过渡金属催化 C—CN 键偶联反应的研究进展

严国兵* 于 健 张 玲

(丽水学院化学系 丽水 323000)

摘要 过渡金属催化的氰化反应是合成有机氰化物非常重要的手段之一。综述了近年来过渡金属催化 C—CN 键偶联反应的研究进展, 主要包括芳基、烯基卤化物及拟卤化物, 芳基硼酸, 烯炔, 炔炔, 芳炔等的氰化反应及其机理的探讨。

关键词 过渡金属; 氰化反应; 反应机理

Recent Progress in the Research of the Transition-Metal-Catalyzed C—CN Bonds Coupling Reactions

Yan, Guobing* Yu, Jian Zhang, Ling

(Department of Chemistry, Lishui University, Lishui 323000)

Abstract Transition-metal-catalyzed cyanation reaction is one of the most attractive modern methods for the synthesis of organic cyanides. Recent development of the transition-metal-catalyzed C—CN bonds coupling reactions is reviewed, which includes the cyanation reactions of aryl, vinyl halides and pseudohalides, arylboronic acids and alkene, alkyne, aromatic hydrocarbon. Their mechanisms are discussed.

Keywords transition metal; cyanation reaction; reaction mechanism

有机氰化物是有机合成中一类非常重要的中间体。它们很容易转化为其它有用的官能团化合物, 如醛、酮、羧酸、胺及酰胺等^[1]。通过碳—碳键的形成向有机化合物分子中引入氰基是有机合成中最基本的方式之一。众所周知, 脂肪族卤代烃与氰基负离子的亲核取代反应是制备脂肪族氰化物的经典方法; 氰基负离子对羰基化合物及亚胺的亲核加成反应是合成 α -羟(氨)基氰化物的重要方法^[2]。此外, 桑德迈尔反应^[3]和罗森蒙德-冯布劳恩反应^[4]是合成芳香族氰化物的传统方法。然而, 这两种方法都需要等物质的量的氰化亚铜以及苛刻的反应条件。1973年, Takagi 等^[5]首次报道了钯催化芳基碘化物及溴化物的氰化反应。这种开创性的工作引领了国内外有机化学家们对过渡金属催化卤代芳烃的氰化反应进行了广泛的研究。最近, 过渡金属催化芳基硼酸及碳氢化物的氧化氰化也取得了重大的进展。本文将主要介绍近年来过渡金属催化 C—CN 键偶联反应的研究进展, 并对相关反应的机理进行探讨。

1 芳基卤化物及拟卤化物的氰化反应

芳香族氰化物广泛用于天然产物、医药、农药及染

料等诸多领域。它们也是有机合成中非常重要的中间体。合成芳香族氰化物的方法有很多, 其中最直接、最简单的方法是通过过渡金属催化芳香卤化物及拟卤化物的氰化反应。1973年, Takagi 等^[5]首次报道了钯催化芳基碘化物及溴化物与氰化钾的氰化反应。随后, 他们在对反应机理的研究过程中发现过量的氰基负离子会与二价的钯形成稳定的金属络合物, 从而导致催化剂失活^[6]。受到他们工作的启发, 化学家们尝试采用各种不同的手段来阻止催化剂失活以提高反应效率, 如添加剂的使用, 新氰化试剂的发展以及催化剂体系的探索等。

1998年, Anderson 等^[7]发现在钯催化芳基卤化物氰化反应的体系中, 加入催化量的铜盐或锌盐能极大地提高反应的效率, 相应的氰化产物收率为 71%~92% (Eq. 1)。他们利用两个循环机理来阐明添加剂在该反应中所起的作用 (Scheme 1)。其中一个典型的循环是零价钯与芳基卤化物氧化加成, 再转金属, 最后还原消除; 另一个循环中添加剂与氰化钠反应形成共价键的氰化物物种, 再与芳基钯物种发生转金属。因此, 这种过渡金属添加剂在该反应中作为载体, 起着传输氰基负离子的作用。除了铜盐及锌盐外, 三甲基硅氰、三苯基硼及三丁基氯

* E-mail: gbyan@lsu.edu.cn

Received July 28, 2011; revised August 25, 2011; accepted September 19, 2011.

