Phainanoids 的 4,5-螺环骨架的合成探索

江崇国^{†,a} 陈斯嘉^{†,a} 龚建贤^{*,a,c} 杨震^{*,a,b,c}

(^a 北京大学深圳研究生院 化学生物学与生物技术学院 省部共建肿瘤化学基因组学国家重点实验室
广东省化学基因组学重点实验室 深圳 518055)
(^b 北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)
(^c 深圳湾实验室 深圳 518055)

摘要 本工作报道了用铑(I)催化芳基化环化反应和芳香亲核取代反应为关键步骤, 合成天然产物 Phainanoids 的 4,5-螺环骨架的探索. 从已知化合物 **1** 出发, 经过结构修饰得到炔酮 **5**, 在铑(I)催化条件下, 与苯硼酸发生芳基化环化反应, 构建了多取代环丁烯 **6**. 随后经过羟基保护和臭氧解反应得到 α -烷氧基环丁酮 **8**, 其与格氏试剂 **9** 发生加成反应得到环丁醇 **10**. 最后在碱性条件下发生芳香亲核取代反应, 在酸性条件下脱除乙氧基甲基(ethoxymethyl, EOM)和缩酮保护基, 得到了 4,5-螺环骨架结构 **18**. 格氏试剂 **9** 与邻烷氧基环丁酮 **8** 未能按照 Cram's chelation 模型进行与天然产物 Phainanoids 中螺环手性中心一致的立体选择性加成. 综合文献报道和相关实验, 可能的原因是: 邻烷氧基环丁酮 **8** 的相对刚性结构, 增加了镁离子与羰基氧原子和邻位烷氧基螯合过渡态的能垒; 以及格氏试剂 **9** 中的氟原子与镁离子发生分子内螯合, 抑制了镁离子与羰基邻位的烷氧基的螯合作用.

关键词 Phainanoids; 4,5-螺环骨架; 铑催化芳基化环化; 芳香亲核取代; Cram's chelation

Synthetic Study Toward the 4,5-Spirocycle Skeleton of Phainanoids

Jiang, Chongguo^{†,a} Chen, Sijia^{†,a} Gong, Jianxian^{*,a,c} Yang, Zhen^{*,a,b,c}

(^a Laboratory of Chemical Genomics, State Key Laboratory of Chemical Oncogenomics, School of Chemical Biology and Biotechnology, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China)
(^b College of Chemistry and Molecular Engineering of Peking University, Beijing 100871, China)
(^c Shenzhen Bay Laboratory, Shenzhen 518055, China)

Abstract Attempts to synthesize the 4,5-spirocycle skeleton of Phainanoids by rhodium-catalyzed arylative cyclization of alkynone **5** and the addition of Grignard reagent **9** to α -alkoxyl cyclobutone **8**, followed by intramolecular S_NAr reaction are reported. Phainanoids, highly modified triterpenoids, were isolated from *Phyllanthus hainanensis* by Yue and co-workers. They have been found to show intriguing immunosuppressive activities. The most potent of them, Phainanoid F, inhibit the proliferation of T cells with an IC₅₀ value of (2.04 ± 0.01) nmol/L and B cells with an IC₅₀ value < (1.60 ± 0.01) nmol/L. The noteworthy activities and the lack of Phainanoids in nature resources make the synthesis of them for further biological evaluation a challenge for chemists. Our synthesis started from known compound **1**, after Birch reduction and alkylation to give alkynone **5**. The rhodium-catalyzed arylative cyclization of alkynone **5** to deliver tetrasubstituted cyclobutene **6** was performed by the following procedure. Under an atmosphere of Ar, to an oven-dried Schlenk tube with [Rh(OH)(cod)]₂ (35.5 mg, 0.078 mmol, 0.012*n*₅), phenylboronic acid (2.0 g, 16.3 mmol, 2.5*n*₅), were added a solution of ketone **5** (1.9 g, 6.5 mmol, 1.0*n*₅) in 1,4-dioxane (32.0 mL) and H₂O (0.3 mL) at room temperature. The mixture was stirred at 35 °C for 12 h. Another [Rh(OH)(cod)]₂ (35.5 mg, 0.078 mmol, 0.012*n*₅) and phenylboronic acid (2.0 g, 16.3 mmol, 2.5*n*₅) was added to the mixture. The mixture was stirred at 35 °C for 12 h. Subsequently, hydroxyl group was protected with ethoxymethyl (EOM) group to furnish **7**, followed by ozonolysis to generate ketone **8**. Ketone **8** was reacted with fresh prepared Grignard reagent **9** in Felkin-Anh model instead of the Cram's chelation-control model to deliver alcohol **10**. The explanation of the diastereoselectivity of this reaction could be illustrated from two aspects: (1) the rigid structure of α -alkoxyl cyclobutone **8** increased the energy barrier for the transition state of chelation between magnesium ions and alkoxyl substituent; (2) the magnesium ions were not chelated with the alkoxyl substituent as well as the carbonyl oxygen was due to the intramolecular chelation with fluorine atom. Alcohol **10** underwent intramolecular S_NAr reaction and deprotection to deliver 4,5-spirocycle compound **18**.

