

铬催化酮羰基的脱氧偶联反应合成四取代烯烃*

袁芳艳 李超 罗美明* 曾小明*

(四川大学 化学学院 成都 610065)

摘要 四取代烯烃是重要的基础化学品,被广泛应用于材料、药物化学等领域.发展新型、高效的催化合成策略制备四取代烯烃具有重要的研究意义.本工作以商业易得的酮类化合物为原料、廉价的二氯化铬为催化剂前体、4,4'-二叔丁基-2,2'-联吡啶作为配体、镁为还原剂,在三甲基氯硅烷的作用下,实现了酮羰基的脱氧自偶联和交叉偶联反应,一步合成了空间位阻较大的四取代烯烃.机理研究表明,原位生成的低价铬有可能与镁及三甲基氯硅烷作用形成硅基铬物种,插入酮羰基形成硅氧基取代的烷基铬中间体;紧接着与另一分子酮羰基发生加成和脱氧反应生成四取代烯烃.

关键词 四取代烯烃;偶联反应;脱氧反应;金属催化;铬

Chromium-Catalyzed Carbonyl-Carbonyl Deoxygenative Couplings of Ketones to Tetrasubstituted Olefins*

Yuan, Fangyan Li, Chao Luo, Meiming* Zeng, Xiaoming*

(College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Tetrasubstituted olefins are industrially important building blocks, which have been widely used in material and medicinal chemistry. Strategies that enable access to olefins have been developed, including the classic McMurry reactions of ketones using organotitanium reagents. The development of McMurry-type reactions using earth-abundant metals as catalysts, by the homo- and cross-couplings of two carbonyls in the deoxygenative fashion, would be a value-addition to tetrasubstituted olefins. Herein, we report the deoxygenative couplings of ketones that are enabled by cost-effective chromium catalysis. These couplings occur with low-cost Cr salt as precatalyst, 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridyl (dtbpy) as ligand, metallic Mg as reductant, and trimethylchlorosilane (TMSCl) as additive. The protocols can be applied to achieve both homo- and cross-coupling of ketones, allowing for the efficient formation of sterically demanding tetrasubstituted olefins in one-step operation. Based on our experimental results and known reports, a plausible mechanism involving in the Cr-catalyzed deoxygenative couplings of ketones was proposed, wherein the reactive silachromate(I) might be formed by reaction of low-valent Cr species with Mg and trimethylchlorosilane, and is detected by high-resolution mass spectrometry analysis. It adds to unsaturated carbonyl of ketone in giving silyloxy-substituted (alkyl)Cr intermediate, followed by process of carbometalation by the addition of C—Cr bond to carbonyl of another ketone molecule. The C=C bond is formed by following deoxygenation in giving tetrasubstituted olefin product. Trimethylchlorosilane plays important roles in the ketone deoxygenative coupling, by the formation of reactive silachromate in responsibility for the addition and deoxygenation processes. The general procedure for the deoxygenative homocoupling is as following: in a dried Schlenk tube are placed ketone **1** (0.4 mmol), CrCl₂ (5 mg, 0.04 mmol), dtbpy (10 mg, 0.04 mmol), Mg (20 mg, 0.8 mmol) and TMSCl (50 μ L, 0.4 mmol) under atmosphere of nitrogen. After the addition of freshly distilled tetrahydrofuran (THF, 2 mL) by syringe, the resulting mixture was stirred at 90 $^{\circ}$ C for 12 h. The volatiles were removed under reduced pressure, and the crude product was purified by silica gel chromatography to give the corresponding tetrasubstituted olefin.

Keywords tetrasubstituted olefin; coupling reaction; deoxygenation; metal catalysis; chromium

1 引言

烯烃是众多化学转化的基本官能团,广泛存在于天然产物和合成化学品的结构中^[1].在各类已知合成烯烃的方法中,由低价钛试剂引导的 McMurry 反应(图 1A)被广泛应用于羰基化合物的直接脱氧偶联生成烯基碳-

碳双键^[2].然而,这类反应通常需要使用(过量)化学计量的钛盐参与转化^[3].发展催化合成策略有可能为解决目前 McMurry 反应面临的问题提供方案.最近,钛催化羰基的脱氧偶联策略已被开发出来,使用的金属催化剂用量约为 30 mol%^[4].近期的研究主要侧重于发展其他金属催化的 McMurry 反应,应用于制备多取代烯烃.例

* Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

* E-mail: luomm@scu.edu.cn; zengxiaoming@scu.edu.cn

Received February 24, 2023; published May 22, 2023.