化锡^[8]作为添加剂也能成功地应用于该偶联反应。

Scheme 1

2001 年, Beller 等^[9]报道了醋酸钯与膦配体及二胺配体相结合的催化剂体系催化氯代芳烃与氰化钾的偶联反应(Eq. 2). 他们发现加入催化量的 TMEDA 是该反应成功的关键, TMEDA 作为共配体或添加剂能够稳定钯催化剂。

最近, Grushin 等^[10]详细地分析了卤代芳烃氰化过程中钯催化剂失活等关键性问题后, 发展了一种高效且通用的钯催化溴代芳烃与氰化钠的氰化反应(Eq. 3). 该反应仅用 0.5~1 mol% 钯催化剂及过量 6% 的氰化钠就能实现溴代芳烃当量的转化及 88%~99% 分离收率. 在该催化剂体系中加入廉价易得、催化量的锌粉或氢化钙能够极大地提高反应收率. 该添加剂在反应过程中起着还原剂的作用, 稳定钯催化剂的活性金属中心。

氰化锌作为氰化试剂应用于芳基卤化物的氰化反应是始于 20 世纪 90 年代. 与碱土金属的氰化试剂 (NaCN 或 KCN) 相比, 氰化锌的毒性相对较低, 而且它的两个氰基都能够被利用. 另外, 它在反应体系中能保持低浓度的游离氰负离子, 不易使催化剂失活, 从而能够提高催化剂的效率. 因此, 到目前为止, 以氰化锌为氰化试剂进行氰化反应的报道最多, 且都是利用钯催化剂体系来实现的这种化学转化^[11]. 2005 年, Seki 等^[12]报

道了异相催化剂 Pd/C 催化芳基溴化物的氰化反应(Eq. 4). 他们比较了不同添加剂对该反应的影响. 当反应体系中加入 Zn 和 Br₂ 作为添加剂时, 获得了非常不错的结果. 然而, 仅以 Zn 作为添加剂时, 只有缺电子芳基溴化物的反应才能顺利地进行. 原因在于体系中 Zn 和 Br₂ 原位生成的 ZnBr₂ 可以与 Zn(CN)₂ 作用形成活性较高及溶解性较好的 ZnCNBr, 从而有利于反应的进行。

2010 年, Shevlin^[13]报道了以锌粉及硫酸作为添加剂, 利用钯催化实现了一系列氯代芳烃的氰化反应(Eq. 5). 他们发现在反应体系中加入与钯催化剂等量的硫酸能极大地提高钯催化剂的活性. 值得注意的是, 烯基氯化物在该反应条件下也能获得较好的结果。

2004 年, Beller 等^[14]首次报道了以亚铁氰化钾作为氰化试剂用于溴苯的氰化反应(Eq. 6). 该氰化试剂具有无毒、廉价易得、容易操作等优点, 且在反应过程中缓慢地释放出氰基, 不致于使催化剂中毒而失去活性, 其 6 个氰基都可参与反应. 该反应为氰化反应开创了一个新的研究方向, 迅速得到了众多研究者的青睐。

化学家们利用亚铁氰化钾作为氰化试剂, 在发展新的催化剂体系、探索新的反应介质以及拓展底物等方面进行了广泛地研究^[11]。

2010 年, Kwong 等^[15]研究了钯催化芳基拟卤化物与亚铁氰化钾的氰化反应(Eq. 7). 水作为溶剂或共溶剂是该反应成功的关键, 主要原因在于它可以提高亚铁氰化

钾在反应体系中的溶解性. 一系列的芳基甲磺酸酯及对甲基苯磺酸酯都能够顺利地转化为相应的氰化物, 并获得了较高的收率.

在氰化反应体系中, 控制氰基负离子的浓度是非常关键的. 缓慢地滴加可溶性的氰化试剂是解决这个问题的最好方法之一. 三甲基硅氰和 2-氰丙醇是常用的可溶性的氰化试剂. 2011 年, Beller 等^[16]报道了铜催化的芳基溴化物与 2-氰丙醇的偶联反应(Eq. 8). 通过流动注射泵技术控制氰化试剂的滴加速度可以严格控制体系中氰基负离子的浓度, 从而提高催化的效率.

