路易斯碱-硼自由基促进的邻苯二甲酰亚胺类羧酸酯的 Giese 反应和 Barton 脱羧反应研究

靳继康 张凤莲* 汪义丰*

(中国科学技术大学化学系 合肥 230026)

摘要 邻苯二甲酰亚胺羧酸酯的自由基脱羧是产生碳自由基的一类重要方法。开发了一类路易斯碱-硼自由基促进的邻苯二甲酰亚胺羧酸酯的自由基脱羧新方式,产生的烷基自由基经过加成到缺电子烯烃上或者进一步还原得到 Giese 反应和 Barton 脱羧产物。该反应条件温和,适用范围广泛,多种一级、二级和三级烷基羧酸包括具有生物活性的天然产物和药物分子都能够较好地适用,为邻苯二甲酰亚胺羧酸酯的自由基脱羧提供了无过渡金属参与的具有普适性的新方式。

关键词 对二甲氨基吡啶-硼自由基; 自由基脱羧反应; Giese 反应; Barton 脱羧还原; 自由基化学

Lewis Base-Boryl Radical Enabled Giese Reaction and Barton Decarboxylation of *N*-Hydroxyphthalimide (NHPI) Esters

Jin, Jikang Zhang, Fenglian* Wang, Yifeng*

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Decarboxylation of *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) esters represents a powerful tool to generate carbon radicals, which has wide applications in the construction of C—C bonds and C—X bonds. Traditionally, the radical decarboxylation of NHPI esters has been enabled by transition-metal catalysis and photoredox catalysis. Recently, several visible light-mediated photosensor-free decarboxylation reactions have been reported with the use of special electron-donor systems. While notable, it's still highly desirable to develop transition-metal-free, mild, and general methods to realize the radical decarboxylation of NHPI esters. Herein, we report 4-dimethylaminopyridine (DMAP)-boryl radical enabled Giese reaction and Barton decarboxylation of NHPI esters. The reaction starts from the generation of DMAP-boryl radical in the presence of a radical initiator, which then adds specifically to the carbonyl oxygen atom of NHPI ester **2**, followed by β -fragmentation to give a nucleophilic carbon radical intermediate. Addition of the carbon radical to electron-deficient alkenes affords the Giese reaction product **4**. On the other hand, hydrogen atom transfer from thiol to the nucleophilic carbon radical results in the Barton decarboxylation products **5**. The reactions exhibit a broad substrate scope and excellent functional group tolerance. NHPI esters of primary, secondary, and tertiary alkyl carboxylic acids, including bio-active natural products and drugs, proceed smoothly to give the corresponding products in moderate to good yields. A variety of electron-deficient alkenes, such as vinyl esters, vinyl amides and vinyl sulphones, can be used as the Michael acceptors. A general procedure for the Giese reaction is as following: a solution of NHPI ester **2** (0.5 mmol), 4-dimethylaminopyridine-borane (0.6 mmol), AIBN (0.1 mmol) and electron-deficient alkenes **3** (0.4 mmol) in toluene (4.0 mL) was stirred at 80 °C for 4 h under nitrogen atmosphere. After evaporation of solvent, the crude residue was purified by flash column chromatography on silica gel (petroleum ether/ethyl acetate) to afford Giese reaction product **4**. A general procedure for the Barton decarboxylation is as following: a solution of NHPI ester **2** (0.5 mmol), 4-dimethylaminopyridine-borane (0.55 mmol), TBHN (0.1 mmol) and PhSH (0.1 mmol) in benzotrifluoride (5.0 mL) was stirred at 80 °C for 1 h under nitrogen atmosphere. After evaporation of solvent, the crude residue was purified by flash column chromatography on silica gel (petroleum ether/ethyl acetate) to afford decarboxylative reduction product **5**.

Keywords 4-dimethylaminopyridine-boryl radical; radical decarboxylation; Giese reaction; Barton decarboxylative reduction; radical chemistry

1 引言

碳自由基是自由基化学中的一类重要中间体。羧酸

类化合物具有来源广泛、廉价易得、易于储存和操作等特点。近年来,随着金属催化和光催化领域的发展,羧酸类化合物被广泛用作起始原料,通过自由基脱羧过程

* E-mail: zfl9@ustc.edu.cn; yfwangzj@ustc.edu.cn

Received May 13, 2019; published July 9, 2019.

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. 21672195, 21702201) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities.

