

# 基于氟仿衍生的三氟甲基硼络合物参与的烯烃氢三氟甲基化反应

李飞<sup>a</sup> 丁汇丽<sup>b</sup> 李超忠<sup>\*,a,b</sup>

(<sup>a</sup> 中国科学技术大学化学系 合肥 230026)

(<sup>b</sup> 中国科学院上海有机化学研究所有机氟化学重点实验室 上海 200032)

**摘要** 含三氟甲基基团的有机化合物在医药、农药和材料等领域有着广泛的用途。氟仿是最廉价、原子经济性最高的三氟甲基源，但呈化学惰性。本工作以氟仿衍生的三氟甲基硼络合物为三氟甲基化试剂，在可见光催化条件下实现了苯乙烯、丙烯酸酯和丙烯酰胺类烯烃的氢三氟甲基化反应。该反应效率高，区域选择性专一，在得到氢三氟甲基化产物的同时，生成的硼酸频那醇酯可回收利用。

**关键词** 三氟甲基化；氟仿；三氟甲基硼络合物；可见光催化；氢三氟甲基化

## Hydrotrifluoromethylation of Alkenes with a Fluoroform-Derived Trifluoromethylboron Complex

Li, Fei<sup>a</sup> Ding, Huili<sup>b</sup> Li, Chaozhong<sup>\*,a,b</sup>

(<sup>a</sup> Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(<sup>b</sup> Key Laboratory of Organofluorine Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

**Abstract** Trifluoromethyl-containing organic compounds have found widespread applications in various areas such as pharmaceuticals, agrochemicals and materials science. Fluoroform is the cheapest and most atom-economical trifluoromethyl source, but chemically inert. The use of fluoroform in trifluoromethylation reactions remains a formidable challenge. In this work, with a trifluoromethylboron complex derived from fluoroform as the trifluoromethylating reagent, the hydrotrifluoromethylation of styrenes, acrylates and acrylamides is successfully accomplished under photoredox catalytic conditions. Thus, with potassium bis(trimethylsilyl)amide (KHMDS) as the base, the reaction of fluoroform with (4-methoxyphenyl)boronic acid pinacol ester at room temperature (r.t.) leads to the corresponding trifluoromethylboron complex in 59% yield as a white solid stable in air and moisture. With the ate complex as the trifluoromethylating reagent, 1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene (4CzIPN) as the photocatalyst and benzoic acid as the proton source, the reaction of styrenes in *N,N*-dimethylacetamide (DMA) at r.t. under blue light irradiation provided the corresponding anti-Markovnikov hydrotrifluoromethylation products in satisfactory yields. The protocol is also applicable to various acrylates as well as acrylamides, furnishing the expected  $\beta$ -trifluoromethylated esters or amides. A wide functional group compatibility is observed. The reaction is efficient and highly regioselective. In addition, the pinacol boronate generated along with the hydrotrifluoromethylation products can be recovered and reused. A redox-neutral mechanism is proposed, which involves the oxidative generation of  $\text{CF}_3$  radicals, addition to  $\text{C}=\text{C}$  bonds, subsequent single electron reduction and protonation.

**Keywords** trifluoromethylation; fluoroform; trifluoromethylboron complex; photocatalysis; hydrotrifluoromethylation

## 1 引言

三氟甲基是一独特的官能团。向有机化合物中引入三氟甲基基团，可以显著改变化合物的化学、物理和生物性质<sup>[1]</sup>，如酸碱性、生物利用度、代谢稳定性、脂溶性以及与蛋白质的结合能力等<sup>[2]</sup>。因此，含三氟甲基的有机分子在医药、农业及材料等领域有着重要的用途。

三氟甲基基团的重要性使得三氟甲基化试剂及其

反应的开发成为有机化学的研究热点。然而，常用的三氟甲基化试剂往往价格昂贵且原子经济性差。相比之下，氟仿( $\text{HCF}_3$ )作为氟工业的副产物<sup>[3]</sup>，是最廉价和原子经济性最高的三氟甲基源，但呈化学惰性。如何将氟仿转化为有价值的含氟化学品一直是化学家们研究的重要方向<sup>[4-5]</sup>。

烯烃的氢三氟甲基化反应已成为向烯烃中引入三氟甲基基团的一种重要方式，采用的试剂主要分为

\* E-mail: clig@mail.sioc.ac.cn

Received April 11, 2023; published May 16, 2023.

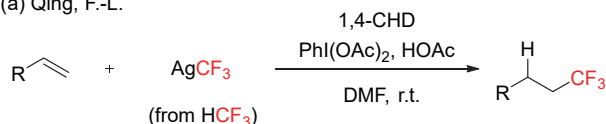
Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (22193014 and 21971253), the Chinese Academy of Sciences (ZDBS-LY-SLH026), the Youth Promotion Association (2020257) of CAS and the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (21ZR1476700 and 21YF1456300).