2011 年, Bhanage 等^[17]发展了一种全新的、无毒的氰化试剂, 实现了芳基碘化物及溴化物的氰化反应(Eq. 9). 在该反应体系中甲酰胺既是溶剂, 又为氰化试剂. 他们提出了可能的反应机理: 首先是零价钯与芳烃卤化物的氧化加成形成芳基钯的物种 **I**, 接下来对亚胺盐 **II** 的亲核加成得到中间体 **III**, 中间体 **III** 发生 β -H 消除产生中间体 **IV**, 再发生后续的胺羧化及脱氢反应即可得到芳基氰化物(Scheme 2). 亚胺盐(即 Vilsmeier 试剂)的形成是这个反应成功的关键.

Scheme 2

尽管钯催化芳基卤化的氰化反应取得了重大的进展, 寻找环境友好的、廉价易得的催化剂体系是化学家们长期追求的目标. 铜及镍催化剂催化芳基卤化物的氰化反应也有很多报道. 2003 年, Buchwald 等^[18]报道了铜催化芳基溴化物的氰化反应(Eq. 10). 在该反应体系中加入催化量的碘化钾能够极大地提高该反应的效率. 他们推测该反应首先发生卤交换反应得到芳基碘化物, 继而再发生氰化反应.

2003 年, Leadbeater 等^[19]报道了微波辅助下镍促进的芳基溴化物与氰化钠的偶联反应, 相应的氰化产物的收率较高(Eq. 11). 该反应快速、简单, 且不需要任何配体和碱, 甚至可以在空气条件下进行, 也不存在催化剂中毒等问题.

2 烯基卤化物的氰化反应

α,β -不饱和氰化物也是有机合成中重要的中间体. 过渡金属催化烯基卤化物的立体选择性氰化是合成 α,β -不饱和氰化物非常有用的方法. 早在 20 世纪 60 年代末, Fischer 等就报道了在高温条件下当量的金属氰化物 $\text{NaCu}(\text{CN})_2$ ^[20], CuCN ^[21], $\text{K}_4\text{Ni}(\text{CN})_6$ ^[22]促进苯乙烯基溴的氰化反应. 1977 年, Murahashi 等^[23]首次报道了钯催化烯基卤化物与氰化钾-冠醚的氰化反应. 最近, Liang 等^[24]报道了在微波辅助下及离子液体中钯催化烯基卤化物与亚铁氰化钾的偶联反应, 得到了高立体选择性的氰化产物(Eq. 12). 该反应简单, 快速, 且产物很容易分

离, 离子液体也可以重复使用.

3 烯丙基和炔丙基碳酸酯及碳酸酯的氰化反应

过渡金属催化烯丙基碳酸酯及碳酸酯与不同亲核试剂的反应是有机合成中重要的转化. 1993 年, Tsuji 等^[25]报道了钯催化烯丙基碳酸酯及碳酸酯与三甲基硅氰的偶联反应, 得到了高收率、高立体选择性的氰化产物(Scheme 3). 为了确定氰化反应过程中的立体化学, 他们选用一些 *cis* 或 *trans* 的烯丙基碳酸酯为底物, 结果发现 *cis* 结构的烯丙基碳酸酯反应后转化为 *trans* 结构的氰化产物; *trans* 结构的烯丙基碳酸酯反应后转化为 *cis* 结构的氰化产物^[26]. 这种立体化学说明氰基是从钯的一侧来进攻 η^3 -烯丙基钯中间体.

Scheme 3

2000 年, Tsuji 等^[27]报道了钯催化炔丙基碳酸酯与三甲基硅氰的偶联反应, 得到了联烯氰的化合物. 但当体系中三甲基硅氰大大过量时, 联烯氰化合物的双键可以再发生氰硅化反应(Scheme 4).

Scheme 4

4 芳基硼酸的氰化反应

过渡金属催化芳基硼酸的官能团化是现代有机合成中构建碳—碳键、碳—杂键最有力的工具. 2006 年, Liebeskind 等^[28]首次报道了在噻吩-2-甲酸亚铜(CuTC)的辅助下钯催化芳基硼酸与硫氰酸酯的偶联反应, 得到较高收率的氰化产物(Eq. 13). 这种方法被认为是过渡金属催化芳基卤化物氰化的重要补充. 他们提出了可能的反应机理: 首先是零价钯与硫氰酸酯的氧化加成得到氰基钯的物种 **I**, 接下来与 CuTC 的配位作用形成 **II**, 再与芳基硼酸作用形成中间体 **III**, 转金属产生中间体 **IV**, 最后还原消除得到芳基氰化物, 同时产生零价钯完成催化循环(Scheme 5). 噻吩-2-甲酸亚铜(CuTC)在反应过程中起着双活化的作用, 一方面铜离子与氰基钯的物种 **I** 中的硫之间相互作用可以极化 Pd—S 键, 另一方面羧基的氧原子与硼原子之间的配位作用可以促进芳基硼酸的转金属.