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

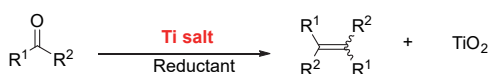
Project supported by the National Natural Science Foundation of China (22125107, 21971168, and 21871186).

* 庆祝《化学学报》创刊 90 周年.

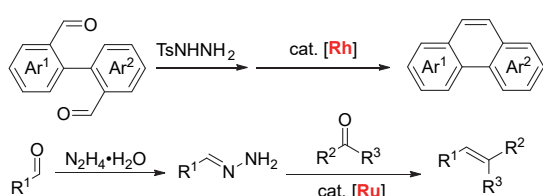
项目受国家自然科学基金(22125107, 21971168 和 21871186)资助.

如, Wang 课题组^[5]以醛为起始原料通过原位生成脎在铈催化合成了菲类衍生物(图 1B). Li 课题组^[6]以原位生成的脎通过钨催化实现了交叉偶联, 合成三取代烯烃(图 1B). König 课题组^[7]以 B_2pin_2 为脱氧试剂, 实现了铈催化芳香醛的脱氧偶联合成二取代烯烃(图 1C). Ilies 课题组^[8]以三苯基膦为还原剂, 发展了钼催化芳香醛脱氧偶联反应合成二取代烯烃的方法, 实现了芳香酮的分子内脱氧偶联(图 1D). 通过这些报道可以看出, 目前在该领域的研究大多集中于发展金属催化策略合成二取代和三取代烯烃衍生物^[9].

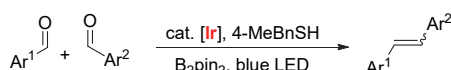
(A) Titanium-mediated deoxygenative coupling of carbonyl compounds



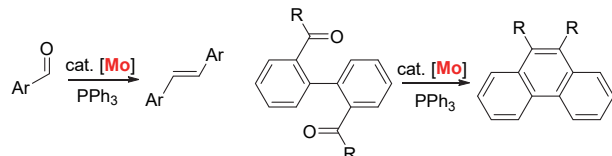
(B) Rh- and Ru-catalyzed deoxygenative carbonyl coupling via intermediacy of hydrazones



(C) Ir-catalyzed deoxygenative coupling of aromatic aldehydes



(D) Mo-catalyzed deoxygenative coupling of aromatic aldehydes



(E) This work: Cr-catalyzed deoxygenative coupling of ketones

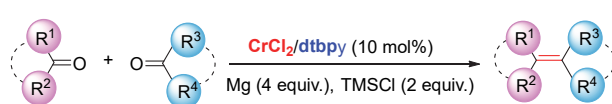


图 1 羰基化合物的脱氧偶联反应合成烯烃

Figure 1 Deoxygenative coupling of carbonyl compounds to olefins

作为地壳中的丰产金属元素之一, 金属铬在促进有机合成转化方面表现出巨大的应用潜力. Falck 课题组通过使用化学计量的二氯化铬和氯硅烷, 实现了芳基醛的脱氧偶联合成二取代烯烃^[10]. 最近, 我们课题组以铬催化实现了芳基酯或醚的碳-氧键断裂及其偶联反应^[11]和硝基的脱氧还原^[12]等有机合成转化. 在本工作中, 我们报道了铬催化的 McMurry 反应(图 1E). 我们以廉价易得的二氯化铬为催化剂前体, 在 4,4'-二叔丁基-2,2'-联吡啶配体的促进作用下, 实现了酮羰基的脱氧自偶联和交叉偶联反应, 有效地制备了四取代烯烃.