项目受国家自然科学基金(22193014 和 21971253)、中国科学院(ZDBS-LY-SLH026)、中国科学院青年促进会(2020257)和上海市科学技术委员会(21ZR1476700 和 21YF1456300)资助。

Togni 试剂<sup>[6]</sup>、Umemoto 试剂<sup>[7]</sup>、 $\text{CF}_3\text{I}$ <sup>[8]</sup>、 $\text{CF}_3\text{Br}$ <sup>[9]</sup>、 $\text{TMSCF}_3$ <sup>[10]</sup>、 $\text{NaSO}_2\text{CF}_3$ <sup>[11]</sup>、4-(二甲氨基)-1-(三氟甲基磺酰基)吡啶-1-鎓三氟甲磺酸盐(TFSP)<sup>[12]</sup>等。截至目前,唯一一例利用氟仿为原料实现烯烃氢三氟甲基化的工作由卿凤翎课题组<sup>[5]</sup>于2019年报道,其使用由氟仿制得的三氟甲基银为三氟甲基化试剂,在添加过量氧化剂条件下实现了非活化烯烃的氢三氟甲基化反应(图 1a),但此反应无法兼容活化烯烃类底物。基于我们对自由基三氟甲基化反应的兴趣<sup>[13]</sup>,同时参考已被报道的三氟甲基硼络合物和近期被报道的新型三氟甲基化试剂<sup>[4i,14]</sup>,我们设计合成了氟仿衍生的新三氟甲基硼试剂,并使用该试剂在可见光催化条件下实现了苯乙烯、丙烯酸酯和丙烯酰胺类烯烃的氢三氟甲基化反应(图 1b),反应无需额外氧化剂或还原剂,且反应中生成的硼酸频那醇酯可回收利用。

(a) Qing, F.-L.



(b) This work

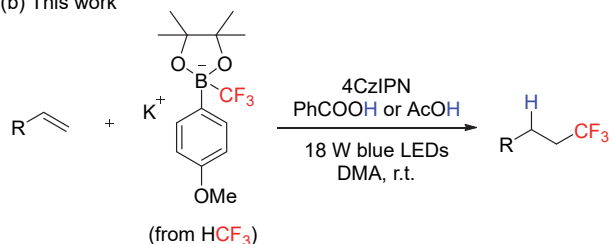


图1 基于氟仿的烯烃氢三氟甲基化反应

Figure 1 Hydrotrifluoromethylation of alkenes with reagents derived from fluoroform

## 2 结果与讨论

### 2.1 氟仿制备三氟甲基硼络合物

我们以文献报道的双(三甲基硅烷基)氨基钾(KHMDS)为碱攫取氟仿的质子,芳基硼酸频那醇酯(S-2)为三氟甲基负离子受体,在空气氛围下能以中等收率得到芳基对位带有不同取代基的三氟甲基硼络合物(2)(图 2)。该过程条件温和,操作简便,易于放大,所得三氟甲基硼络合物为固体,在空气中可稳定存在。循环伏安实验(详见支持信息)测试结果显示,三氟甲基硼络合物 2-1 在 2.19 V 处出现不可逆阳极峰,络合物 2-2 在 3.0 V 处也不能被氧化,络合物 2-3 在 1.48 V 处出现不可逆阳极峰,络合物 2-4 在 0.58 V 处出现不可逆阳极峰。