Scheme 5

2010 年, Hartwig 等^[29]首次报道了铜促进的芳基硼酸及硼酸酯与氰化锌的氧化氰化反应(Eq. 14). 他们还利用铈和铜先后催化, “一锅法”实现了芳烃 C—H 的间位氰化反应.

2011年, Cheng等^[30]发展了一种简单、高效的铜促进芳基及烯基硼酸的氧化氰化反应(Scheme 6). 该反应的条件温和, 官能团的耐受性好, 底物的适用范围广.

Scheme 6

2011年, Beller等^[31]报道了铑催化芳基及烯基硼酸与亲电性的氰化试剂的偶联反应(Eq. 15). 尽管该反应的条件比较温和, 底物的适用范围广, 产率也较高, 但反应需要较昂贵的铑催化剂以及复杂的氰化试剂. 他们提出了可能的反应机理: 首先芳基硼酸与活性的铑催化剂之间转金属得到芳基铑的物种 **I**, 接下来与氰化试剂配位形成中间体 **II**, 然后分子内芳基对碳-氮叁键的迁移插入形成中间体 **III**, 最后重排生成芳基氰化物, 同时释放出中间体 **IV**, 再与芳基硼酸作用又得到芳基铑的物种 **I**, 从而完成催化循环(Scheme 7).

Scheme 7

5 烯烃及炔烃的氰化反应

近年来, 过渡金属催化 σ -键对碳-碳不饱和键的加成反应进行了广泛地研究. 1988年, Chatani等^[32]首次报道了钯催化三甲基硅氰对端炔的加成反应, 得到了高区域与立体选择性的加成产物(Eq. 16). 该体系中底物的

结构及不同的催化剂对加成产物的区域与立体选择性有重要的影响. 当使用氯化钯作为催化剂及无溶剂条件下反应, 奇怪地得到了吡咯的衍生物.

2009年, Arai等^[33]报道了在氧气条件下, 氯化钯催化三甲基硅氰对端炔的加成反应, 却得到了双氰化的产物(Eq. 17). 炔烃的结构对产物顺反异构体的比例有很大影响. 该反应可能的机理经由两条途径(Scheme 8): 一方面通过顺式钯化得到顺式双氰化的产物(Path A); 另一方面通过反式钯化得到反式双氰化的产物(Path B). 另外, 1,6-二炔或1,6-烯炔化合物在氰化钯的催化下, 可以得到双氰化环化的产物.

Scheme 8

2003年, Sugimoto等^[34]报道了钯催化分子内碳-碳叁键的氰硼化反应(Scheme 9). 这种高区域与立体选择性的加成反应一步构建了碳-硼键及碳-碳键. 此后, 他们又发展了一系列的 $B-CN$ 试剂, 实现了不对称炔碳-碳叁键的高区域选择性的氰硼化反应^[35]. 这些氰硼化的产物是有机合成中非常重要的中间体.

2004年, Hiyama等^[36]报道了镍催化芳基氰化物 $C-CN$ 键的断裂及对炔烃不饱和键的加成反应, 得到了高收率的 α,β -不饱和氰化物, 并没有其它副产物产生(Eq. 18). 这是一种非常绿色的、原子经济性的反应.

Scheme 9

2005年, Nishihara等^[37]首次报道了钯催化氰甲酸乙酯碳—碳 σ -键的活化及对烯烃不饱和键的加成反应, 得到了高立体选择性的氰酯化产物(Eq. 19). 然而, 该反应只适用于有张力的降冰片烯衍生物的不饱和键的氰酯化.