2 结果与讨论

2.1 反应条件优化

以廉价的二氯化铬为催化剂前体、单质镁为还原剂, 在三甲基氯硅烷存在的条件下, 我们考察了二苯甲酮 **1a** 分子间的羰基-羰基脱氧自偶联反应. 在以 4,4'-二叔丁基-2,2'-联吡啶(dtbp)作为配体时, 我们发现简单的二氯化铬作为催化剂前体可以有效地促进 **1a** 的脱氧自偶联反应, 以 88% 的收率生成四苯基乙烯 **2a**(表 1, Entry 1). 当以 $CrCl_3$, CrF_3 , $Cr(acac)_3$, $Cr(OAc)_3$ 或 $Cr(CO)_6$ 替代 $CrCl_2$ 时, 反应生成 **2a** 的收率相对较低. 这表明铬盐的阴离子在反应中有可能影响活性铬催化物种的生成(表 1, Entries 2~6). 使用还原剂如钠、锰和铝(表 1, Entries 7~9)获得的反应结果较差. 通过考察配体对该自偶联反应的影响, 我们发现 2,2'-联吡啶(bpy)、4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶(dmbpy)和 4,4'-二甲氧基-2,2'-联吡啶(dombpy)配体在脱氧偶联中表现出较差的性能(表 1, Entries 10~12). 其他丰产金属盐, 如 $FeCl_2$, $ZnCl_2$ 和 $NiCl_2$ 表现出较低的催化活性(见支持信息).

表 1 考察金属盐、配体和还原剂对铬催化二苯甲酮脱氧偶联反应的影响^a

Table 1 Effects of metal salts, ligands, and reductants on chromium-catalyzed deoxygenative coupling of benzophenone^a

Entry	Variation from the "standard conditions"	Yield/%
1	none	88
2	$Cr(acac)_3$ instead of $CrCl_2$	47
3	$Cr(OAc)_3$ instead of $CrCl_2$	64
4	$CrCl_3$ or instead of $CrCl_2$	74
5	CrF_3 instead of $CrCl_2$	53
6	$Cr(CO)_6$ instead of $CrCl_2$	54
7	Na instead of Mg	5
8	Mn instead of Mg	14
9	Al instead of Mg	nd ^b
10	bpy instead of dtbp	49
11	dmbpy instead of dtbp	69
12	dombpy instead of dtbp	23

^a Reactions were conducted with **1a** (0.4 mmol), $CrCl_2$ (0.04 mmol), ligand (0.04 mmol), Mg (0.8 mmol), TMSCl (0.4 mmol) in tetrahydrofuran (THF, 2 mL). The yield was determined by GC (gas chromatography) analysis using *n*-tridecane as internal standard; ^b not detected.

2.2 反应底物普适性的考察

2.2.1 铬催化酮羰基的脱氧自偶联反应

在优化后的反应条件下, 我们考察了铬催化二芳基甲酮和环酮的羰基脱氧烯化反应的范围(表 2). 含甲基、甲氧基、氟或二甲氨基取代的二芳基甲酮能顺利地发生脱氧烯化反应, 以较高的产率生成相应的四取代烯烃.

2b~2e. 在二芳基甲酮骨架中引入缺电的萘基对四芳基乙烯(**2f**和**2g**)的生成影响不大. 含苯基、甲氧基苯基、三氟甲基苯基官能团的二芳基甲酮也能顺利地发生脱氧自偶联反应(**2h~2j**). 除二芳基甲酮外, 六元环酮、八元环酮和十二元环酮在铬催化条件下也能发生烯化反应, 以中等收率生成乙烯基连接的中环和大环化合物(**2k~2o**).

我们紧接着探索了结构不对称的芳香酮脱氧自偶联反应. 在芳环骨架上引入甲基、甲氧基、苯基和氟原子等取代基对烯化反应影响并不显著, 以 63%~83% 的收率生成相应的四取代烯烃产物(**2p~2s**). 含保护基如 TBS(叔丁基二甲基硅基), TPS(三异丙基硅基)的二芳基甲酮参与反应生成的烯烃产率略低(**2t**和**2u**). 该反应可有效地制备各种四取代烯烃, 产率较高, 但其顺反立体选择性(*E/Z*)通常保持为 1/1. 当以环烷基芳基酮为反应底物时, 脱氧自偶联反应的顺反立体选择性可达到 15:85 (**2v**和**2w**).