### 2.2 反应条件的优化

首先,我们选择 4-氟苯乙烯(1-1)为模板底物,三氟甲基硼络合物 2-3 为三氟甲基化试剂,尝试了烯烃的氢三氟甲基化反应。在对反应条件进行了广泛筛选之后

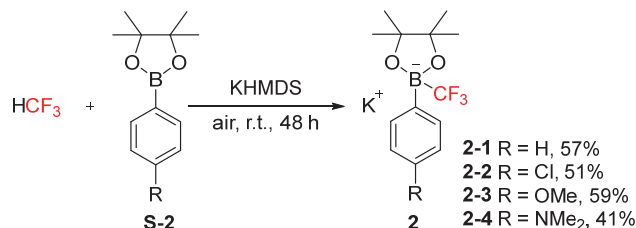


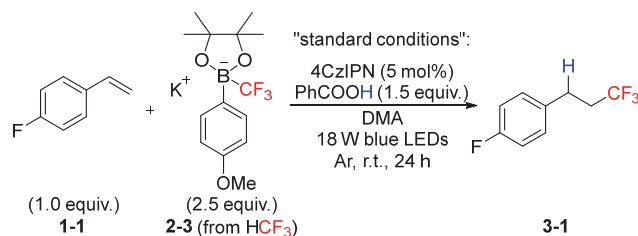
图2 氟仿制备三氟甲基硼络合物 2

Figure 2 Preparation of trifluoromethylboron complexes 2 from fluoroform

(表 1, 详见支持信息),我们发现以 5 mol% 的 1,2,3,5-四(咪唑基)-4,6-二氰基苯(4CzIPN)<sup>[15]</sup>为光催化剂,苯甲酸为质子源,*N,N*-二甲基乙酰胺(DMA)为溶剂,在室温下蓝光灯照射,能以良好收率(72%)得到产物(3-1) (Entry 1)。将 4CzIPN 的用量降至 2 mol% 会导致产率降低(Entry 2)。如果将 4CzIPN 换作同为咪唑类的光催化剂 1,2,3,5-四(二苯胺基)-4,6-二氰基苯(4DPAIPN)<sup>[15c]</sup>,则产率会降至 21% (Entry 3)。与此同时,质子源的酸碱性和对反应转化有着较大的影响,以苯甲酸为质子源给出最好的结果,采用酸性弱一些的乙酸则产率略有下降,而酸性更弱的叔丁醇和水则效果很差(Entries 4~6)。在溶剂的选择上,DMA 优于二氯甲烷(DCM)、氯苯(PhCl)和乙腈(MeCN) (Entries 7~9)。最后,空白实验表明光催化剂、可见光以及酸均必不可少(Entries 10~12)。

表1 反应条件的优化

Table 1 Optimization of reaction conditions



| Entry <sup>a</sup> | Variations from the "standard conditions" | Yield <sup>b</sup> /% |
|--------------------|-------------------------------------------|-----------------------|
| 1                  | none                                      | 75 (72)               |
| 2                  | less amount (2 mol%) of 4CzIPN used       | 51                    |
| 3                  | 4DPAIPN in place of 4CzIPN                | 21                    |
| 4                  | AcOH in place of PhCOOH                   | 69 (65)               |
| 5                  | <i>t</i> BuOH in place of PhCOOH          | 26                    |
| 6                  | H <sub>2</sub> O in place of PhCOOH       | 36                    |
| 7                  | DCM in place of DMA                       | 6                     |
| 8                  | PhCl in place of DMA                      | 5                     |
| 9                  | MeCN in place of DMA                      | 60                    |
| 10                 | without PhCOOH                            | 8                     |
| 11                 | without blue LEDs                         | 0                     |
| 12                 | without 4CzIPN                            | 0                     |

<sup>a</sup>The reaction was performed in 0.20 mmol scale; <sup>b</sup><sup>19</sup>F NMR yield based on the alkene with PhCF<sub>3</sub> as the internal standard, isolated yield in parentheses.

## 2.3 底物适用范围考察

在上述最优反应条件的基础上,我们对烯烃氢三氟甲基化反应进行了底物适用范围考察.如表2所示,对于苯乙烯类型底物都能有中等至良好的收率得到相应产物,并且反应能兼容多种官能团,如氟(3-1)、氯(3-2)、溴(3-3)、三氟甲基(3-4)等吸电子基团或甲基(3-12)、叔丁基(3-6)、苯基(3-7)、乙酰氧基(3-8)等供电子基团.苯环换作富电子萘环(3-17, 3-18)时收率略微下降,而将苯基换作吡啶基(3-20)、噻唑基(3-21)时反应顺利进行且产率分别达79%和76%.该反应不仅适用于芳环有不同取代基的底物,也适用于 $\alpha$ -取代的苯乙烯(如3-9、3-19)以及1,2-双取代烯烃(如3-23).此外,以天然雌酮衍生得到的苯乙烯类化合物(1-25)为底物,可以68%产率顺利得到预期产物(3-25),显示该氢三氟甲基化反应可用于复杂分子的后期修饰.

上述策略还可推广到丙烯酸酯和丙烯酰胺类底物的氢三氟甲基化反应.如表3所示,只需将质子源从苯甲酸换成乙酸,反应即可顺利进行.以丙烯酸苄酯为原料,可以45%的分离收率获得 $\beta$ -三氟甲基取代的酯(3-26),而 $\alpha$ -甲基丙烯酸酯则能高效进行此反应,以大于70%的收率得到相应产物(3-27, 3-28, 3-29). $\alpha$ -甲基丙烯酰胺的反应也能以接近70%的分离收率得到目标产物(3-31, 3-32).最后,我们也考察了该方法对非活化烯

