钯催化的 2-苯氧基吡啶导向的脱羧酯基化反应研究

李忠原 景昆 李祁利 王官武*

(中国科学技术大学化学系 合肥微尺度国家研究中心 合肥 230026)

摘要 发展了一种高效的通过钯催化导向碳-氢键活化的策略在苯环上引入酯基官能团的方法. 草酸单乙酯钾盐在过硫酸钾和碳酸银的协同作用下脱羧生成酯基自由基, 然后酯基自由基加成到钯环上, 最后经过还原消除的过程实现了 2-苯氧基吡啶苯环的邻位酯基化. 该反应为合成一系列水杨酸乙酯衍生物提供了一种切实有效的途径.

关键词 钯催化; 碳-氢键活化; 2-苯氧基吡啶; 脱羧; 酯基化

Palladium-Catalyzed Decarboxylative Coupling of Potassium Oxalate Monoester with 2-Aryloxy pyridines

Li, Zhong-Yuan Jing, Kun Li, Qi-Li Wang, Guan-Wu*

(Department of Chemistry and Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Transition metal-catalyzed C—H activation has attracted extensive attention because of its excellent functional group tolerance and high efficiency. Among them, palladium-catalyzed reactions exhibit versatile catalytic cycles and have mild conditions compared to others. Therefore, the palladium-catalyzed C—H activation has been employed broadly as a practical strategy in synthetic chemistry during the past decade. Since the first example of palladium-catalyzed decarboxylative C—H acylation using α -oxocarboxylic acids was reported in 2008, a lot of substrates have been employed to synthesize acylated products due to the easily available α -oxocarboxylic acids as well as the importance of acylation. However, the transition metal-catalyzed C—H esterification via decarboxylation is still limited. Our group previously developed the first directed C—H esterification of methyl ketoximes and 2-phenylpyridines by using potassium oxalate monoester as the decarboxylative reagent. Encouraged by this impressive result as well as the importance of salicylate derivatives in drug discovery, herein we disclose the efficient palladium-catalyzed decarboxylative esterification of 2-aryloxy pyridines. This reaction proceeds smoothly with potassium oxalate monoester, affording the desired products in moderate to good yields (50%~82%). Compared to our previous work, the electron-donating pyridinyloxy (PyO) group as the directing group and six-membered metallocycle intermediate dramatically enhance the practicability and substrate tolerance of the present method. In addition, one of the products has been chosen as the model compound to deprotect the directing group to get the valuable salicylate derivative. The present method not only provides an efficient and convenient protocol for the synthesis of ethyl salicylate derivatives, but also enriches the diversity of Pd(II)/Pd(IV) catalytic reactions. A general procedure for the esterification of 2-aryloxy pyridines **1** with potassium oxalate monoester **2** is as following: a mixture of **1** (0.5 mmol), Pd(OAc)₂ (10 mol%), K₂S₂O₈ (1.0 mmol), Ag₂CO₃ (1.0 mmol), **2** (1.0 mmol), *D*-CSA (0.125 mmol), and 1,4-dioxane (2.5 mL) in a 25 mL tube was heated at 80 °C for a suitable time. The reaction mixture was cooled to room temperature, and concentrated *in vacuo*. Purification of the residue by column chromatography on silica gel with petroleum ether and ethyl acetate as the eluent provided the desired product **3**.

Keywords palladium catalysis; C—H activation; 2-aryloxy pyridine; decarboxylation; esterification

1 引言

近几十年来, 过渡金属催化的导向碳-氢键活化因为其原子经济性和环境友好性已经发展成为一种广泛有效的方法去构建各种碳-碳键和碳-杂原子键^[1]. 钯催化的碳氢活化因为钯参与催化循环时价态变化的多样性(Pd(II)/Pd(IV)、Pd(II)/Pd(II)、Pd(II)/Pd(0)、Pd(0)/Pd(II))使得反应类型相比于其它过渡金属更丰富多样, 从而受

到有机化学家们的格外关注. 过去二十年中, 大量的导向基团被发展起来用于钯催化的碳氢活化反应^[2]. 在这些导向基团中, 酚及其衍生物的结构单元因为存在于大量的天然产物和药物分子中间体中而受到化学家们的广泛关注. 1997 年, Rawal 和 Miura 课题组^[3]报道了第一例钯催化的酚导向的芳基化反应, 该反应用碘苯作为芳基来源. 在这之后, 许多酚的衍生物被用来作为导向基

* E-mail: gwang@ustc.edu.cn

Received May 22, 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 Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (No. XDB20000000).