项目受国家自然科学基金(Nos. 21672195, 21702201)和中央高校基本科研业务费专项资金资助。

来产生碳自由基。例如, 在 $\text{Ag}^{[1-8]}$ 或者光催化剂 $^{[9-15]}$ 的氧化下, 羧酸可以直接产生碳自由基, 进一步实现多种转化。由于羧酸的氧化电势比较高, 该类转化往往需要使用较强的氧化剂。为了发展较为温和的反应条件, Okada 和 Oda 等 $^{[16,17]}$ 率先开发了邻苯二甲酰亚胺羧酸酯 (NHPI 酯) 类化合物。NHPI 酯可以通过羧酸和 NHPI 的缩合反应制备, 且可以在室温空气条件下稳定储存。更为重要的是, 该类化合物可以在温和的反应条件下, 接受一个电子(或者自由基), 进一步释放出稳定的负离子(或中性分子)和碳自由基, 因而被称作羧酸的氧化还原活性酯类化合物 $^{[18]}$ 。由于 NHPI 酯具备上述多种优点, 近 10 年来, 使用这类活性酯化合物实现自由基脱羧的研究引起了化学家们的广泛关注, 多种方法被开发, 用于高效的构建碳-碳键以及碳-杂原子键 $^{[19-23]}$ 。根据反应方式的不同, 这些脱羧反应可以分为以下三类: (1) 应用过渡金属(如 Ni, Cu, Fe 等)催化单电子转移的方式实现 NHPI 酯的脱羧, Baran $^{[18,24-28]}$, Weix $^{[29,30]}$ 等课题组在此方面做出了杰出的工作; (2) 使用光催化剂(如 Ru, Ir 等), 可见光照射的条件下实现 NHPI 酯的脱羧, 国外的 Overman $^{[31-33]}$, Glorius $^{[34]}$, Reiser $^{[35]}$ 以及国内的付华 $^{[36,37]}$ 等课题组在此方面做出了重要贡献; (3) 使用一些特殊的富电子体系和 NHPI 酯形成电子供体-受体复合物 (Electron donor-acceptor complexes), 不需要光催化剂, 在光照条件下直接发生电子转移, 脱羧产生碳自由基, Glorius $^{[38]}$, Aggarwal $^{[39]}$ 和傅尧 $^{[40]}$ 课题组在此方面做出了开创性的工作。虽然 NHPI 酯的应用已取得了较大的进展, 但是对过渡金属或者光催化剂的依赖, 使得其在药物分子的合成与后期修饰方面仍然存在一定的局限性。最近, 黎书华课题组 $^{[41]}$ 报道了一例吡啶-硼酸酯类自由基促进的芳基和烷基羧酸 NHPI 酯的脱羧加成反应。该发现为开发无过渡金属参与的温和简捷的新型自由基脱羧反应提供了新的策略和思路。

我们课题组一直专注于硼自由基化学方面的研究 $^{[42-47]}$ 。在前期对硼自由基促进的硫代酰胺的还原和环化反应的研究中, 我们发现, 对二甲氨基吡啶-硼自由基 (DMAP-BH $_2$ •) 可以选择性加成到硫代酰胺的硫羰基上生成 α -硫胺烷基自由基中间体, 进一步通过后续的氢化或者分子内环化步骤生成相应还原或环化产物 $^{[44]}$ 。在这一结果的启发下, 本文将报道一类新型的路易斯碱-硼自由基 (Lewis base-BH $_2$ •) 促进的 NHPI 酯的 Giese 反应和 Barton 脱羧反应, 为 NHPI 酯的自由基脱羧提供了无过渡金属参与的普适的新方式, 同时也拓展了硼自由基的反应类型。

2 结果与讨论

2.1 反应条件的筛选和优化

在上述研究思想的指导下, 首先以羧酸的 NHPI 酯 **2a** 和 α,β -不饱和烯炔 **3a** 作为模板底物, 开展了 Giese 反

(a) Generally used methods for decarboxylation of NHPI esters

(b) This work: Lewis base-boryl radical enabled Giese reaction and Barton decarboxylation