受到他们工作的启发, Hiyama等^[38]报道了镍催化联烯与氰甲酸乙酯的氰酯化反应, 得到了高区域选择性的 α -氰基丙烯酸乙酯的衍生物(Eq. 20). 在探索该反应的过程中, 他们还发现在路易斯酸的辅助下, 利用镍催化实现了内炔的氰酯化、氰甲氨酰化及氰烯丙基化反应(Scheme 10)^[39,40]. 对于不对称的内炔, 其区域选择性会受到取代基的影响.

(20)

Scheme 10

过渡金属催化芳香卤化物的氰化反应已有相当多的报道, Wu等^[41]在此研究的基础上实现了钯催化内炔、芳基溴化物及亚铁氰化钾的三组分反应, 非常高效地合成了四取代的 α,β -不饱和氰化物(Eq. 21).

(21)

然而, 过渡金属催化烯烃的氰化反应相对较少. 2000年, Yamamoto等^[42]报道了钯催化烯烃的氰烯丙基化反应(Eq. 22). 但只有较活泼的烯烃才能发生该反应, 即双键的同一碳原子上有两个强吸电子基团.

(22)

$\text{R}^1 = \text{Alkyl, Aryl}; \text{R}^2 = \text{H, Me, Ph}$
 $\text{R}^3 = \text{H, Me, Cl}; \text{E}^1, \text{E}^2 = \text{CN, CO}_2\text{Et}$

2009年, Breit等^[43]报道了镍催化烯烃与2-氰丙醇的氢氰化反应(Eq. 23). 在该反应体系中异喹啉酮与氨基吡啶的衍生物两种配体自组装成二齿配体能够促进镍催化该反应, 并获得以支链为主的氢氰化产物.

6 碳—氢键的氰化反应

过渡金属催化碳—氢键的官能团化是构建碳—碳键、碳—杂键最有效、最直接的手段. 目前, 过渡金属催化碳—氢键直接氰化反应研究已取得重大的进展. 2003年, Murahashi等^[44]首次报道了钌催化杂原子邻位 sp^3 碳—氢键的氧化氰化反应(Eq. 24). 该反应以氰化钠为氰化试剂, 以氧气为氧化剂, 在甲醇和乙酸混和溶剂中实现了三级胺中 sp^3 碳—氢键的氰化. 他们认为该反应的关键在于在氧化条件下, 三级胺形成了亚胺中间体, 从而被体系中的氰基负离子捕获生成氰化产物. 后来他们又用双氧水作氧化剂, 在相同条件也实现了该反应^[45].

受到 Murahashi 等工作的启发, 其它的催化剂体系也已经发展, 并用来催化 sp^3 碳—氢键的氧化氰化反应 (Scheme 11), 如五氧化二钒^[46]、氯化亚铁^[47]及金催化剂^[48].

2006年, Yu等^[49]报道了以三甲基硅氰为氰化试剂, 利用铜促进的导向基团辅助的 sp^2 碳—氢键的氰化(Eq. 25). 有意思的是当以硝基甲烷为溶剂, 不需要其它任何氰化试剂, 也可以得到 67%的氰化产物. 目前该反应的机理还不是很清楚.

2009年, Cheng等^[50]报道了以氰化亚铜为氰化试剂, 利用钯催化实现了 2-苯基吡啶邻位碳—氢键的氰化(Eq. 26). 该反应可能的机理, 首先底物与 Pd(II)作用形成环钯物种, 再与氰化亚铜发生转金属, 最后还原消除得到氰化产物, 同时产生 Pd(0), 在氧化剂存在条件下又被

Scheme 11

氧化成 Pd(II), 从而完成催化循环 (Scheme 12). 后来, 他们用铁氰化钾($K_3[Fe(CN)_6]$)为氰化试剂, 以物质的量的溴化铜为氧化剂, 利用钯催化也实现 2-苯基吡啶邻位碳—氢键的氰化^[51]. 不过他们在研究中发现了有部分溴化的产物, 因此, 推测该反应可能是先发生了邻位碳—氢键的溴化, 继而在钯的作用下再发生卤代芳烃的氰化反应.