Keywords Phainanoids; 4,5-spirocycle skeleton; rhodium-catalyzed arylative cyclization; S_NAr; Cram's chelation

* E-mail: gongjx@pku.edu.cn; zyang@pku.edu.cn.

† These authors contributed equally to this work.

Received June 1, 2020; published July 9, 2020.

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

Project supported by the National Basic Research Program of China (Nos. 21632002, 21772008), National Key Research and Development Project (No. 2018YFC0310905), Shenzhen Basic Research Program (No. JCYJ20170818090044432) and Funding Project of Shenzhen-Hong Kong Institute of Brain Science (No. 2019SHIBS0004).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21632002, 21772008)、国家重点研发计划(No. 2018YFC0310905)、深圳市科技计划(No. JCYJ20170818090044432)和深港脑科学创新研究院项目计划(No. 2019SHIBS0004)资助.

1 引言

天然产物 Phainanoids 是岳建民教授课题组从海南细枝叶下珠中分离的具有高度取代的三萜类化合物, 它们包含独特的 3-氢-螺[苯并呋喃-2,1'-环丁烷]-3-酮和 1,6-二氧杂螺[4.4]壬烷-2-酮两个结构片段(图 1). 这类天然产物具有非常显著的免疫抑制活性, 其中最为突出的是 Phainanoid F, 其 T 淋巴细胞增殖抑制活性的 IC_{50} 值为 (2.04 ± 0.01) nmol/L, B 淋巴细胞增殖抑制活性的 IC_{50} 值小于 (1.60 ± 0.01) nmol/L^[1].

图 1 Phainanoids A~F 的结构

Figure 1 Structures of Phainanoids A~F

天然产物 Phainanoids 的结构包含了 10 个环系和不少于 13 个手性中心. 初步的构效关系分析表明, 4,5-螺环醚和/或 5,5-螺环内脂片段对于免疫抑制活性具有至关重要的影响^[1]. 然而由于天然产物 Phainanoids 在自然资源中极其稀缺, 每公斤干植物中仅含有 1~4 mg, 结合其新颖独特的结构骨架和显著的生物活性, Phainanoids 吸引了越来越多的研究小组对其进行合成以及进一步生物学评价的研究.

(a) Dong's work

(b) Nan's work

图 2 董教授和南教授对于 Phainanoids 的模型合成研究

Figure 2 Professor Dong's and Nan's model study towards Phainanoids

2017 年, 董广斌教授课题组发展了钯催化分子内的烯基化偶联反应, 非对映选择性地构建了 Phainanoids 的 4,5-螺环片段, 其中羰基氧原子与钯催化剂的相互稳定作用是实现非对映选择性的关键(图 2a)^[2]. 南发俊教授课题组报道了通过呋喃氧化环化策略构建 Phainanoids 的 1,6-二氧杂螺[4.4]壬烷-2-酮结构片段(图 2b)^[3].