图式 1 NHPI 酯的自由基脱羧反应

Scheme 1 Radical decarboxylation of NHPI esters

应条件的筛选。如表 1 所示, 当反应以 DMAP-BH $_3$ 作为硼自由基前体, 偶氮二异丁腈 (AIBN) 作为引发剂时, 在

表 1 反应条件的优化^a

Table 1 Optimization of reaction condition

Entry	Initiator	Lewis base-BH $_3$	Solvent	Yield ^b /%
1	AIBN	DMAP-BH $_3$	toluene	73 ^c
2	AIBN	NHC-BH $_3$	toluene	33
3	AIBN	Ph $_3$ P-BH $_3$	toluene	7
4	AIBN	DMAP-BH $_3$	CH $_3$ CN	41
5	TBHN	DMAP-BH $_3$	toluene	66
6 ^d	BEt $_3$ /air	DMAP-BH $_3$	toluene	0 (86) ^e
7	AIBN	—	toluene	0 (98) ^e
8	—	DMAP-BH $_3$	toluene	0 (37) ^e

^a Unless otherwise noted, the reactions were carried out on a 0.2–0.5 mmol scale of **3a** with 1.2 equiv. of **2a** in the presence of an initiator (20 mol%) and Lewis base-BH $_3$ (1.5 equiv.) in solvent (3 mL) at 80 °C under a nitrogen atmosphere; ^b NMR yield using tetrachloroethane as an internal standard; ^c Isolated yield; ^d The reaction was carried out at room temperature under an air atmosphere; ^e Recovery yield of **2a** are shown in parentheses.

甲苯中 80 °C 反应 4 h, 能够以 73% 的分离产率得到目标产物 **4aa** (表 1, Entry 1). 进一步的路易斯碱-硼烷(Lewis base-BH₃) 筛选显示, 应用氮杂环卡宾-硼烷(NHC-BH₃) 或者磷硼烷(Ph₃P-BH₃) 作为硼自由基前体, **4aa** 的产率会大幅度降低(表 1, Entries 2, 3). 将溶剂改成乙腈, 反应产率显著降低(表 1, Entry 4). 使用二叔丁氧基叠氮(TBHN)作为自由基引发剂可以得到 66% 的产物(表 1, Entry 5), 而 BEt₃/空气体系不能用来引发该反应(表 1, Entry 6). 值得注意的是, 当不使用硼自由基前体或者自由基引发剂时, 该反应不能进行(表 1, Entries 7, 8). 这一结果说明, 硼自由基在这一转化中起到了重要的作用.

2.2 底物适用范围的考察

2.2.1 硼自由基促进的脱羧烷基化反应的适用范围

通过对反应条件的系统性优化, 确定了反应的最优条件: 1.2 equiv. 的羧酸酯 **2** 和 1 equiv. 的烷基自由基受体 **3**, 在 20 mol% 的 AIBN 和 1.5 equiv. 的 DMAP-BH₃ 的作

用下, 甲苯作为溶剂, N₂ 保护下, 80 °C 反应. 其中, 羧酸酯 **2** 可以利用 *N,N'*-二环己基碳二亚胺(DCC)作为缩合剂, 通过羧酸 **1** 与 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI)的缩合反应, 经过简单的后处理获得. 该反应也可以通过更为高效便捷的一锅脱羧烷基化来实现. 从羧酸 **1** 出发, 不分离提纯羧酸的 NHPI 酯, 能够以较好的产率直接获得相应的脱羧烷基化产物 **4**.

在最优的反应条件下, 对硼自由基促进的脱羧烷基化反应进行了底物适用范围的考察(表 2). 一级羧酸酯在该反应条件下具有良好的反应活性(**2ba**~**2da**). 链状的二级羧酸酯(**2ea**, **2fa**)、四氢吡喃和哌啶环状二级羧酸酯(**2ga**, **2ha**)均能以较好的产率生成相应目标产物. 该反应可以兼容结构多样的三级羧酸酯, 例如对氯取代的芳基醚类三级羧酸酯及金刚烷羧酸酯等(**2ia**~**2la**). 在上述底物拓展的基础上, 尝试了多种具有生物活性的羧酸的脱羧烷基化反应. 例如, 高脂血症药物吉非罗齐(**2m**)的羧酸酯能够顺利地转化为相应脱羧烷基化产物

表 2 硼自由基促进的 Giese 反应的适用范围^a

Table 2 Scopes of boryl radical-promoted Giese reaction^a

^a Unless otherwise noted, the reactions were carried out on a 0.3~0.5 mmol scale of **2** with 1.2 equiv. of **3** in the presence of AIBN (20 mol%) and DMAP-BH₃ (1.5 equiv.) in toluene (3 mL) at 80 °C under a nitrogen atmosphere. ^b The reaction was performed in one-pot fashion from **1h**. ^c Recovery yield of **2** is shown in parentheses.