Scheme 12

2010 年, Chang 等^[52]发展了一种新的氰化试剂, 即反应体系中氨水与 *N,N*-二甲基甲酰胺原位地产生氰基. 以此为氰源, 实现了钯催化 2-苯基吡啶邻位碳—氢键的氰化(Eq. 27). 他们推测了原位产生氰基的可能过程: 首先 *N,N*-二甲基甲酰胺与铜盐之间通过单电子转移的作用形成亚胺中间体 **I**, 再发生氮的亲核加成反应得到中间体 **II**, 最后在氧的作用下发生碳—氮键的断裂产生氰基(Scheme 13).

Scheme 13

近年来, 过渡金属催化吡啶选择性碳—氢键的官能团化反应进行了广泛的研究. 2010 年, 我们课题组^[53]首次报道了以亚铁氰化钾为氧化试剂, 利用钯催化实现了吡啶 3-位碳—氢键的氰化反应(Eq. 28). 该氰化反应的可能机理: 首先亚铁氰化钾与 Pd(II)发生转金属形成氰基钯的物种 **A**, 再与吡啶 3-位发生亲电金属化形成中间体 **B**, 最后还原消除得到氰化产物, 同时产生 Pd(0), 在氧化剂醋酸铜或空气存在条件下又被氧化成 Pd(II), 从而完成催化循环(Scheme 14).

紧接着, Reddy 等^[54]报道了以氧化亚铜为氧化试剂, 钯催化吡啶 3-位碳—氢键的氰化反应(Eq. 29). 值得一提的是, 该反应的底物范围较广, 对于氮上没有取代基的吡啶也能得到较高收率的氰化产物.

Scheme 14

在 Chang 等^[52]发现了氨水与 *N,N*-二甲基甲酰胺可以原位地产生氰基后, Cheng 等^[55]报道了碳酸氢氨与二甲亚砜也能够原位地产生氰基, 并用于钯催化的吡啶 3-位碳—氢键的氰化反应(Eq. 30). 尽管该反应的机理还不是很清楚, 在原位产生氰基的过程中醋酸铜起着非常重要的作用.

2011 年, Jiao 等^[56]报道了一种非常新奇的钯催化吡啶 3-位碳—氢键的氰化反应, 并伴有少量的 3-位甲酰化的副产物(Eq. 31). 在该反应体系中 *N,N*-二甲基甲酰胺既作为溶剂, 又为氰化试剂. 目前该反应的机理还不是很清楚.

此外, Daugulis 等^[57]报道了其它芳香杂环化合物的 C—H 键氰化反应(Eq. 32). 该反应中底物在强碱的作用下去质子化形成芳基锂试剂, 紧接着与碘发生碘化反

应, 得到芳基碘化物, 再发生典型的过渡金属催化芳基卤化物的氰化反应。

7 结论与展望

综上所述, 近年来人们利用过渡金属催化剂探索了 C—CN 键形成的新反应, 为合成有机氰化物提供了新的方法学。在过渡金属催化氰化反应的研究领域中, 发展无毒、廉价易得、高效的氰化试剂以及探索环境友好的催化剂体系是未来发展的方向。

References

- [1] Larock, R. C. *Comprehensive Organic Transformations*, VCH, Weinheim, **1989**, p. 819.
- [2] North, M.; Usanov, D. L.; Young, C. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5146.
- [3] Sandmeyer, T. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 1633.
- [4] Rosenmund, K. W.; Struck, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1919**, *52*, 1749.
- [5] Takagi, K.; Okamoto, T.; Sakakibara, Y.; Oka, S. *Chem. Lett.* **1973**, 471.
- [6] Takagi, K.; Okamoto, T.; Sakakibara, Y.; Ohno, A.; Oka, S.; Hayama, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 3177.
- [7] Anderson, B. A.; Bell, E. C.; Ginah, F. O.; Harn, N. K.; Pagh, L. M.; Wepsiec, J. P. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8224.
- [8] Yang, C.; Williams, J. M. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2837.
- [9] Sundermeier, M.; Zapf, A.; Beller, M.; Sans, J. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6707.
- [10] Ushkov, A. V.; Grushin, V. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10999.
- [11] Anbarasan, P.; Schareina, T.; Beller, M. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5049.
- [12] Hatsuda, M.; Seki, M. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9908.
- [13] Shevlin, M. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4833.
- [14] Schareina, T.; Zapf, A.; Beller, M. *Chem. Commun.* **2004**, *40*, 1388.
- [15] Yeung, P. Y.; So, C. M.; Lau, C. P.; Kwong, F. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 8918.