2 结果与讨论

为了探索合成天然产物 Phainanoids 的关键反应, 我们设计了简化的 Phainanoids 左翼 4,5-螺环片段化合物 **19** 的合成路线作为模型研究. 对于模型化合物 **19** 的合成需要解决两个问题: (1)构建具有环张力的多取代环丁烷结构; (2)非对映选择性地构建 4,5-螺环结构. 一直以来, 过渡金属催化的串联环化反应以其高效性、原子经济性以及立体选择性成为有机化学的热点, 尤其在构建环型分子领域发展了多种多样的合成方法学^[4]. 2007 年, Murakami 教授课题组报道了铈(I)催化的 4-炔-1-酮类结构与苯硼酸发生 4-*exo-trig* 类型芳基化环化反应, 构建环丁醇结构的方法学^[5]. 在此方法学的基础上, 我们对模型化合物 **19** 进行了逆合成分析(见图 3).

图 3 模型底物 **19** 的逆合成分析Figure 3 Retrosynthetic analysis of the model compound **19**

模型化合物 **19** 中的五元醚环可以通过格氏试剂 **9** 与环丁酮 **8** 进行加成反应, 随后发生分子内的芳香亲核取代反应而构建. 我们设想此加成反应的非对映选择性可以通过格氏试剂 **9** 中的镁离子与化合物 **8** 中羰基氧原子以及邻位烷氧基螯合, 按照 Cram's chelation 模型发生立体选择性加成而实现^[6]. 环丁酮 **8** 可以由环丁烯 **6** 中的双键通过臭氧解反应而获得. 炔酮化合物 **5** 在铈(I)催化条件下, 与苯硼酸发生芳基化环化反应, 构建环丁

烯化合物 **6**。最后, 炔酮化合物 **5** 可以由选择性羰基保护的 Wieland-Miescher 酮 **1** 经过 Birch 还原和烷基化反应制备。

我们的合成路线以已知化合物 **1** 为起始原料^[7], 首先在锂/液氨条件下发生 Birch 还原, α,β 不饱和酮结构被还原成烯醇负离子, 所得到的烯醇负离子中间体与 1-溴-2-丁炔发生烷基化反应, 由于炔基侧链与角甲基存在 1,3-直立效应, 非对映选择性的制备了化合物 **3**^[8]。下面尝试在三取代羰基邻位引入甲基构建季碳中心, 以获得炔酮底物 **5**。由于二取代羰基邻位碳原子相对于三取代羰基邻位碳原子位阻小, 更容易发生甲基化反应, 因此需要先引入双键以避免该位点进行甲基化反应。首先尝试了 Saegusa 氧化的方法, 然而未能在二取代羰基邻位引入双键^[9]。接下来, 在双(三甲基硅烷基)氨基钾 (KHMDs)/苯基溴化硒条件下, 对化合物 **3** 中二取代羰基邻位进行苯硒基化, 随后在双氧水/吡啶条件下, 对苯硒基化合物进行氧化消除得到双键化合物 **4**^[10]。最后在 KHMDs/碘甲烷条件下进行甲基化反应, 在锂/液氨条件下还原掉不饱和双键, 得到炔酮化合物 **5**。

Reagents and Conditions: a) Li (3.5*n*₁), NH₃(l), -40 °C, 12 h; H₂O (1.5*n*₁), -40 °C, 30 min, **2** (2.0*n*₁), THF, -40 °C, 12 h; b) KHMDs (1.5*n*₃), THF, 0 °C, 2 h, then HMPA (1 mL/mmole), PhSeBr (2.0*n*₃), -78 °C, 1 h; c) H₂O₂ (3.0*n*₃), pyridine (10.0*n*₃), THF, 0 °C, 5 h; d) KHMDs (1.5*n*₄), THF, 0 °C to 50 °C, 2 h, then MeI (3.0*n*₄), 0 °C to 25 °C, 12 h; e) Li (3.5*n*₄), NH₃(l), -40 °C, 12 h. KHMDs = Potassium bis(trimethylsilyl)amide, HMPA = Hexamethylphosphoramide.