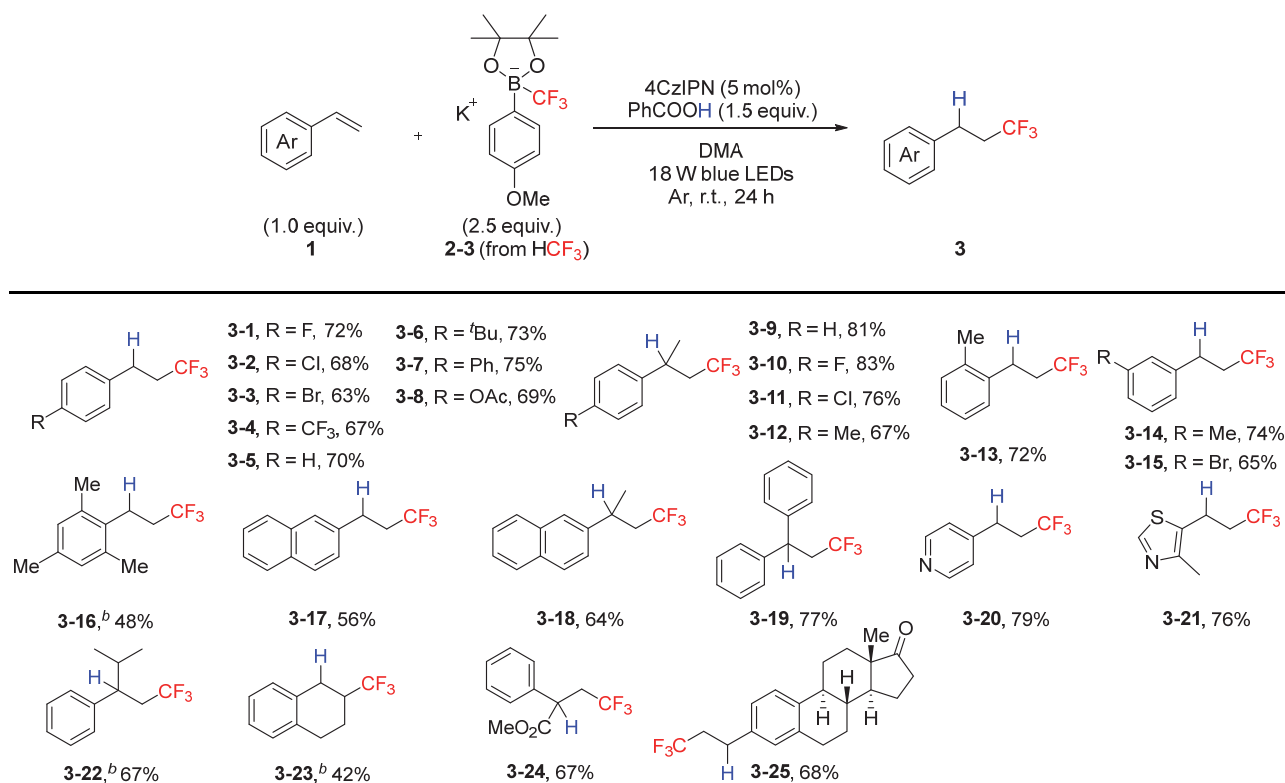
烃适用性,发现单取代非活化烯烃的反应效果明显偏差,如氢三氟甲基化产物(3-34)<sup>[13a,13b]</sup>只能以15%的核磁产率制得,同时回收大部分原料烯烃.

## 2.4 克级反应和回收实验

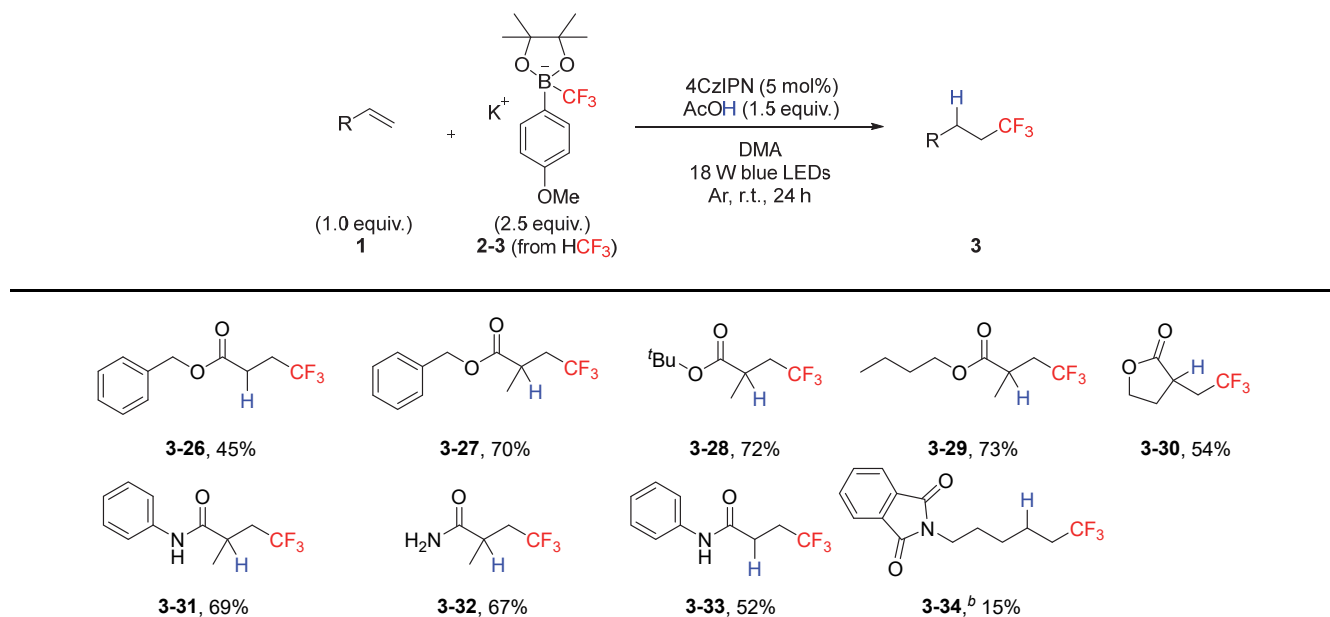
在考察底物适用范围之后,我们进行了克级放大实验(图3a)和芳基硼酸频那醇酯的回收实验(图3b).以1,1-二苯乙烯为底物,将反应规模放大到8.0 mmol,延长反应时间至48 h,最终以65%的收率得到1.3 g目标化合物(3-19),相较于0.2 mmol规模77%的收率有略微下降.接着以4-氟苯乙烯(1-1)为底物,在标准条件下反应结束后对所得产物进行分离,回收到相较于三氟甲基硼络合物2-3使用量56%的硼酸频那醇酯S-2-3.鉴于反应结束时尚余部分试剂2-3,因此可以认为在氢三氟甲基化反应条件下,生成的芳基硼酸频那醇酯没有发生分解,可回收用于制备三氟甲基硼络合物2-3.