2.2.2 铬催化酮羰基的脱氧交叉偶联反应

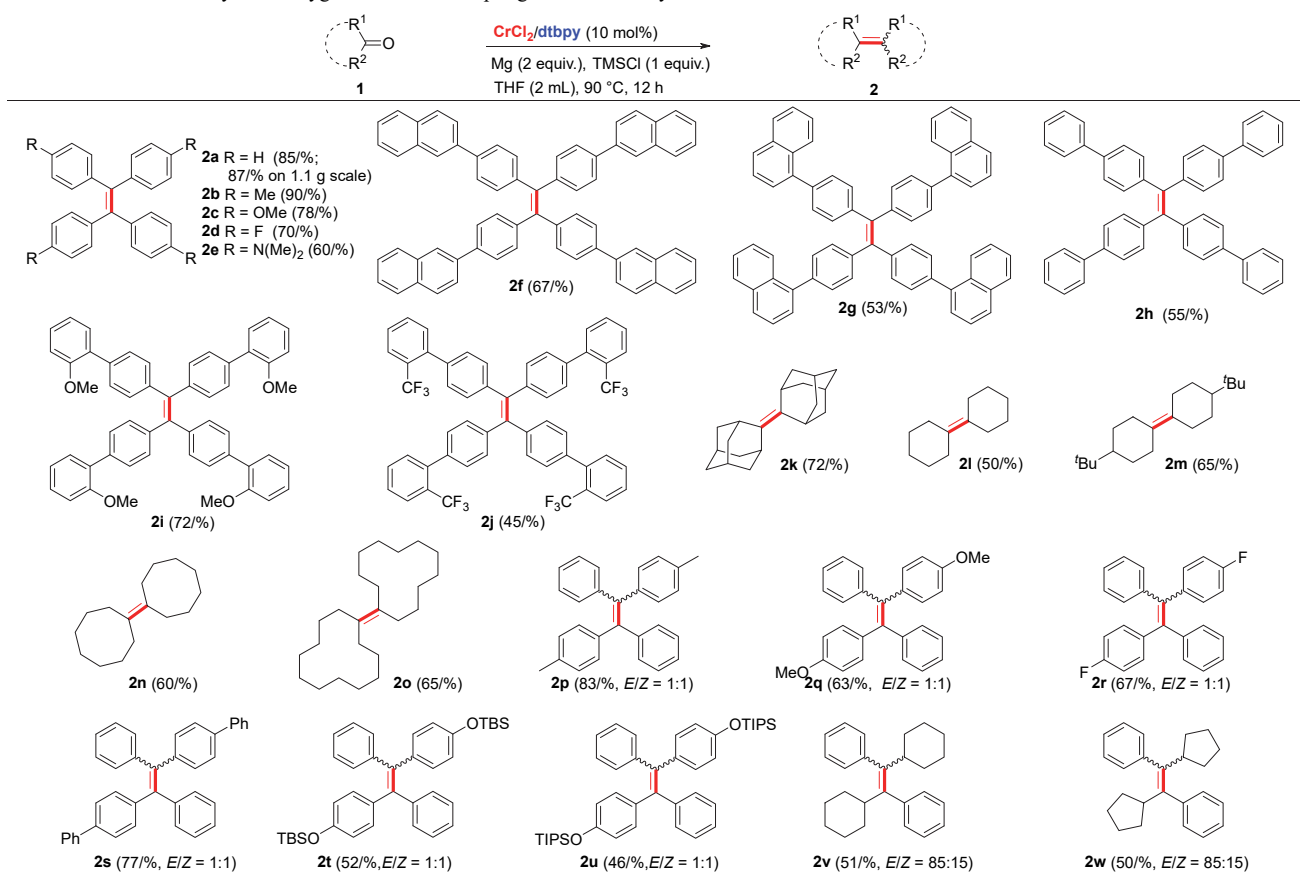
在研究了芳香酮的脱氧自偶联反应后, 我们将注意力转向更具挑战性的交叉偶联反应, 希望通过考察两种