(4ma). 齐墩果酸衍生物(2na)的脱羧加成反应以较高的产率生成了单一的对映异构体. 对于烷基自由基受体, 该反应表现出了优秀的官能团兼容性和适用范围, α,β -不饱和酯(3ob)、 α,β -不饱和酰胺(3oc)和 α,β -不饱和砜(3od)的反应都能顺利进行. 这些含有多种官能团的脱羧烷基化产物为后续的衍生化和转化提供了诸多可能性. 需要指出的是, 该反应仅适用于烷基羧酸酯, 芳基羧酸酯 **2u** 在该条件下不能得到目标加成产物, 其可能原因是, 产生的芳基自由基非常不稳定, 很难加成到烯烃上.

2.2.2 硼自由基促进的 Barton 脱羧反应的适用范围

在上述工作的基础上, 还进一步研究了硼自由基促进的 Barton 脱羧反应(表 3). 以 **2p** 为模板底物, 使用 Giese 反应条件, 反应无法进行. 原因可能是, 产生的碳自由基中间体具有亲核性, 很难攫取 DMAP-BH₃ 中富电子的 B—H. 为了解决这个问题, 在反应体系中引入了苯硫酚作为极性翻转催化剂^[48~52], 来促进碳自由基的攫氢以及 DMAP-BH₂• 的产生. 通过对自由基引发剂、温度和溶剂等反应参数的进一步筛选, 我们得到了 Barton 脱羧的最优的反应条件: 应用 AIBN 作为自由基引发剂, 苯硫酚作为极性翻转催化剂, DMAP-BH₃ 作为硼自由基前体, 三氟甲苯作为溶剂, 80 °C 条件下, 羧酸酯 **2** 可以发生脱羧氢化反应得到相应还原产物 **5**. 这一转化同样具备良好的底物普适性, 一级羧酸(5q, 5r)、

二级羧酸(5p)和三级羧酸(5s, 5j)均可以以较好的收率得到相应脱羧还原产物. 具有生物活性的羧酸可以应用于该转化中. 例如, 吉非罗齐能够以 79% 的收率被转化为脱羧还原产物(5m). 在该反应条件下, 齐墩果酸(5n)则产生单一的非对映异构体($dr > 20 : 1$), 而去氢松香酸(5t)生成一对非对映异构体($dr = 4 : 1$). 需要指出的是, 芳基羧酸酯在该 Barton 脱羧条件下会与亲核性的苯硫酚发生酯交换反应, 生成硫酯类化合物, 不能得到目标产物.

2.3 反应机理的探究

为了探究该反应的历程, 开展了烷基自由基的分子内捕获实验. 如 Scheme 2a 所示, 含有分子内烯烃的羧酸酯 **2aa** 在脱羧烷基化的反应条件下, 以 53% 的收率得到环化产物 **6aa**. 这一结果证实, 羧酸酯 **2aa** 在硼自由基催化下能够脱羧产生烷基自由基中间体 **A**, 经过分子内环化以及后续分子间自由基加成步骤, 最终生成环化产物 **6aa**. 此外, 通过高分辨质谱对反应进行监测和分析, 证明了副产物 **7** 的存在. 基于上述研究结果以及前人的文献报道, 我们推测了可能的反应机理(Scheme 2b). 首先, 自由基引发剂 AIBN 裂解产生氨基稳定的三级碳自由基, 然后攫取 DMAP-BH₃ 中的氢原子产生 DMAP-BH₂•. DMAP-BH₂• 随后加成到邻苯二甲酰亚胺的羰基氧上^[41], 经过 β -断裂脱羧释放出 CO₂ 和副产物 **7**, 生成富电子的烷基自由基中间体 **D**. 在 Giese 反应中, 烷基自由基 **D** 加成到缺电子烯烃上得到缺电子的烷基自由基 **E**. 亲电性的烷基自由基 **E** 能够极性匹配地攫取 DMAP-BH₃ 中的氢, 释放出脱羧加成产物并重新生成 DMAP-BH₂• 来完成催化循环. 在 Barton 脱羧反应中, 亲核性的烷基自由基 **D** 攫取极性翻转催化剂苯硫酚中的氢而得脱羧氢化产物 **5** 和亲电性的硫自由基^[51]. 硫自由基进一步攫取 DMAP-BH₃ 中的氢原子重新产生 DMAP-BH₂• 和苯硫酚, 从而实现催化循环.