图 4 底物 **5** 的制备

Figure 4 Preparation of the substrate **5**

获得化合物 **5** 之后, 我们对炔酮 **5** 和苯硼酸在铑(I) 催化剂存在的条件下, 通过芳基化环化反应构建具有环张力的多取代环丁烯 **6** 的反应条件进行了筛选。氩气保护条件下, 当炔酮 **5** 和苯硼酸在 [Rh(OH)(cod)]₂ 催化剂载量 (*n* 催化剂/*n*₅) 为 1.25%, 以 1,4-二氧六环/水 (*V*_{1,4-二氧六环}:*V*_水 = 100:1) 为溶剂, 20 °C 搅拌 18 h, 产物环丁烯 **6** 的柱层析分离收率为 21%(表 1, Entry 1)。当提高铑(I) 催化

剂载量至 2.5% 时, 收率提高至 36%(表 1, Entry 2)。同时提高铑(I) 催化剂载量至 2.5%, 苯硼酸至 5*n*₅ 时, 收率达到 42%(表 1, Entry 3)。对反应温度进行考察, 当反应温度提高至 35 °C 时, 收率提高到 56%(表 1, Entry 4), 然而在该条件下, 炔酮底物 **5** 仍有少量剩余。最后我们发现, 当将载量 2.5% 的 [Rh(OH)(cod)]₂ 催化剂和 5*n*₅ 苯硼酸分两批加入至炔酮底物 **5** 中, 在 35 °C 条件下分别反应 12 h, 以 73% 的柱层析收率获得产物环丁烯 **6**(表 1, Entry 5)。

表 1 炔酮 **5** 的铑催化芳基化环化条件筛选^a

Table 1 Optimization of the rhodium(I)-catalyzed arylative cyclization of alkynone **5**^a

Entry	<i>n</i> ([Rh(OH)(cod)] ₂)/ <i>n</i> ₅	<i>n</i> [PhB(OH) ₂]/ <i>n</i> ₅	Temp./°C	Yield ^b /%
1	1.25%	2	20	21
2	2.5%	2	20	36
3	2.5%	5	20	42
4	2.5%	5	35	56
5 ^c	2.5%	5	35	73

^a Reactions were conducted on a 0.3 mmol scale in 1.5 mL dioxane/H₂O (*V*:*V*, 100:1) in a 10 mL vial under Ar atmosphere for 18 h unless otherwise noted;

^b Yield of isolated product **6**; ^c Reactions were conducted on a 0.3 mmol scale in 1.5 mL dioxane/H₂O (*V*:*V*, 100:1) in a 10 mL vial under Ar atmosphere. 1.25%*n*₅ [Rh(OH)(cod)]₂ and 2.5*n*₅ PhB(OH)₂ were added first, the reaction was stirred for 12 h, then another 1.25%*n*₅ [Rh(OH)(cod)]₂ and 2.5*n*₅ PhB(OH)₂ were added, the reaction was stirred for another 12 h.

在二异丙基乙基胺条件下, 对环丁烯 **6** 中的羟基进行乙氧基甲基(EOM)保护得到产物 **7**, 对双键进行臭氧解得到环丁酮 **8**。邻烷氧基取代的环丁酮 **8** 与新鲜制备的格氏试剂 **9** 发生加成反应, 得到了 Felkin-Anh 模型预测的立体选择性加成产物环丁醇 **10**^[11], 而非 Cram's chelation-control 模型中镁离子与羰基氧原子和邻位烷氧基螯合所预测的立体选择性加成产物, 其中环丁醇 **10** 的相对立体构型经过单晶衍射实验的验证(图 5)。

文献报道的格氏试剂对邻烷氧基环丁酮结构加成的反应有两例(图 6)。1993 年, Holger Butenschön 报道了甲基碘化镁与邻甲氧基环丁酮 **11** 按照 Cram's chelation 模型立体选择性加成, 得到环丁醇 **12**(图 6a)^[12]。2000 年, Louis S. Hegedus 报道了乙烯基溴化镁与邻甲氧基环丁酮 **13** 按照 Cram's chelation 模型立体选择性加成, 得到环丁醇 **14**(图 6b)^[13]。

结合上面两例报道, 我们推测格氏试剂 **9** 与邻烷氧基环丁酮 **8** 未按照 Cram's chelation-control 模型进行立体选择性加成是由于格氏试剂 **9** 中镁离子与氟原子进行了分子内螯合^[14], 从而抑制了加成反应过程中镁离子与羰基氧原子进行螯合后, 继续与羰基邻位的烷氧基螯合(图 5 中间体 A)。为验证此推测, 我们将底物 **8** 分别与

Reagents and Conditions: a) EtOCH_2Cl ($2.0n_6$), $i\text{-Pr}_2\text{NEt}$ ($3.0n_6$), THF, 25°C , 12 h; b) O_3 , DCM, -78°C , then Me_2S ($3.5n_7$), -78°C , 1 h; c) **9** ($6.0n_8$), THF, -78°C , 3 h.