不同羰基化合物的脱氧交叉偶联合成多样性的四取代烯烃. 如表 3 所示, 通过优化反应条件, 我们发现两种不同的二芳基甲酮之间能进行脱氧交叉偶联反应, 合成得到一系列脱氧交叉偶联产物. 例如, 二苯甲酮能与苯环上含苯基、甲氧基或二甲氨基等取代基的二芳基甲酮顺利地进行脱氧交叉偶联反应, 以中等至良好的收率生成四取代烯烃产物(**3a~3c**). 二(4-甲基苯)甲酮与苯环上含氟、甲氧基或二甲氨基等取代基的二芳基甲酮反应, 生成交叉偶联烯烃的产率为 62%~69% (**3d~3f**). 二(4-氟苯)甲酮也能与苯环上含甲氧基或二甲氨基等取代基的二芳基甲酮反应, 获得相应的四取代烯烃产物(**3g**和**3h**). 二芳基甲酮与环酮之间的脱氧交叉偶联也能顺利进行, 以中等的产率得到了烯烃产物. 我们发现随着环酮化合物中环上碳数的增加(**3i~3l**, **3n**和**3o**), 生成产物的收率也有所增加. 然而, 我们在这些反应中都检测到少量的酮的脱氧自偶联产物(见支持信息).

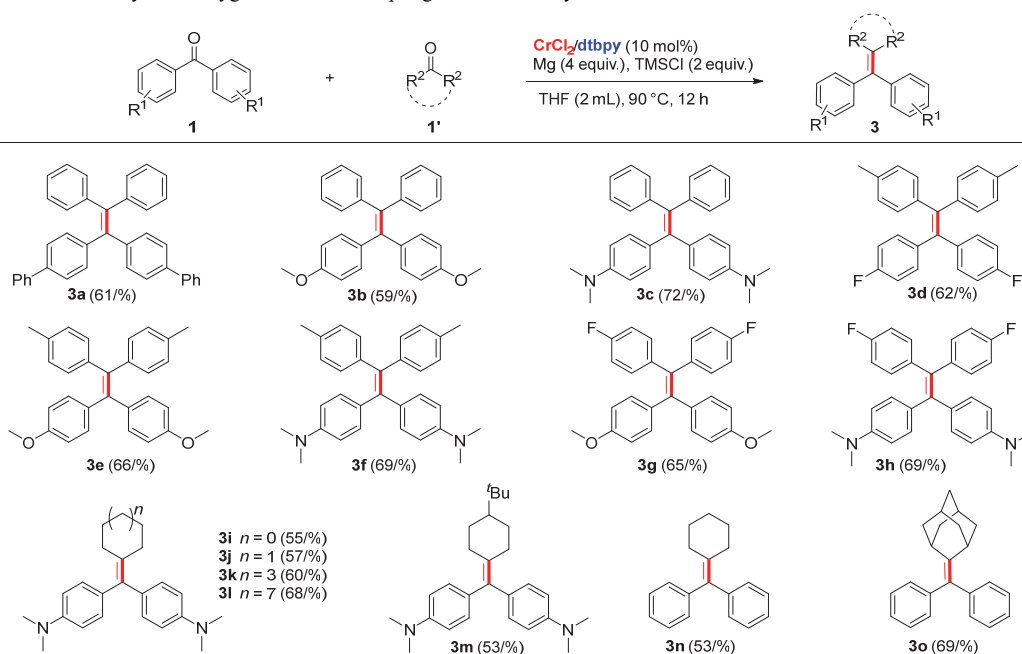
进一步的研究发现铬催化芳香酮的脱氧自偶联反应可以克级规模进行, 并没有影响四取代烯烃产物的收率(表 2, **2a**). 参照文献报道的方法, 所获得的四芳基乙烯可进一步转化为用作光电功能材料的多环芳烃^[13].

表 2 铬催化芳酮和环酮的脱氧自偶联反应^a

Table 2 Chromium-catalyzed deoxygenative homo-coupling aromatic and cyclic ketones^a



^a Reactions were conducted with **1** (0.4 mmol), CrCl_2 (0.04 mmol), dtbpv (0.04 mmol), Mg (0.8 mmol), TMSCl (0.4 mmol) in THF (2 mL). Isolated yields are given. The stereochemistry of *E*-olefin relative to *Z*-stereomer was determined by GC analysis.

表3 铬催化芳酮和环酮的脱氧交叉偶联反应^aTable 3 Chromium-catalyzed deoxygenative cross-coupling aromatic and cyclic ketones^a

^a Reactions were performed with **1** (0.2 mmol), **1'** (0.3 mmol), CrCl_2 (0.02 mmol), dtbpy (0.02 mmol), Mg (0.8 mmol), TMSCl (0.4 mmol) in THF (2 mL). Isolated yields are given.

