有一定的影响. 位阻较小的甲基取代基的产物 **2p** 获得最好的对映选择性, 达到 57%, 而位阻较大的异丙基取代产物 **2q** 的 *ee* 值则降为 30%. *N*-正丁基取代产物 **2r** 与 *N*-苄基产物 **2i** 的对映选择性相当. 随后, 以 *N*-甲基为保护基考察了苯基上的取代基效应. 发现苯环带有甲基或卤素基团的底物在反应中均能以良好到优异的收率以及中等程度的对映选择性获得相应产物 **2s~2v**. 烯烃的立体构型对该反应有较大的影响. 我们合成了反式苯基取代的烯烃底物 **1w**, 遗憾地发现该底物在优化条件下并不发生反应, 未能获得目标产物 **2w**. 同样, 双苯基取代烯烃底物 **1x** 合成产物 **2x** 的反应也不发生.

2.4 可能的反应机理

基于文献研究^[1], 我们提出了如下可能的反应机理. 如图式 1 所示, 手性氨基酸与环己酮的羰基作用生成烯胺中间体 **A**. 同时, 零价钯催化剂与碳溴键发生氧化加成反应获得烯基钯中间体 **B**, 随后该烯基钯对烯胺发生插入反应得到中间体 **C**, 再经 β -氢消除后得到烯胺中间体 **D**, 同时通过还原消除反应再生 $\text{Pd}(0)\text{L}_2$ 催化剂. 中间体 **D** 随后经水解释放氨基酸催化剂, 并获得目标产物 **2a**.

图式 1 可能的反应机理

Scheme 1 Proposed mechanism for α -vinylation of cyclohexanones

3 结论

以醋酸钯和简单易得的氨基酸作催化剂, 成功实现了分子内环己酮 α -烯基化反应. 在温和的反应条件下, 以中等到良好的收率合成了一系列桥环化合物, 并对不对称催化反应进行了初步尝试, 取得中等水平的对映选择性. 反应以廉价易得的氨基酸活化环己酮, 在弱碱条件下实现 α -烯基化反应, 为这类反应的研究提供了一种

新的催化策略。

4 实验部分

分子内环己酮 α -烯基化反应的一般操作步骤如下：在安培管中依次加入 0.2 mmol 的底物 **1**, 5 mol% 醋酸钨, 12 mmol% 三苯基膦以及 20 mol% 氨基酸和 1.5 equiv. 磷酸钾。在氮气下置换三次后, 用注射器加入 2 mL 的新蒸馏的四氢呋喃溶剂, 在 85 °C 或 100 °C 下反应 72 h 或 48 h。反应结束后粗产品用层析柱分离得到目标产物 **2a~2m** [淋洗液: $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{石油醚}), 60\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) = 1:10]。