3 结论

开发了对二甲氨基吡啶-硼自由基(DMAP-BH₂•)促进的邻苯二甲酰亚胺羧酸酯的 Giese 反应和 Barton 脱羧反应. 实验结果表明, DMAP-BH₂• 可以选择性地加成于 NHPI 酯的羰基氧上生成 α -氧胺烷基自由基中间体, 通过 α -断裂脱羧产生相应的亲核性烷基自由基, 进一步攫取苯硫酚上的氢得到 Barton 脱羧产物, 或者加成到缺电子烯烃上得到脱羧加成产物. 该反应条件温和, 适用范围广泛, 多种一级、二级和三级烷基羧酸, 包括具有生物活性的天然产物和药物分子都能够较好地适用. 这一工作拓展了路易斯碱硼自由基的适用范围, 为 NHPI 酯的自由基脱羧提供了无过渡金属参与的具有普适性的新方式.

表 3 硼自由基促进的 Barton 脱羧反应的适用范围^a

Table 3 Scopes of boryl radical-promoted Barton decarboxylative^a

^a Unless otherwise noted, the reactions were carried out on a 0.3~0.5 mmol scale of **1** with DMAP-BH₃ (1.1 equiv.) in the presence of AIBN (20 mol%) and PhSH (20 mol%) in PhCF₃ (3 mL) at 80 °C under a nitrogen atmosphere.

^b The reaction was performed in one-pot fashion from **1s**.

图式 2 反应机理探究.

Scheme 2 Mechanistic study and a plausible mechanism.

References

- [1] Liu, X.; Wang, Z.; Cheng, X.; Li, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14330.
- [2] Wang, Z.; Zhu, L.; Yin, F.; Su, Z.; Li, Z.; Li, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4258.
- [3] Yin, F.; Wang, Z.; Li, Z.; Li, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10401.
- [4] Liu, C.; Wang, X.; Li, Z.; Cui, L.; Li, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9820.
- [5] Cui, L.; Chen, H.; Liu, C.; Li, C. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2188.
- [6] Tan, X.; Liu, Z.; Shen, H.; Zhang, P.; Zhang, Z.; Li, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12430.
- [7] Dong, Y.; Wang, Z.; Li, C. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 277.
- [8] Tan, X.; Song, T.; Wang, Z.; Chen, H.; Cui, L.; Li, C. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1634.
- [9] Zuo, Z.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5257.
- [10] Johnston, C. P.; Smith, R. T.; Allmendinger, S.; MacMillan, D. W. C. *Nature* **2016**, *536*, 322.
- [11] Bloom, S.; Liu, C.; Kölmel, D. K.; Qiao, J. X.; Zhang, Y.; Poss, M. A.; Ewing, W. R.; MacMillan, D. W. C. *Nat. Chem.* **2017**, *10*, 205.
- [12] Kautzky, J. A.; Wang, T.; Evans, R. W.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6522.
- [13] Liang, Y.; Zhang, X.; MacMillan, D. W. C. *Nature* **2018**, *559*, 83.
- [14] Le Vaillant, F.; Courant, T.; Waser, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 11200.
- [15] Zhou, Q.-Q.; Guo, W.; Ding, W.; Wu, X.; Chen, X.; Lu, L.-Q.; Xiao, W.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 11196.
- [16] Okada, K.; Okamoto, K.; Oda, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8736.
- [17] Okada, K.; Okamoto, K.; Morita, N.; Okubo, K.; Oda, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9401.
- [18] Cornella, J.; Edwards, J. T.; Qin, T.; Kawamura, S.; Wang, J.; Pan, C.-M.; Gianatassio, R.; Schmidt, M.; Eastgate, M. D.; Baran, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2174.
- [19] Xuan, J.; Zhang, Z.-G.; Xiao, W.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 15632.
- [20] Huang, H.; Jia, K.; Chen, Y. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4983.
- [21] Jin, Y.; Fu, H. *Asian J. Org. Chem.* **2017**, *6*, 368.
- [22] Li, Y.; Ge, L.; Muhammad, M. T.; Bao, H. *Synthesis* **2017**, *49*, 5263.
- [23] Malins, L. R. *Pept. Sci.* **2018**, *110*, 24049.
- [24] Qin, T.; Cornella, J.; Li, C.; Malins, L. R.; Edwards, J. T.; Kawamura, S.; Maxwell, B. D.; Eastgate, M. D.; Baran, P. S. *Science* **2016**, *352*, 801.
- [25] Toriyama, F.; Cornella, J.; Wimmer, L.; Chen, T.-G.; Dixon, D. D.; Creech, G.; Baran, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11132.
- [26] Wang, J.; Qin, T.; Chen, T.-G.; Wimmer, L.; Edwards, J. T.; Cornella, J.; Vokits, B.; Shaw, S. A.; Baran, P. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 9676.
- [27] Li, C.; Wang, J.; Barton, L. M.; Yu, S.; Tian, M.; Peters, D. S.; Kumar, M.; Yu, A. W.; Johnson, K. A.; Chatterjee, A. K.; Yan, M.; Baran, P. S. *Science* **2017**, *356*, 7355.
- [28] Qin, T.; Malins, L. R.; Edwards, J. T.; Merchant, R. R.; Novak, A. J. E.; Zhong, J. Z.; Mills, R. B.; Yan, M.; Yuan, C.; Eastgate, M. D.; Baran, P. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 260.