## 2.5 机理实验

我们通过自由基钟实验考察了该反应可能的机制(图4a).以环丙烷取代的烯烃(4)为底物,标准条件下进行反应,以32%的收率得到开环产物(5),通过二维核磁共振波谱分析可知产物(5)中双键为E构型.这一实验结果三氟甲基自由基中间体提供了证据.依据实验结果和文献报道<sup>[16]</sup>,我们提出如下反应机理(图4b):光催化剂

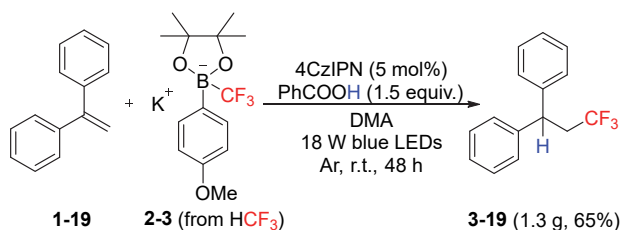
表2 苯乙烯底物适用范围<sup>a</sup>Table 2 Substrate scope of styrenes<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Reaction conditions: **1** (0.20 mmol), **2-3** (0.50 mmol), 4CzIPN (0.01 mmol), PhCOOH (0.30 mmol), DMA (2.0 mL) under blue light irradiation and Ar atmosphere at room temperature for 24 h, isolated yield. <sup>b</sup> The reaction time was increased from 24 h to 36 h.

表3 丙烯酸酯和丙烯酰胺底物适用范围<sup>a</sup>Table 3 Substrate scope of acrylates and acrylamides<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Reaction conditions: **1** (0.20 mmol, 1.0 equiv.), **2-3** (0.50 mmol), 4CzIPN (0.01 mmol), AcOH (0.30 mmol), DMA (2.0 mL) under blue light irradiation and Ar atmosphere at room temperature for 24 h, isolated yield. <sup>b</sup> <sup>19</sup>F NMR yield with PhCF<sub>3</sub> as the internal standard.

(a) Example at 8.0 mmol scale:



(b) Recovery experiment:

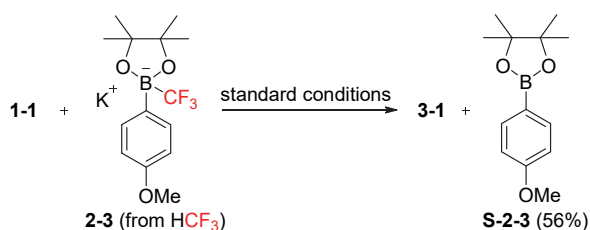


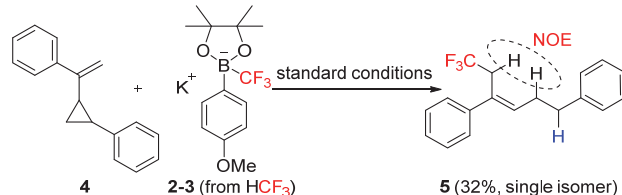
图3 克级反应和回收实验

Figure 3 Gram-scale reaction and recovery experiment

4CzIPN 在可见光激发下产生长寿命的三重激发态 [4CzIPN]\*, 紧接着与三氟甲基硼络合物 **2-3** 进行单电子转移, 形成 4CzIPN 自由基阴离子、芳基硼酸频那醇酯和三氟甲基自由基。三氟甲基自由基被活化烯烃捕捉生成烷基自由基, 进而被 4CzIPN 自由基阴离子还原成碳负离子的同时, 催化剂 4CzIPN 得以再生。最后, 还原得到的烷基负离子被酸质子化, 生成氢三氟甲基化产物。