2.3 反应机理研究

为了了解反应可能进行的路径, 我们进行了一系列机理实验研究. 首先探讨了铬催化的脱氧偶联过程是否涉及自由基参与反应. 在反应进行 2 h 后, 我们向体系中加入自由基抑制剂如 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物 (TEMPO) 和 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (BHT). 发现反应仍能继续进行, 对二苯甲酮的脱氧烯化影响不大 (图 2a). 改变反应程序, 将 dtbpy/ CrCl_2 与 Mg 反应后, 通过过滤去除过量的 Mg 后再与 **1a** 和 TMSCl 反应, 我们发现仅 2% 的脱氧烯化产物生成 (图 2b, Eq. 1). 这表明镁单质除将 CrCl_2 还原为低价铬外^[14-15], 还可能参与了后续反应历程. 在没有 TMSCl 的情况下, 反应生成的烯烃的收率非常低 (图 2b, Eq. 2). 相比之下, 当采用 dtbpy/ CrCl_2 /Mg 与 TMSCl 反应, 在真空条件下抽去多余的 TMSCl 并用正己烷洗涤后, 我们发现 **2a** 的产量也仅为 8%, 副产物 **2a'** 的产量为 10% (图 2b, Eq. 3). 这些研究结果表明, TMSCl 除参与初始阶段催化活性铬物种的生成外, 也有可能参与后续的加成和脱氧反应过程.

通过对反应混合物进行高分辨率质谱 (HRMS) 分析, 我们检测到含三甲基硅基取代的铬中间体 **IN1**, **IN2** 和 **IN3** (图 3). 硅氧化物 **2a'** 的形成 (图 2b, Eq. 3) 和氘代标记产物 **2a''** 的生成 (图 2c) 进一步支持检测到的中间体 **IN2** 的存在. **IN2** 可能是 **IN1** 对 **1a** 发生加成反应生成的中间体. 同时动力学实验数据的对数图和线性拟合 (见支持信息) 显示初始速率对芳香酮 **1a** 和 CrCl_2 浓度为一级反应^[14], 表明芳香酮和铬催化剂都可能参与酮类脱氧偶联的决速步骤.

基于上述实验证据和已知文献报道, 我们提出一种可能的铬催化酮脱氧偶联反应的机理 (图 3). 在 TMSCl 和 Mg 的作用下, 二氯化铬有可能生成硅基铬物种 **IN1**. 随后它与 **1a** 加成生成三甲基硅氧取代的烷基铬物种 **IN2**. 紧接着与另一分子芳香酮 **1a** 的羰基进行加成形成中间体 **IN3**, 进一步与 TMSCl 反应生成烷基双硅醚衍生物和 L_nCrCl . 该铬中间体被镁还原后有可能插入烷基硅醚的碳-氧键, 进而发生还原消除生成烯烃 **2a**.

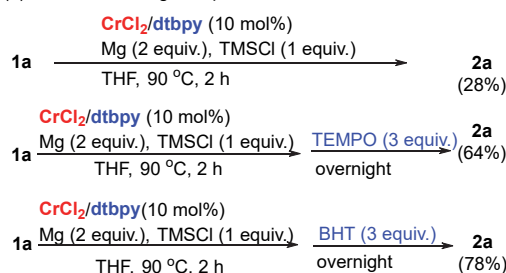
3 结论

综上所述, 我们发展了一类铬催化酮分子间的直接羰基-羰基脱氧偶联反应, 为制备位阻较大的四取代烯烃提供了一种新的催化策略. 在 4,4'-二叔丁基-2,2'-联吡啶、单质镁和三甲基氯硅烷的共同作用下, 我们发现廉价的二氯化铬作为催化剂前体能有效地促进酮的脱氧偶联反应. 该策略不仅可以催化实现酮羰基的自偶联, 也适用于酮羰基-羰基的交叉偶联, 以酮为原料一步催化合成四取代烯烃化合物.