项目受中国科学院战略性先导科技专项(B类)项目(No. XDB20000000)资助.

团实现碳-氢键的官能团化反应, 例如: 脲酚类衍生物^[4]、酚酯类衍生物^[5]和其它一些结构^[6]. 在这些酚类衍生物中, 2-苯氧基吡啶因为和过渡金属配位能力较强, 并且可以被脱除, 因此被研究得较为深入. 2002 年, Murai 课题组^[7]报道了钌催化的 2-苯氧基吡啶导向的碳-氢硅基化反应. 随后, Cheng 课题组^[8]报道了 2-苯氧基吡啶导向的酰基化反应, 该反应以醛为酰基化试剂. 之后, Ackermann 课题组^[9a]和 Shi 课题组^[9b]分别报道了烯基化反应. 不仅如此, 还有很多其它的 2-苯氧基吡啶导向的碳-氢官能团化反应, 例如芳基化反应^[10]、磺酰化反应^[11]、烷氧化反应^[12]、硝基化反应^[13]和氟化反应^[14].

另一方面, 自从 Yu 课题组^[15]发展了偶氮二甲酸二乙酯为酯基来源的导向碳-氢键酯基化以来, 许多酯基化试剂被开发用于碳-氢键活化反应, 例如氯甲酸酯类^[6]、氮氧吡啶类^[17]及其它试剂^[18]. 2014 年, Shi 课题组^[19]发展了 2-苯氧基吡啶导向的利用一氧化碳和醇作为酯基来源的酯基化反应. 尽管这么多酯基化试剂被开发出来, 但是仍然有一些难题没有得到解决. 例如这些试剂往往毒性很大且操作不便, 或者缺乏环境友好性等. 我们课题组^[20]曾报道了首例脲醚和 2-苯基吡啶导向的利用草酸单乙酯脱羧的碳-氢键酯基化反应. 基于我们课题组长期以来对碳-氢键活化的浓厚兴趣^[21], 同时考虑到水杨酸衍生物在药物分子中的重要作用(图 1)^[22], 我们发展了一种新颖的钯催化的 2-苯氧基吡啶导向的酯基化反应.

图 1 水杨酸衍生物在药物分子中的几个例子

Figure 1 Some examples of salicylic acid derivatives in drugs

2 结果与讨论

2.1 反应条件优化

在最开始的研究中, 我们选择无取代的 2-苯氧基吡啶(**1a**)和草酸单乙酯钾盐(**2**)作为模板反应来筛选最佳反应条件. 如表 1 所示, 当反应没有银盐和酸添加剂时, **1a** 与 2.0 equiv. 反应物 **2** 在 10 mol% 催化量的 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 和 2.0 equiv. 的氧化剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 存在下在 1,4-二氧六环中反应仅能得到少量产物(Entries 1, 2). 仅仅添加酸并不

能促进反应的进行, 但是同时添加 2.0 equiv. 的碳酸银和 0.5 equiv. 的 *D*-樟脑磺酸可以得到 73% 的分离产率(Entry 3). 如果用对甲苯磺酸一水合物或者特戊酸代替樟脑磺酸, 产率急剧降低到 44% 或者 31% (Entries 4, 5). 其它银盐例如醋酸银和氧化银不能得到更好的结果, 尤其是氧化银几乎得不到产物(Entries 6, 7). 如果将催化剂醋酸钯的用量降低到 5%, 产率也会相应降低到 64% (Entry 8). 如果将添加剂 *D*-樟脑磺酸的量降低到 0.25 equiv., 产率几乎没有变化, 但是继续减少到 0.125 equiv., 产率会明显降低(Entries 9, 10). 因此, 添加剂的用量在 0.25 equiv. 最为适宜. 如果 **2** 的用量降到 1.0 equiv., 产率会显著降低(Entry 11). 类似地, 降低碳酸银的用量到 1.0 equiv., 同样会降低产率(Entry 12). 其它溶剂比如甲苯、乙腈、四氢呋喃也没有得到更好的产率(Entries 13~15). 当反应放大到 0.5 mmol, 仍然可以获得 73% 的产率. 综上, 该反应的最佳条件确定为: 10 mol% 的催化剂醋酸钯, 2.0 equiv. 的氧化剂过硫酸钾, 2.0 equiv. 的碳酸银, 2.0 equiv. 的草酸单乙酯钾盐和 0.25 equiv. 的添加剂 *D*-樟脑磺酸. 该反应在 80 °C 下 1,4-二氧六环为溶剂反应 10 h 得到最佳产率.