图5 以化合物 **6** 合成化合物 **10** 的路线

Figure 5 Synthesis of compound **10** from compound **6**

(a) Holger Butenschön

(b) Louis S. Hegedus

图6 已报道的格式试剂对邻甲氧基环丁酮的加成

Figure 6 Reported α -methoxyl cyclobutone added by Grignard reagent

苯基溴化镁和苯基溴化镁发生加成反应, 得到了按照 Felkin-Anh 模型进行立体选择性加成的产物环丁醇 **15** 和 **16**, 从图 7 中反应过渡态 **B** 可以看出, 由于底物 **8** 中环系的刚性, 格氏试剂中的镁离子未能与羰基邻位的氧原子发生螯合, 因此 R 基团从位阻相对较小的一侧发生加成反应, 分别得到化合物 **15** 和 **16**。

结合上述文献报道和实验结果, 我们认为格氏试剂 **9** 与邻烷氧基环丁酮 **8** 未按照 Cram's chelation-control 模型进行立体选择性加成的原因可以从两个方面进行阐述: (1) 主要由于环丁酮 **8** 的结构相对刚性, 增加了镁

离子与羰基氧原子和邻位烷氧基螯合过渡态的能垒; (2) 其次格氏试剂 **9** 中镁离子与氟原子进行了分子内螯合, 从而抑制了镁离子与羰基邻位烷氧基的螯合。

Reagents and Conditions: a) BnMgBr ($6.0n_8$), THF, -78°C , 3 h; b) PhMgBr ($6.0n_8$), THF, -78°C , 3 h.

图7 格式试剂对邻烷氧基环丁酮 **8** 的加成

Figure 7 α -Alkoxyl cyclobutone **8** added by Grignard reagent

Reagents and Conditions: a) $t\text{-BuOK}$ ($3.0n_{10}$), THF, 60°C , 10 h; b) CSA ($0.1n_{17}$), THF, 60°C , 10 h. CSA = Camphorsulfonic acid.

图8 化合物 **18** 的合成

Figure 8 Synthesis of compound **18**

最后, 环丁醇 **10** 在叔丁醇钾的条件下进行分子内的芳香亲和取代反应, 得到 4,5-螺环化合物 **17**^[15], 其结构经过单晶衍射实验验证。在樟脑磺酸的催化下, 脱除 EOM 和缩酮保护基得到模型化合物的非对映异构体 **18**。

3 结论

我们应用铈(II)催化芳基化环化反应和格氏试剂加

成反应以及分子内芳香亲核取代反应为关键反应,对天然产物 Phainanoids 的 4,5-螺环骨架合成进行了探索.以已知化合物 **1** 为起始原料,合成了模型化合物的非对映异构体 **18**.其中格氏试剂 **9** 与邻烷氧基环丁酮 **8** 未按照 Cram's chelation-control 模型进行立体选择性加成,结合文献报道和相关实验,我们认为原因可以从两个方面进行阐述:(1)环丁酮 **8** 相对刚性的结构,增加了镁离子与羰基氧原子和邻位烷氧基螯合过渡态的能垒;(2)格氏试剂 **9** 中镁离子与氟原子进行了分子内螯合,从而抑制了镁离子与环丁酮 **8** 中羰基邻位烷氧基的螯合作用.