- [16] Schareina, T.; Zapf, A.; Gotta, M.; Beller, M. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 777.
- [17] Sawant, D. N.; Wagh, Y. S.; Tambade, P. J.; Bhatte, K. D.; Bhanage, B. M. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 781.
- [18] Zanon, J.; Klapars, A.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2890.
- [19] Arvela, R. K.; Leadbeater, N. E. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9122.
- [20] House, H. O.; Fischer, W. F. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3626.
- [21] Lapouyad, R.; Deney, M.; Lapenue, M.; Bouas-Laurent, H. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 720.
- [22] Corey, E. J.; Hegedus, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1233.
- [23] Yamamura, K.; Murahashi, S. *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 4429.
- [24] Li, L.; Pan, Z.; Duan, X.; Liang, Y. *Synlett* **2006**, *13*, 2094.
- [25] Tsuji, Y.; Yamada, N.; Tanaka, S. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 16.
- [26] Tsuji, Y.; Kusui, T.; Kojima, T.; Sugiura, Y.; Yamada, N.; Tanaka, S.; Ebihara, M.; Kawamura, T. *Organometallics* **1998**, *17*, 4835.
- [27] Tsuji, Y.; Taniguchi, M.; Yasuda, T.; Kawamura, T.; Obora, Y. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2635.
- [28] Zhang, Z.; Liebeskind, L. S. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4331.
- [29] Liskey, C. W.; Liao, X.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11389.
- [30] Zhang, G.; Zhang, L.; Hu, M.; Cheng, J. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 291.
- [31] Anbarasan, P.; Neumann, H.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 519.
- [32] Chatani, N.; Takeyasu, T.; Horiuchi, N.; Hanafusa, T. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3539.
- [33] Arai, S.; Sato, T.; Koike, Y.; Hayashi, M.; Nishida, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4528.
- [34] Sugimoto, M.; Yamamoto, A.; Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6358.
- [35] Sugimoto, M.; Yamamoto, A.; Murakami, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2380.
- [36] Nakao, Y.; Oda, S.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13904.
- [37] Nishihara, Y.; Inoue, Y.; Itazaki, M.; Takagi, K. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2639.
- [38] Nakao, Y.; Hirata, Y.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7420.
- [39] Hirata, Y.; Yada, A.; Morita, E.; Nakao, Y.; Hiyama, T.; Ohashi, M.; Ogoshi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10070.
- [40] Hirata, Y.; Yukawa, T.; Kashiwara, N.; Nakao, Y.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *131*, 10964.
- [41] Cheng, Y.; Duan, Z.; Yu, L.; Li, Z.; Zhu, Y.; Wu, Y. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 901.
- [42] Nakamura, H.; Shibata, H.; Yamamoto, Y. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2911.
- [43] De Greef, M.; Breit, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 551.
- [44] Murahashi, S. I.; Komiya, N.; Terai, H.; Nakae, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15312.
- [45] Murahashi, S. I.; Nakae, T.; Terai, H.; Komiya, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11005.
- [46] Singhal, S.; Jain, S. L.; Sain, B. *Chem. Commun.* **2009**, *45*, 2371.
- [47] Han, W.; Ofial, A. R. *Chem. Commun.* **2009**, *45*, 5024.
- [48] Zhang, Y.; Peng, H.; Zhang, M.; Cheng, Y.; Zhu, C. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2354.
- [49] Chen, X.; Hao, X.; Goodhue, C. E.; Yu, J. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6790.
- [50] Jia, X.; Yang, D.; Zhang, S.; Cheng, J. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4716.
- [51] Jia, X.; Yang, D.; Wang, W.; Luo, F.; Cheng, J. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 9470.
- [52] Kim, J.; Chang, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10272.

- [53] Yan, G.; Kuang, C.; Zhang, Y.; Wang, J. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1052.
- [54] Reddy, B. V. S.; Begum, Z.; Reddy, Y. J.; Yadav, J. S. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *31*, 3334.
- [55] Ren, X.; Chen, J.; Chen, F.; Cheng, J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6725.
- [56] Ding, S.; Jiao, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12374.
- [57] Do, H.-Q.; Daugulis, O. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2517.

(Qin, X.)