表 1 反应条件筛选^a

Table 1 Optimization of the reaction conditions^a

Entry	Silver salt	Additive	Solvent	Yield ^b /%
1	—	—	1,4-dioxane	trace
2	—	<i>D</i> -CSA	1,4-dioxane	trace
3	Ag_2CO_3	<i>D</i> -CSA	1,4-dioxane	73
4	Ag_2CO_3	PTSA	1,4-dioxane	44
5	Ag_2CO_3	PivOH	1,4-dioxane	31
6	AgOAc	<i>D</i> -CSA	1,4-dioxane	51
7	Ag_2O	<i>D</i> -CSA	1,4-dioxane	trace
8 ^c	Ag_2CO_3	<i>D</i> -CSA	1,4-dioxane	64
9 ^d	Ag_2CO_3	<i>D</i> -CSA	1,4-dioxane	72
10 ^e	Ag_2CO_3	<i>D</i> -CSA	1,4-dioxane	51
11 ^f	Ag_2CO_3	<i>D</i> -CSA	1,4-dioxane	46
12 ^g	Ag_2CO_3	<i>D</i> -CSA	1,4-dioxane	45
13	Ag_2CO_3	<i>D</i> -CSA	toluene	11
14	Ag_2CO_3	<i>D</i> -CSA	CH_3CN	43
15	Ag_2CO_3	<i>D</i> -CSA	THF	56
16 ^h	Ag_2CO_3	<i>D</i> -CSA	1,4-dioxane	73

^a Reaction conditions: **1a** (0.2 mmol), **2** (0.4 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (10 mol%), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.4 mmol), silver salt (0.4 mmol), additive (0.1 mmol), 80 °C, 10 h.

^b Isolated yields based on **1a**. ^c $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5 mol%). ^d Additive (0.05 mmol).

^e Additive (0.025 mmol). ^f **2** (0.2 mmol). ^g Ag_2CO_3 (0.2 mmol). ^h **1a** (0.5 mmol), **2** (1.0 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (10 mol%), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1.0 mmol), Ag_2CO_3 (1.0 mmol), *D*-CSA (0.125 mmol), 80 °C.

2.2 反应底物拓展

在筛选得到最优条件之后,我们对反应的底物适用范围进行了探究.如表2所示,当2-苯氧基吡啶的苯环对位被甲氧基、苯基、甲基、叔丁基、氯、溴、酯基、甲基酮、醛基取代的时候,均可以中等及以上的产率得到产物**3b~3j**.强供电子取代基甲氧基取代时,**3b**的产率只有50%,可能是苯氧基吡啶的苯环本身已经有供电子的氧吡啶取代,因此产率较低.弱供电子效应的基团苯基、甲基和叔丁基均可以良好的产率(68%~73%)生成**3c~3e**.弱吸电子取代基团例如氯原子和溴原子也可分别以75%和64%的产率获得**3f**和**3g**.对于强吸电性的酯基、甲基酮、醛基取代的底物,分别以58%、67%和64%的产率得到**3h**、**3i**和**3j**.间位取代的底物无论是产率还是选择性都非常好.间甲氧基、甲基、氯、酯基取代的底物可分别以77%、81%、77%、61%的产率得到**3k**、**3l**、**3m**和**3n**.对于邻位取代的底物,我们也考察了其电子效应对反应的影响.对于邻甲氧基、甲基和氯原子取代的底物,**3o**、**3p**和**3q**产率均较高,分别是

69%、81%、71%,说明邻位取代基团的位阻对反应影响较小.二甲基取代的底物也是发生在位阻较小的位置,以76%产率生成**3r**.随后我们尝试了1-萘氧基吡啶和2-萘氧基吡啶为底物的反应.对于1-萘氧基吡啶,得到了如我们预期的2-取代产物**3t**.而对于2-萘氧基吡啶,酯基化并没有发生在位阻更小的C3位,而是在C1位^[20,23],以高达82%的产率生成了**3s**.综合以上邻位取代底物的产率,我们可以看出对于这个反应位阻并不是影响反应效率的主要因素.随后我们用4-氯代吡啶去代替吡啶作为导向基团,可以70%的产率得到产物**3u**.