物。当底物为非活化烯烃时, 相应烷基自由基中间体难以被还原, 无法实行催化循环, 只能直接攫氢得到少量产物。

(a) Radical clock experiment



(b) Proposed mechanism

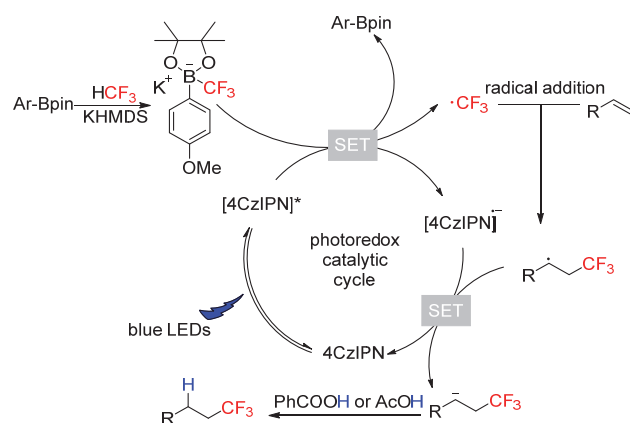


图4 自由基钟实验和提出的机理

Figure 4 Radical clock experiment and the proposed mechanism

## 3 结论

我们使用氟仿衍生的三氟甲基硼络合物为三氟甲基化试剂,在可见光催化下实现了苯乙烯、丙烯酸酯和丙烯酰胺类烯烃的氢三氟甲基化反应。该反应无需额外氧化剂或还原剂,条件温和,且伴随氢三氟甲基化产物得到的芳基硼酸频那醇酯可回收用于三氟甲基硼试剂的合成。上述研究结果为氟仿的可持续化学转化及其工业化提供了一条新思路。