References

- [1] Fan, Y.-Y.; Zhang, H.; Zhou, Y.; Liu, H.-B.; Tang, W.; Zhou, B.; Zuo, J.-P.; Yue, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 138.
- [2] Xie, J.; Wang, J.; Dong, G. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3017.
- [3] Zhang, C. L.; Nan, F. J. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 4357.
- [4] Reviews: (a) Mascareñas, J. L.; Varela, I.; López, F. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1134. (c) Montgomery, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3890. (d) Bates, R. W.; Satcharoenb, V. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 12. (e) Inglesby, P. A.; Evans, P. A. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2791. (f) Marinetti, A.; Jullien, H.; Voituriez, A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4884. (g) Aubert, C.; Fensterbank, L.; Garcia, P.; Malacria, M.; Simonneau, A. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1954. (h) Ojima, I.; Tzamarioudaki, M.; Li, Z.; Donovan, R. J. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 635. (i) Aubert, C.; Buisine, O.; Malacria, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 813. (j) Grigg, R.; Sridharan, V. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 65. (k) Xiao M. Y.; Zhu S.; Shen Y. B.; Wang L.; Xiao J. N. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 328. (l) Li J. X.; Lin S.; Huang R. K.; Li C.; Yang S. R. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 1417. (m) Geng D. G.; *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 301. (n) Qian X. Y.; Xiong P.; Xu H. C. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 879. (o) Xu J.; Zhang S. F.; Luo Y.; Zhang, L.; Zhang, F.; Huang, T. J.; Song, Q. L. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 932. (p) Liao F. M.; Du Y.; Zhou F.; Zhou J. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 862. (q) Wang, W. G.; Huang, S.; Yan, S. K.; Sun, X. J.; Tung, C. H.; Xu, Z. H. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 445. (r) Zhou, L. J.; Xu, B.; Ji, D. T.; Zhang, Z. M.; Zhang, J. L. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 577.
- [5] Miura, T.; Shimada, M.; Murakami, M. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6131.
- [6] (a) Cram, D. J.; Kopecky, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2748. (b) Mengel, A.; Reiser, O. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1191. (c) Chen, X.; Hortelano, E. R.; Eliel, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6130. (d) Fan, X. Y.; Walsh, P. J. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2389. (e) Bartolo, N. D.; Read, J. A.; Valentin, E. M.; Woerpel, K. A. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1513. (f) Stanton, G. R.; Koz, G.; Walsh, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7969. (g) Ye, J. L.; Huang, P. Q.; Lu, X. J. *Org. Chem.* **2007**, *72*, 35. (h) Bailey, W. F.; Reed, D. P.; Clark, D. R.; Kapur, G. N. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1865.
- [7] Ciceri, P.; Demnitz, F. W. J. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 389.
- [8] Ali, A.; Guile, S. D.; Saxton, J. E.; Thornton-Pett, M. *Tetrahedron* **1991**, *41*, 6407.
- [9] (a) Ito, Y.; Hirao, T.; Saegusa, T. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1011. (b) Toyooka, N.; Okumura, M.; Nemoto, H. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6078.
- [10] Moustafa, G. A. I.; Saku, Y.; Aoyama, H.; Yoshimitsu, T. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15706.
- [11] Chérest, M.; Felkin, H.; Prudent, N. *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 2199.
- [12] Butenschön, H. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 137.
- [13] Hegedus, L. S.; Ranslow, P. B. *Synthesis* **2000**, *7*, 953.
- [14] (a) Yamazaki, T.; Ando, M.; Kitazume, T.; Kubota, T.; Omura, M. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 905. (b) Yamazaki, T.; Kawashita, S.; Kitazume, T.; Kubota, T. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11461. (c) Tenza, K.; Northen, J. S.; O'Hagan, D.; Slawin, A. M. Z. *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 1779. (d) Sazonov, P. K.; Oprunenko, Y. F.; Khrustalev, V. N.; Beletskaya, I. P. *J. Fluorine Chem.* **2011**, *132*, 587. (e) Kulawiec, R. J.; Holt, E. M.; Lavin, M.; Crabtree, R. H. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2559. (f) Ooi, T.; Kagoshima, N.; Maruoka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5754. (g) Kawachi, A.; Tani, A.; Machida, K.; Yamamoto, Y. *Organometallics* **2007**, *26*, 4697. (h) Bizet, V.; Cahard, D. *Chim. ia.* **2014**, *68*, 378. (i) Carrell, H. L.; Glusker, J. P.; Piercy, E. A.; Stallings, W. C.; Zacharias, D. E.; Davis, R. L.; Astbury, C.; Kennard, C. H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8067.
- [15] Nakamura, K.; Ohmori, K.; Suzuki, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 182.

(Yang, X.)