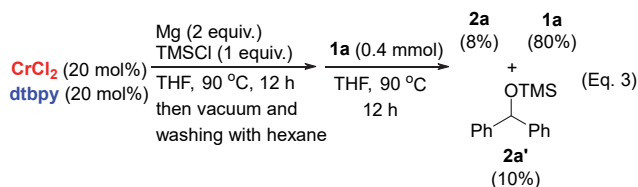
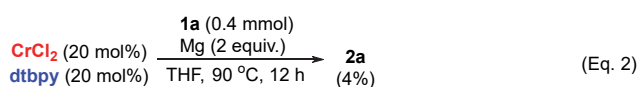
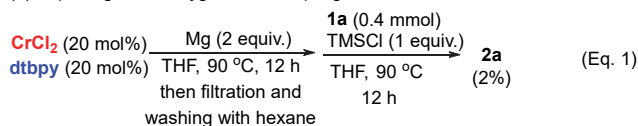
4 实验部分

酮脱氧自偶联反应的一般程序 A: 在氮气保护条件下, 分别将酮 **1** (0.4 mmol)、 CrCl_2 (5 mg, 0.04 mmol)、dtbpy (10 mg, 0.04 mmol)、Mg (20 mg, 0.8 mmol) 和 TMSCl (50 μL , 0.4 mmol) 加入到干燥的 Schlenk 管中, 再用注射器加入新蒸馏的四氢呋喃 (THF, 2 mL). 将反应管置于 90 °C 下的油浴中搅拌 12 h 后, 在减压条件下去除溶剂等易挥发物. 然后将所得粗产物用硅胶层析柱纯化得到相应的四取代烯烃 **2**.

(a) Radical Scavenger Experiments



(b) Exploring the deoxygenative coupling with reactive Cr



(c) Deuterium labeling experiment

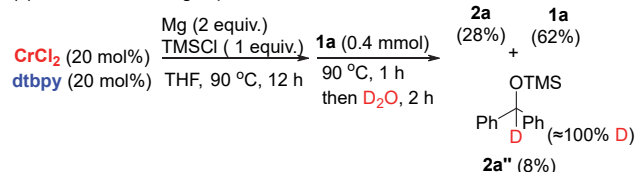


图2 初步的机理研究

Figure 2 Preliminary mechanistic studies

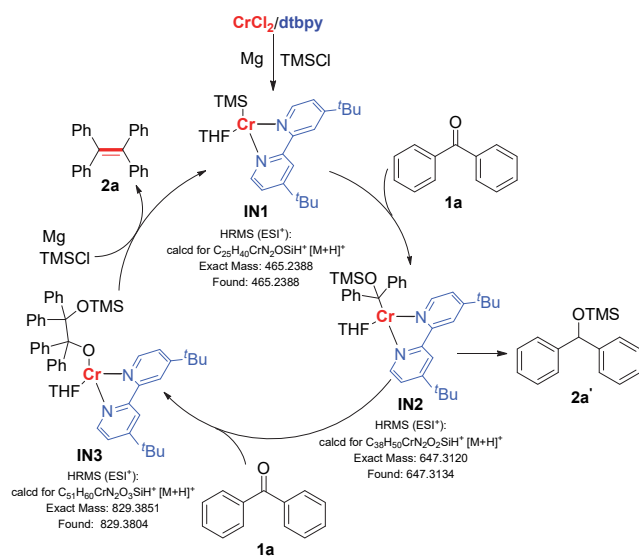


图3 推测的反应机理

Figure 3 Proposed mechanism

酮脱氧交叉偶联反应的一般程序 B: 在氮气保护条件下, 分别将酮 **1** (0.2 mmol)、酮 **1'** (0.3 mmol)、CrCl₂ (3 mg, 0.02 mmol)、dtbpy (5 mg, 0.02 mmol)、Mg (20 mg, 0.8 mmol) 和 TMSCl (50 μL, 0.4 mmol) 加入到干燥的 Schlenk 管中。用注射器加入新蒸馏的 THF (2 mL) 后, 在室温下搅拌 12 h, 真空下去除挥发物, 粗产物经硅胶层析纯化得到相应的交叉偶联产物烯烃 **3**。