## References

- [1] (a) Zheng, J.; Cai, J.; Lin, J.-H.; Guo, Y.; Xiao, J.-C. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 7513. (b) Sha, M.; Zhang, D.; Pan, R.; Xing, P.; Jiang, B. *Acta Chim. Sinica* **2015**, 73, 395 (in Chinese). (沙敏, 张丁, 潘仁明, 邢萍, 姜标, 化学学报, **2015**, 73, 395.) (c) Gao, B.; Zhao, Y.; Hu, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 638. (d) Li, G.; Wang, T.; Fei, F.; Su, Y.-M.; Li, Y.; Lan, Q.; Wang, X.-S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 3491. (e) Gou, B.; Yang, C.; Zhang, L.; Xia, W. *Acta Chim. Sinica* **2017**, 75, 66 (in Chinese). (苟宝权, 杨超, 张磊, 夏吾炯, 化学学报, **2017**, 75, 66.) (f) Zhang, P.; Lu, L.; Shen, Q. *Acta Chim. Sinica* **2017**, 75, 744 (in Chinese). (张盼盼, 吕龙, 沈其龙, 化学学报, **2017**, 75, 744.) (g) Gong, T.-J.; Xu, M.-Y.; Yu, S.-H.; Yu, C.-G.; Su, W.; Lu, X.; Xiao, B.; Fu, Y. *Org. Lett.* **2018**, 20, 570. (h) Wu, X.; Xie, F.; Gridnev, I. D.; Zhang, W. *Org. Lett.* **2018**, 20, 1638. (i) Wang, M.; Pu, X.; Zhao, Y.; Wang, P.; Li, Z.; Zhu, C.; Shi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 9061. (j) Wang, J.; Li, F.; Xu, Y.; Wang, J.; Wu, Z.; Yang, C.; Liu, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, 38, 1155. (k) Wang, Q.; Gao, K.; Zou, J.; Zeng, R. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, 38, 863 (in Chinese). (王清, 高克成, 邹建平, 曾润生, 有机化学, **2018**, 38, 863.) (l) Wang, D.; Yuan, Z.; Liu, Q.; Chen, P.; Liu, G. *Chin. J. Chem.* **2018**, 36, 507. (m) He, S.; Pi, J.; Li, Y.; Lu, X.; Fu, Y. *Acta Chim. Sinica* **2018**, 76, 956 (in Chinese). (何世江, 皮静静, 李炎, 陆熹, 傅尧, 化学学报, **2018**, 76, 956.)
- [2] (a) Hagmann, W. K. *J. Med. Chem.* **2008**, 51, 4359. (b) Purser, S.; Moore, P. R.; Swallow, S.; Gouverneur, V. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 320.
- [3] Han, W.; Li, Y.; Tang, H.; Liu, H. *J. Fluorine Chem.* **2012**, 140, 7.
- [4] (a) Barhdadi, R.; Troupel, M.; Périchon, J. *Chem. Commun.* **1998**, 12, 1251. (b) Folléas, B.; Marek, I.; Normant, J. F.; Jalmes, L. S. *Tetrahedron. Lett.* **1998**, 39, 2973. (c) Russell, J.; Roques, N. *Tetrahedron.* **1998**, 54, 13771. (d) Folléas, B.; Marek, I.; Normant, J. F.; L. Jalmes, S. *Tetrahedron.* **2000**, 56, 275. (e) Mukhopadhyay, S.; Bell, A. T.; Srinivas, R. V.; Smith, G. S. *Org. Process Res. Dev.* **2004**, 8, 660. (f) Popov, I.; Lindeman, S.; Daugulis, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9286. (g) Zanardi, A.; Novikov, M. A.; Martin, E.; Buchholz, J. B.; Grushin, V. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20901. (h) Novak, P.; Lishchynskiy, A.; Grushin, V. V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7767. (i) Novak, P.; Lishchynskiy, A.; Grushin, V. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 16167. (j) Prakash, G. K. S.; Jog, P. V.; Batamack, P. T. D.; Olah, G. A. *Science* **2012**, 338, 1324. (k) Lishchynskiy, A.; Novikov, M. A.; Martin, E.; Escudero-Adan, E. C.; Novak, P.; Grushin, V. V. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 11126. (l) Zhang, Y.; Fujii, M.; Serizawa, H.; Mikami, K. *J. Fluorine Chem.* **2013**, 156, 367. (m) Kawai, H.; Yuan, Z.; Tokunaga, E.; Shibata, N. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 1446. (n) Lishchynskiy, A.; Berthon, G.; Grushin, V. V. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 10237. (o) Mazloomi, Z.; Bansode, A.; Benavente, P.; Lishchynskiy, A.; Urakawa, A.; Grushin, V. V. *Org. Process Res. Dev.* **2014**, 18, 1020. (p) Prakash, G. K. S.; Wang, F.; Zhang, Z.; Haiges, R.; Rahm, M.; Christie, K. O.; Mathew, T.; Olah, G. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 11575. (q) He, L.; Tsui, G. C. *Org. Lett.* **2016**, 18, 2800. (r) He, L.; Yang, X.; Tsui, G. C. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 6192. (s) Yang, X.; He, L.; Tsui, G. C. *Org. Lett.* **2017**, 19, 2446. (t) Punna, N.; Saito, T.; Kosobokov, M.; Tokunaga, E.; Sumii, Y.; Shibata, N. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 4294. (u) Ye, Y.; Cheung, K. P. S.; He, L.; Tsui, G. C. *Org. Chem. Front.* **2018**, 5, 1511. (v) Yang, X.; Tsui, G. C. *Org. Lett.* **2018**, 20, 1179. (w) Yang, X.; Tsui, G. C. *Chem. Sci.* **2018**, 9, 8871. (x) Ma, Q.; Tsui, G. C. *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 27. (y) Hirano, K.; Saito, T.; Fujihira, Y.; Sedgwick, D. M.; Fustero, S.; Shibata, N. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 7976. (z) Yamato, F.; Yumeng, L.; Makoto, O.; Kazuki, H.; Takumi, K.; Shibata, N. *J. Org. Chem.* **2021**, 17, 431.
- [5] Xiang, J.-X.; Ouyang, Y.; Xu, X.-H.; Qing, F.-L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 10320.
- [6] (a) Cheng, Y.; Yu, S. *Org. Lett.* **2016**, 18, 2962. (b) Liu, T.; Qu, C.; Xie, J.; Zhu, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, 39, 1613. (c) Teng, S.; Meng, L.; Xu, B.; Tu, G.; Wu, P.; Liao, Z.; Tan, Y.; Guo, J.; Zeng, J.; Wa, Q. *Chin. J. Chem.* **2021**, 39, 3429.