- [29] Huihui, K. M. M.; Caputo, J. A.; Melchor, Z.; Olivares, A. M.; Spiewak, A. M.; Johnson, K. A.; DiBenedetto, T. A.; Kim, S.; Ackerman, L. K. G.; Weix, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5016.
- [30] Huang, L.; Olivares, A. M.; Weix, D. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 11901.
- [31] Lackner, G. L.; Quasdorf, K. W.; Overman, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15342.
- [32] Lackner, G. L.; Quasdorf, K. W.; Pratsch, G.; Overman, L. E. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 6012.
- [33] Slutskyy, Y.; Overman, L. E. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2564.
- [34] Tlahuext-Aca, A.; Garza-Sanchez, R. A.; Glorius, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 3708.
- [35] Kachkovskiy, G.; Faderl, C.; Reiser, O. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2240.
- [36] Jiang, M.; Yang, H.; Fu, H. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1968.
- [37] Jin, Y.; Jiang, M.; Wang, H.; Fu, H. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 20068.
- [38] Candish, L.; Teders, M.; Glorius, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7440.
- [39] Fawcett, A.; Pradeilles, J.; Wang, Y.; Mutsuga, T.; Myers, E. L.; Aggarwal, V. K. *Science* **2017**, *357*, 283.
- [40] Fu, M.-C.; Shang, R.; Zhao, B.; Wang, B.; Fu, Y. *Science* **2019**, *363*, 1429.
- [41] Gao, L.; Wang, G.; Cao, J.; Yuan, D.; Xu, C.; Guo, X.; Li, S. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11534.
- [42] Yang, J.; Li, Z.; Zhu, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 2481. (杨吉民, 李子奇, 朱守非, 有机化学, **2017**, *37*, 2481.)
- [43] Ren, S.-C.; Zhang, F.-L.; Qi, J.; Huang, Y.-S.; Xu, A.-Q.; Yan, H.-Y.; Wang, Y.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6050.
- [44] Yu, Y.-J.; Zhang, F.-L.; Cheng, J.; Hei, J.-H.; Deng, W.-T.; Wang, Y.-F. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 24.
- [45] Jin, J.-K.; Zhang, F.-L.; Zhao, Q.; Lu, J.-A.; Wang, Y.-F. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7558.
- [46] Qi, J.; Zhang, F.-L.; Huang, Y.-S.; Xu, A.-Q.; Ren, S.-C.; Yi, Z.-Y.; Wang, Y.-F. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2360.
- [47] Ren, S.-C.; Zhang, F.-L.; Xu, A.-Q.; Yang, Y.; Zheng, M.; Zhou, X.; Fu, Y.; Wang, Y.-F. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1934.
- [48] Franz, J. A.; Bushaw, B. A.; Alnajjar, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 268.
- [49] Newcomb, M.; Choi, S.-Y.; Horner, J. H. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1225.
- [50] Crich, D.; Grant, D.; Krishnamurthy, V.; Patel, M. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 453.
- [51] Pan, X.; Lacôte, E.; Lalevée, J.; Curran, D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5669.
- [52] Dénès, F.; Pichowicz, M.; Povie, G.; Renaud, P. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2587.

(Zhao, C.)