References

- [1] (a) Duan, X.-F.; Zeng, J.; Lü, J.-W.; Zhang, Z.-B. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9873. (b) Duan, X.-F.; Zeng, J.; Lü, J.-W.; Zhang, Z.-B. *Synthesis* **2007**, *5*, 713. (c) Flynn, A. B.; Ogilvie, W. W. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4698. (d) Liang, J.; Tang, B. Z.; Liu, B. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2798. (e) Qi, Y.; Wang, Y.; Yu, Y.; Liu, Z.; Zhang, Y.; Zhou, C. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 11291. (f) Zhang, G.-F.; Wang, H.; Aldred, M. P.; Chen, T.; Chen, Z.-Q.; Meng, X.; Zhu, M.-Q. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4433.
- [2] (a) Kahn, B. E.; Rieke, R. D. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 733. (b) McMurry, J. E. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513. (c) McMurry, J. E.; Lectka, T.; Rico, J. G. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3748. (d) Balu, N.; Nayak, S. K.; Banerji, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5932. (e) Takeda, T. *Modern Carbonyl Olefination: Methods and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**. (f) Duan, Z.-Y.; Zhang, J.-Z.; Xu, X.-X. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 811 (in Chinese). (段志勇, 张家仲, 许杏祥, 化学学报, **2004**, *62*, 811.) (g) Wang, Z.; Xiao, Y.; Jin, H.; Tan, T.; Wang, S.; Li, X. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 731 (in Chinese). (王志强, 肖殷, 金会义, 谈廷凤, 王世荣, 李祥高, 化学学报, **2014**, *72*, 731.)
- [3] (a) Fürstner, A.; Bogdanović, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2442. (b) Ephritikhine, M. *Chem. Commun.* **1998**, 2549. (c) Hertz, V. M.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8800.
- [4] (a) Diéguez, H. R.; López, A.; Domingo, V.; Arteaga, J. F.; Dobado, J. A.; Herrador, M. M.; Moral, J. F. Q.; Barrero, A. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 254. (b) Zhang, L.; Yu, X.; Zhang, L.; Zhou, X.; Lin, Y. *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 929. (c) Fürstner, A.; Hupperts, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4468.
- [5] Xia, Y.; Liu, Z.; Xiao, Q.; Qu, P.; Ge, R.; Zhang, Y.; Wang, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5714.
- [6] Wei, W.; Dai, X.-J.; Wang, H.; Li, C.; Yang, X.; Li, C.-J. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 8193.
- [7] Wang, S.; Lokesh, N.; Hioe, J.; Gschwind, R. M.; König, B. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 4580.
- [8] Banerjee, S.; Kobayashi, T.; Takai, K.; Asako, S.; Ilies, L. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 7242.
- [9] Liu, C.-F.; Wang, H.; Martin, R. T.; Zhao, H.; Gutierrez, O.; Koh, M. *J. Nat. Catal.* **2021**, *4*, 674.
- [10] Baati, R.; Mioskowski, C.; Barma, D.; Kache, R.; Falck, J. R. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2949.
- [11] (a) Cong, X.; Zeng, X. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 1014. (b) Zeng, X.; Cong, X. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 69. (c) Li, J.; Knochel, P. *Synthesis* **2019**, *51*, 2100. (d) Ye, Y.; Gong, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 2588 (in Chinese). (叶杨, 龚和贵, 有机化学, **2020**, *40*, 2588.)
- [12] (a) Cong, X.; Tang, H.; Zeng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14367. (b) Tang, H.; Liu, L. L.; Yang, S.; Cong, X.; Luo, M.; Zeng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7715. (c) Rong, Z.; Luo, M.; Zeng, X. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 6869. (d) Ling, L.; Cheng, C.; Luo, M.; Zeng, X. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 1912. (e) Yin, J.; Li, J.; Wang, G.-X.; Yin, Z.-B.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4241. (f) Zhang, Y.; Zhu, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 1255 (in Chinese). (张艳东, 朱守非, 有机化学, **2021**, *41*, 1255.)
- [13] Navale, T. S.; Thakur, K.; Rathore, R. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1634.
- [14] Zhao, L.; Hu, C.; Cong, X.; Deng, G.; Liu, L. L.; Luo, M.; Zeng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 1618.
- [15] Mock, M. T.; Chen, S.; O'Hagan, M.; Rousseau, R.; Dougherty, W. G.; Kassel, W. S.; Bullock, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11493.

(Cheng, B.)