2.3 产物合成转化

在对底物的官能团适应性进行了细致的研究之后,我们尝试做了一些转化实验来探究该类反应的合成意义(图2).我们选择间位含有一个氯原子的底物**3m**作为例子,因为卤素可以通过偶联反应转化成各种官能团.我们首先用氢化铝锂作为还原剂可以得到产率为71%的相应醇产物**4m**^[24].吡啶导向基团也可以脱除以中等的产率得到水杨酸乙酯的衍生物**5m**^[25].

表2 反应底物的范围和适应性

Table 2 The scope of 2-aryloxypyridines 1

3a , 10 h, 73%
3b , 10 h, 50%
3c , 14 h, 68%
3d , 10 h, 73%
3e , 10 h, 68%
3f , 12 h, 75%
3g , 14 h, 64%
3h , 18 h, 58%
3i , 18 h, 67%
3j , 12 h, 64%
3k , 10 h, 77%
3l , 10 h, 81%
3m , 10 h, 77%
3n , 18 h, 61%
3o , 16 h, 69%
3p , 16 h, 81%
3q , 16 h, 71%
3r , 10 h, 76%
3s , 10 h, 82%
3t , 12 h, 58%
3u , 10 h, 70%

Reaction conditions: **1** (0.5 mmol), **2** (1.0 mmol), Pd(OAc)₂ (10 mol%), K₂S₂O₈ (1.0 mmol), Ag₂CO₃ (1.0 mmol), D-CSA (0.125 mmol), 1,4-dioxane (2.5 mL), 80 °C. Isolated yields based on **1**.

图2 产物转化和导向基团脱除

Figure 2 Synthetic transformations of product 3m

2.4 反应机理

尽管已经有相关文献中实验显示 2-苯基氧吡啶的碳-氢键活化是可逆过程^[9a], 我们仍然想更深入地研究在我们体系中碳-氢键活化是否为决速步. 我们分别尝试在有化合物 **2** 和没有化合物 **2** 的标准条件下向反应体系中添加少量氘代水去观测反应过程中是否存在 H/D 交换的现象(图 3, a 和 b). 反应结果显示在未反应的原料以及得到的产物中均没有发生 H/D 交换. 该结果表明在此反应中碳-氢键活化为不可逆过程. 同时, 为了进一步研究该反应中是否经历了自由基的历程, 我们尝试了在反应体系中加入 2 equiv. 的 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物 (TEMPO) 作为自由基抑制剂. 待反应结束后, 通过 TLC 板监测, 发现几乎没有任何邻位酯基化产物 **3a** 的生成. 通过进一步的高分辨质谱检测, 发现了 TEMPO 和酯基自由基结合的产物 **6** 的存在, 由此表明在我们的反应条

件下可能存在草酸单乙酯钾盐脱羧生成酯基自由基的反应历程(图 3, c).

基于以前的文献和以上实验结果, 我们提出了一个可能的催化循环反应机理. 如图 4 所示, 二价钯首先与底物 2-苯氧基吡啶 **1** 配位并活化邻位的碳-氢键生成六元钯环中间体 **I**. 草酸单乙酯钾盐 **2** 在过硫酸钾和碳酸银的协同作用下产生酯基自由基, 随后酯基自由基加成到中间体 **I** 上生成中间体 **II**, 最后再经过还原消除的过程得到产物 **3**, 并且释放出二价钯来实现下一个催化循环.

3 结论

我们通过利用 2-苯氧基吡啶作为底物, 草酸单乙酯钾盐作为酯基来源, 实现了一种新颖的钯催化的导向的邻位脱羧酯基化反应. 该反应区域选择性高、底物官能团兼容性良好、条件温和. 产物中的氯、溴、酯基、醛基等官能团还可被用来做下一步化学转化. 同时, 通过脱除吡啶导向基得到的一系列水杨酸衍生物在合成和药物方面也有着重要意义和前景.

4 实验部分

向带有搅拌磁子的 25 mL 反应管中分别加入底物 2-苯氧基吡啶 **1** (0.5 mmol)、醋酸钯(10 mol%)、过硫酸钾(1.0 mmol)、碳酸银(1.0 mmol)、草酸单乙酯钾盐 **2** (1.0 mmol)、*D*-樟脑磺酸(0.125 mmol)和 1,4-二氧六环(2.5 mL). 反应混合物加热至 80 °C 反应合适的时间. 溶液旋干, 得到的残余物通过柱层析色谱分离(乙酸乙酯和石油醚混合洗脱剂)得到纯的目标产物 **3**.