References

- [1] (a) Ohtsuka, Y.; Sasahara, T.; Oishi, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, *30*, 1106 and references therein. (b) Gohain, M.; Gogoi, B. J.; Prajapati, D.; Sandhu, J. S. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1038. (c) Shi, D.-Q.; Zhang, S.; Zhuang, Q.-Y.; Tu, S.-J.; Hu, H.-W. *Chin. J. Org. Chem.* **2003**, *23*, 1036 (in Chinese). (史达清, 张姝, 庄启亚, 屠树江, 胡宏纹, 有机化学, **2003**, *23*, 1036.) (d) *Comprehensive Organic Functional Group Transformations II*, Eds.: Katritzky, A. R.; Taylor, R. J. K., Elsevier, Amsterdam, **2005**. (e) Iwasaki, M.; Morita, E.; Uemura, M.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *Synlett* **2007**, *2007*, 167. (f) Zhou, G.; Yu, L.; Hui, Y.; Xie, Z. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1289 (in Chinese). (周广鹏, 余蕾, 惠永海, 解正峰, 化学学报, **2012**, *70*, 1289.) (g) Liu, Y.; Zhou, J. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1451. (in Chinese). (刘运林, 周剑, 化学学报, **2012**, *70*, 1451.)
- [2] Chieffi, A.; Kamikawa, K.; Ahman, J.; Fox, J. M.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1897.
- [3] Huang, J.; Bunel, E.; Faul, M. M. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4343.
- [4] Lou, S.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5010.
- [5] (a) Staub, G. M.; Gloer, J. B.; Wicklow, D. T.; Dowd, P. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1015. (b) Kan-Fan, C.; Sevenet, T.; Had, H. A.; Bonin, M.; Quirion, J.-C.; Husson, H.-P. *Nat. Prod. Lett.* **1996**, *7*, 283. (c) Kong, F.; Graziani, E. I.; Andersen, R. J. *J. Nat. Prod.* **1998**, *61*, 267. (d) Heathcock, C. H.; Clasby, M.; Griffith, D. A.; Henke, B. R.; Sharp, M. J. *Synlett* **1995**, *1995*, 467. (e) Takayama, H.; Kataoka, K.; Kitajima, M.; Seki, H.; Yamaguchi, K.; Aimi, N. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1243. (f) Bonjoch, J.; Diaba, F. *Stud. Nat. Prod. Chem.* **2005**, *32*, 3. (g) Magnus, P.; Padilla, A. I. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3569. (h) Kobayashi, J.; Kubota, T. *Nat. Prod. Rep.* **2009**, *26*, 936. (i) Rinner, U.; Lentsch, C.; Aichinger, C. *Synthesis* **2010**, *2010*, 3763. (j) Mori, M. *Heterocycles* **2010**, *81*, 259.
- [6] Solé, D.; Diaba, F.; Bonjoch, J. *J. Org. Chem.* **2003**, 5746.
- [7] Piers, E.; Marais, P. C. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3454.
- [8] (a) Shao, Z.; Zhang, H. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2745. (b) Zhong, C.; Shi, X. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2999.
- [9] (a) Ibrahim, I.; Córdova, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1952. (b) Afewerki, S.; Ibrahim, I.; Rydberg, J.; Breistein, P.; Córdova, A. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2972. (c) Mukherjee, S.; List, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11336. (d) Zhao, X. H.; Liu, D. L.; Guo, H.; Liu, Y. G.; Zhang, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19354. (e) Wu, H.; He, Y. P.; Gong, L. Z. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 975. (f) Tao, Z. L.; Zhang, W. Q.; Chen, D. F.; Adele, A.; Gong, L. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9255. (g) Krautwald, S.; Sarlah, D.; Schafroth, M. A.; Carreira, E. M. *Science* **2013**, *340*, 1065. (h) Yoshida, M.; Terumine, T.; Masaki, E.; Hara, S. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10853. (i) Krautwald, S.; Schafroth, M. A.; Sarlah, D.; Carreira, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3020. (j) Huo, X.; Yang, G.; Liu, D.; Liu, Y.; Gridnev, I. D.; Zhang, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 6776. (k) Huo, X.; Quan, M.; Yang, G. Q.; Zhao, X. H.; Liu, D. L.; Liu, Y. G.; Zhang, W. B. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1570. (l) Tang, S.; Wu, X. D.; Liao, W. Q.; Liu, K.; Liu, C.; Luo, S. Z.; Lei, A. W. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3584. (m) Wang, P. S.; Lin, H. C.; Zhai, Y. J.; Han, Z. Y.; Gong, L. Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 12218. (n) Zhou, X. L.; Wang, P. S.; Zhang, D. W.; Liu, P.; Wang, C. M.; Gong, L. Z. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5120. (o) Zhou, H.; Zhang, L.; Xu, C.; Luo, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 12645.
- [10] Xu, Y.; Su, T.; Huang, Z.; Dong, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 2559.
- [11] Liu, R.-R.; Li, B.-L.; Lu, J.; Shen, C.; Gao, J.-R.; Jia, Y.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5198.

(Cheng, B.)