- [7] (a) Mizuta, S.; Verhoog, S.; Engle, K. M.; Khotavivattana, T.; O'Duill, M.; Wheelhouse, K.; Rassias, G.; Médebielle, M.; Gouverneur, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 2505. (b) Jia, H.; Häring, A. P.; Berger, F.; Zhang, L.; Ritter, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 7623.
- [8] (a) Sato, K.; Omote, M.; Ando, A.; Kumadaki, I. *Org. Lett.* **2004**, 6, 4359. (b) Choi, S.; Kim, Y. J.; Kim, S. M.; Yang, J. W.; Kim, S. M.; Cho, E. J. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4881. (c) Straathof, N. J. W.; Cramer, S. E.; Hessel, V.; Noël, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 15549.
- [9] (a) Ren, Y.-Y.; Zheng, X.; Zhang, X. *Synlett.* **2018**, 29, 1028. (b) Peng, D.; Fan, W.; Zhao, X.; Chen, W.; Wen, Y.; Zhang, L.; Li, S. *Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 6356.
- [10] Wu, X.; Chu, L.; Qing, F.-L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2198.
- [11] (a) Wilger, D. J.; Gesmundo, N. J.; Nicewicz, D. A. *Chem. Sci.* **2013**, 4, 3160. (b) Zhu, L.; Wang, L.-S.; Li, B. J.; Fu, B.; Zhang, C.-P.; Li, W. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 6371. (c) Cui, B.; Sun, H.; Xu, Y.; Li, L.; Duan, L.; Li, Y.-M. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 6015. (d) Louvel, D.; Souibgui, A.; Taponare, A.; Vantourout, J. C.; Tlili, A. *Adv. Synth. Catal.* **2022**, 364, 139.
- [12] Yang, Y.-F.; Lin, J.-H.; Xiao, J.-C. *Org. Lett.* **2021**, 23, 9277.
- [13] (a) Tan, X.; Liu, Z.; Shen, H.; Zhang, P.; Zhang, Z.; Li, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 12430. (b) Shen, H.; Liu, Z.; Zhang, P.; Tan, X.; Zhang, Z.; Li, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 9843. (c) Zhang, P.; Shen, H.; Zhu, L.; Cao, W.; Li, C. *Org. Lett.* **2018**, 20, 7062. (d) Liu, Z.; Xiao, H.; Zhang, B.; Shen, H.; Zhu, L.; Li, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 2510. (e) Xiao, H.; Liu, Z.; Shen, H.; Zhang, B.; Zhu, L.; Li, C. *Chem.* **2019**, 5, 940. (f) Zhang, Z.; Zhu, L.; Li, C. *Chin. J. Chem.* **2019**, 37, 452. (g) Liu, Z.; Shen, H.; Xiao, H.; Wang, Z.; Zhu, L.; Li, C. *Org. Lett.* **2019**, 21, 5201. (h) Xiao, H.; Shen, H.; Zhu, L.; Li, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 11440. (i) Shen, H.; Xiao, H.; Zhu, L.; Li, C. *Synlett* **2020**, 31, 41. (j) Zhang, Z.; He, J.; Zhu, L.; Fang, Y.; Li, C. *Chin. J. Chem.* **2020**, 38, 787. (k) Zhang, H.; Xiao, H.; Jiang, F.; Fang, Y.; Zhu, L.; Li, C. *Org. Lett.* **2021**, 23, 2268. (l) Xiao, H.; Zhang, Z.; Fang, Y.; Zhu, L.; Li, C. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 6308.
- [14] (a) Elkin, P. K.; Levin, V. V.; Dilman, A. D.; Struchkova, M. I.; Belyakov, P. A.; Tartakovsky, V. A. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 5259. (b) Levin, V. V.; Dilman, A. D.; Belyakov, P. A.; Struchkova, M. I.; Tartakovsky, V. A. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 281. (c) Knauber, T.; Arikian, F.; Roschenthaler, G. V.; Gooben, L. J. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 2689. (d) Khan, B. A.; Buba, A. E.; Gooben, L. J. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 1577. (e) Levin, V. V.; Elkin, P. K.; Struchkova, M. I.; Dilman, A. D. *J. Fluorine Chem.* **2013**, 154, 43. (f) Geri, J. B.; Szymczak, N. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 9811. (g) Geri, J. B.; Wolfe, M. M. W.; Szymczak, N. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 1381. (h) Smirnov, V. O.; Maslov, A. S.; Kokorekin, V. A.; Korlyukov, A. A.; Dilman, A. D. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 2236. (i) Dou, G.-Y.; Jiang, Y.-Y.; Xu, K.; Zeng, C.-C. *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 2392. (j) Domino, K.; Johansen, M. B.; Daasbjerg, K.; Skrydstrup, T. *Organometallics* **2020**, 39, 688. (k) Ge, H.; Wu, B.; Liu, Y.; Wang, H.; Shen, Q. *ACS Catal.* **2020**, 10, 12414. (l) McClain, E. J.; Monos, T. M.; Mori, M.; Beatty, J. W.; Stephenson, C. R. J. *ACS Catal.* **2020**, 10, 12636. (m) Li, M.; Li, G.; Dai, C.; Zhou, W.; Zhan, W.; Gao, M.; Rong, Y.; Tan, Z.; Deng, W. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, 19, 8301. (n) Shen, G.-B.; Yu, H.-Y.; Xu, Z.; Cao, W.; Liu, J.; Xie, L.; Yan, M. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, 20, 2831.
- [15] (a) Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. *Nature* **2012**, 492, 234. (b) Shang, T.-Y.; Lu, L.-H.; Cao, Z.; Liu, Y.; He, W.-M.; Yu, B. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 5408. (c) Singh, P. P.; Srivastava, V. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, 19, 313.
- [16] Kaiser, D.; Noble, A.; Fasano, V.; Aggarwal, V. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 14104.

(Cheng, B.)