图3 H/D 交换和 TEMPO 抑制实验

Figure 3 H/D exchange and TEMPO trapping experiments

图4 可能的反应机理

Figure 4 Plausible mechanism

References

- [1] For selected reviews on the transition-metal-catalyzed C—H activation, see: (a) Giri, R.; Shi, B.-F.; Engle, K. M.; Maugel, N.; Yu, J.-Q. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3242. (b) Sun, C.-L.; Li, B.-J.; Shi, Z.-J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1293. (c) Cho, S. H.; Kim, J. Y.; Kwak, J.; Chang, S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5068. (d) Neufeldt, S. R.; Sanford, M. S. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 936. (e) Li, B.-J.; Shi, Z.-J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5588. (f) Ackermann, L. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 281. (g) Huang, F.; Chen, X.; Xie, Y.; Zeng, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 31. (黄房生, 陈训, 谢应, 曾伟, 有机化学, **2017**, *37*, 31.) (h) Yang, J.; Fu, T.; Long, Y.; Zhou, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 1111. (杨军, 付婷, 龙洋, 周向葛, 有机化学, **2017**, *37*, 1111.) (i) Zhu, L.; Cao, X.; Li, Y.; Liu, T.; Wang, X.; Qiu, R.; Yin, S.-F. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 1613. (朱龙志, 曹鑫, 李优, 刘婷, 王颢, 邱仁华, 尹双凤, 有机化学, **2017**, *37*, 1613.) (j) Li, H.; Ren, X.; Zhao, W.; Tang, X.; Wang, G. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 2287. (李桦, 任相伟, 赵温涛, 唐向阳, 王光伟, 有机化学, **2017**, *37*, 2287.) (k) Luo, J.; Xu, X.; Zhao, Y.; Liang, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 2873. (骆钧飞, 徐星, 赵延超, 梁洪泽, 有机化学, **2017**, *37*, 2873.) (l) Ding, H.; Li, J.; Guo, Q.; Xiao, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 3112. (丁怀伟, 李娟, 郭庆辉, 肖琰, 有机化学, **2017**, *37*, 3112.) (m) Huang, J.; Gu, Q.; You, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 51. (黄家翺, 顾庆, 游书力, 有机化学, **2018**, *38*, 51.) (n) Wang, S.; Yan, F.; Wang, L.; Zhu, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 291. (汪珊, 严洋, 汪连生, 朱磊, 有机化学, **2018**, *38*, 291.) (o) Luo, J.; Xu, X.; Zheng, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 363. (骆钧飞, 徐星, 郑俊良, 有机化学, **2018**, *38*, 363.) (p) Gu, Z.; Ji, S. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 347. (顾正洋, 纪顺俊, 化学学报, **2018**, *76*, 347.) (q) Xu, L.; Huang, Y.; Liu, B.; Niu, Y.; Huo, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 812. (徐利革, 黄亿, 刘炳良, 牛云宏, 火星, 有机化学, **2018**, *38*, 812.) (r) Qian, S.; Ma, Y.; Gao, S.; Luo, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 1930. (钱少平, 马尧睿, 高姗姗, 骆钧飞, 有机化学, **2018**, *38*, 1930.) (s) Xu, L.; Xu, H.; Lin, H.; Dai, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 1940. (徐琳琳, 徐辉, 林海霞, 戴辉雄, 有机化学, **2018**, *38*, 1940.) (t) Ren, Q.; Nie, B.; Zhang, Y.; Zhang, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 2465. (任青云, 聂颢, 张英俊, 张霁, 有机化学, **2018**, *38*, 2465.) (u) Wu, Y.; Xi, Y.; Zhao, M.; Wang, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 2590. (吴亚星, 席亚超, 赵明, 王思懿, 有机化学, **2018**, *38*, 2590.) (v) Zhao, K.; Yang, L.; Liu, J.; Xia, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 2833. (赵康, 杨磊, 刘建华, 夏春谷, 有机化学, **2018**, *38*, 2833.) (w) Yang, F.; Zhang, H.; Liu, X.; Wang, B.; Ackermann, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 59. (杨帆致, 张晗, 刘旭日, 王博, Lutz Ackermann, 有机化学, **2019**, *39*, 59.) (x) Cheng, H.; Lin, J.; Zhang, Y.; Chen, B.; Wang, M.; Cheng, L.; Ma, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 318. (程辉成, 林锦龙, 张耀丰, 陈冰, 王敏, 程丽华, 马姣丽, 有机化学, **2019**, *39*, 318.)
- [2] For selected examples, see: (a) Dick, A. R.; Hull, K. L.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2300. (b) Giri, R.; Maugel, N.; Li, J.-J.; Wang, D.-H.; Breazzano, S. P.; Saunders, L. B.; Yu, J.-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3510. (c) Gandeepan, P.; Cheng, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5738.
- [3] For selected examples, see: (a) Hennings, D. D.; Iwasa, S.; Rawal, V. H. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2. (b) Satoh, T.; Kawamura, Y.; Miura, M.; Nomura, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1740.
- [4] Zhao, X.; Yeung, C. S.; Dong, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5837.
- [5] (a) Xiao, B.; Fu, Y.; Xu, J.; Gong, T.-J.; Dai, J.-J.; Yi, J.; Liu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 468. (b) Dai, H.-X.; Li, G.; Zhang, X.-G.; Stepan, A. F.; Yu, J.-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7567.
- [6] For selected examples, see: (a) Huang, C.; Chattopadhyay, B.; Gevorgyan, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12406. (b) Wang, Y.; Gevorgyan, V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 2255.
- [7] Kakiuchi, F.; Igi, K.; Matsumoto, M.; Hayamizu, T.; Chatani, N.; Murai, S. *Chem. Lett.* **2002**, *3*, 396.
- [8] Jia, X.; Zhang, S.; Wang, W.; Luo, F.; Cheng, J. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3120.
- [9] (a) Ma, W.; Ackermann, L. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13925. (b) Liu, B.; Jiang, H.-Z.; Shi, B.-F. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 1521.
- [10] (a) Ackermann, L.; Diers, E.; Manvar, A. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1154. (b) Chu, J.-H.; Lin, P.-S.; Wu, M.-J. *Organometallics* **2010**, *29*, 4058.
- [11] Xu, Y.; Liu, P.; Li, S.-L.; Sun, P. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 1269.
- [12] Zhang, C.; Sun, P. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8457.
- [13] (a) Liang, Y.-F.; Li, X.; Wang, X.; Yan, Y.; Feng, P.; Jiao, N. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1956. (b) Zhang, W.; Zhang, J.; Ren, S.; Liu, Y. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11508.
- [14] Lou, S.-J.; Chen, Q.; Wang, Y.-F.; Xu, D.-Q.; Du, X.-H.; He, J.-Q.; Mao, Y.-J.; Xu, Z.-Y. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2846.
- [15] Yu, W.-Y.; Sit, W. N.; Lai, K.-M.; Zhou, Z.; Chan, A. S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3304.
- [16] Kochi, T.; Urano, S.; Seki, H.; Mizushima, E.; Sato, M.; Kakiuchi, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2792.
- [17] Peng, X.; Zhu, Y.; Ramirez, T. A.; Zhao, B.; Shi, Y. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5244.
- [18] Wang, S.; Yang, Z.; Liu, J.; Xie, K.; Wang, A.; Chen, X.; Tan, Z. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9924.
- [19] Liu, B.; Jiang, H.-Z.; Shi, B.-F. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 2538.
- [20] Li, Z.-Y.; Wang, G.-W. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4866.
- [21] For a review, see: (a) Wang, G.-W. *Top. Organometal. Chem.* **2016**, *55*, 119. For selected examples, see: (b) Wang, G.-W.; Yuan, T.-T.;

- Li, D.-D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1380. (c) Li, Z.-Y.; Li, L.; Li, Q.-L.; Jing, K.; Xu, H.; Wang, G.-W. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 3285. (d) Jing, K.; Li, Z.-Y.; Wang, G.-W. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11875. (e) Jing, K.; Wang, X.-N.; Wang, G.-W. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 161.
- [22] Zhang, Y.-H.; Yu, J.-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14654.
- [23] For selected example, see: Kim, M.; Park, J.; Sharma, S.; Kim, A.; Park, E.; Kwak, J. H.; Jung, Y. H.; Kim, I. S. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 925.
- [24] Mashayekh, S.; Rahmanipour, N.; Mahmoodi, B.; Ahmadi, F.; Motaharian, D.; Shahhosseini, S.; Shafaroodi, H.; Banafshe, H. R.; Shafiee, A.; Navidpour, L. *Bioorg. Med. Chem.* **2014**, *22*, 1929.
- [25] Zhang, W.; Zhang, J.; Ren, S.; Liu, Y. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11508.

(Cheng, B.)