过渡金属催化的吡啶的官能化

张斌^{a,b} 周其忠^{*,b} 陈仁尔^b 蒋华江^{*,b}^(a) 浙江工业大学药学院 杭州 310014)^(b) 台州学院化学系 台州 317000)

摘要 吡啶是药物和天然产物的重要骨架,是医药化工的重要的中间体.介绍了过渡金属催化的吡啶在2位、3位或4位发生的烷基化、烯基化和芳基化等C—H键活化反应,还概括了吡啶的官能化在药物和天然产物合成中的应用.

关键词 吡啶;官能化;烷基化;烯基化;芳基化

Transition-Metal-Catalyzed Functionalization of Pyridines

Zhang, Bin^{a,b} Zhou, Qizhong^{*,b} Chen, Ren'er^b Jiang, Huajiang^{*,b}^(a) College of Pharmacy, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)^(b) Department of Chemistry, Taizhou University, Taizhou 317000)

Abstract Pyridines are key backbones of drugs and natural products as well as the key intermediates of medicinal engineering. This paper summarizes transition-metal-catalyzed functionalization of pyridines via C—H activation such as alkylation, alkenylation and arylation *etc.* as well as their utilities in synthesis of drugs and natural products.

Keywords pyridines; functionalization; alkylation; alkenylation; arylation

吡啶是一类数量很大的重要的一种杂环化合物,是重要的化工原料.吡啶衍生物可以作为配体,来催化有机反应.吡啶是药物分子的重要骨架,如 Dimebolin 是治疗阿尔茨海默病的新药, Altinicline 用于治疗帕金森病(Scheme 1).吡啶也是具有重要生理活性分子的骨架(Scheme 2)^[1,2].

Scheme 1

吡啶能通过开环反应生成 Zincke aldehyde,是合成其它分子的重要中间体(Scheme 3)^[3,4].

吡啶环具有反应活性,在过渡金属钯、铑、钇、镍等催化下,在吡啶的2位、3位和4位上可以发生C—H键活化反应,生成烷基、烯基、芳基乃至羰基取代的吡啶.这对于合成药物分子,具有重要生理活性的分子,

Scheme 2

天然产物分子具有重要的意义.

* E-mail: qizhongzhou@yahoo.com; jhj@tzc.edu.cn

Received January 29, 2012; revised April 6, 2012; published online April 24, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21172166) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. Y4100783).

国家自然科学基金(No. 21172166)和浙江省自然科学基金(No. Y4100783)资助项目.

Scheme 3

2011 年日本的 Nakao^[5]综述了过渡金属催化的 C—H 键的官能化用于取代吡啶的合成, 这篇综述引用的参考文献较少, 未能全面反应该领域的发展. 本文较为全面地综述了自 1985 年以来该领域的发展状况, 介绍了过渡金属钼、铈、钌、镍等催化下在吡啶的 2 位、3 位和 4 位上发生的官能化反应及其在药物和天然产物合成中的应用.

1 吡啶 2 位上发生的官能化反应

1.1 吡啶 2 位上发生的烷基化反应

1985 年美国的 Laine 等^[6]报道了 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 和 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 脱去 CO 后能与吡啶生成金属络合物, 在该金属络合物中, 吡啶 2 位的碳与金属成键(Eq. 1). 这是最先报道的吡啶 2 位上的 C—H 键被过渡金属络合物活化的例子, 为吡啶的官能化反应提供了先例和理论基础.

1989 年美国爱荷华大学的 Jordan 等^[7]报道了钼催化的 2-甲基吡啶与丙烯的偶联反应(Eq. 2).

其反应机理是 **3** 加氢生成 **A**, **A** 与 2-甲基吡啶发生配体交换生成产物和 **B**, **B** 脱氢生成 **C**, **C** 与丙烯反应生成 **3**, 完成了催化循环(Scheme 4).

Scheme 4

1994 年 Jordan 等^[8]报道了手性钼催化的吡啶 2 位上的对映选择性烯烃的插入, 获得了 58% ee (Eq. 3). 该反应机理与 Scheme 4 相似.

2007 年美国加州大学伯克利分校的 Ellman 和 Bergman 等^[9]报道了 $[\text{RhCl}(\text{coe})_2]_2$ 催化的吡啶 2 位上的直链烷基化, 产率 50%~83% (Eq. 4).

2010 年 Ellman 和 Bergman 等^[10]报道了 $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ 催化的吡啶 2 位上的分子内的烷基化, 产率为 50%~96% (Eq. 5).

2009 年加拿大麦吉尔大学的李朝军等^[11]报道了 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 催化的吡啶与环辛烷的烷基化, 吡啶的两个邻位均可发生烷基化, 52%~71%总产率(Eq. 6).

2011 年日本理化学研究所的侯召民等^[12]报道了过渡金属钪催化的吡啶的支链烷基化, 产率 86%~99%; 过渡金属钇催化苯乙烯对吡啶的直链烷基化, 产率 90%~99% (Scheme 5).

Scheme 5

钪和钇催化的反应机理如 Scheme 6 所示^[12]. 配体 **A** 和吡啶作用脱去一分子烷烃生成 **B**, 烷基取代的烯烃对 **B** 插入生成 **C**, **C** 和吡啶发生配体交换生成产物 **6** 和 **B**, 完成了催化循环. 苯乙烯对 **B** 插入生成 **D**, **D** 和吡啶发生配体交换生成产物 **5** 和 **B**, 完成了催化循环.

Scheme 6

1.2 吡啶 2 位上发生的烯基化反应

2003 年日本京都大学的 Murakami 等^[13]报道了 $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ 催化的吡啶和炔基硅反应生成反式 2-烯基吡啶, 产率 0~90%, 反应具有区域选择性和立体选择性(Eq. 7).

该反应机理是: $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ 与炔基硅生成离子型的亚乙烯基钌 **A**, **A** 与吡啶配位生成 **B**, **B** 发生分子内的 2+2 环加成生成 **C**, **C** 在吡啶的作用下脱保护生成 **D**, **D** 质子化然后异构化生成反式的 2-烯基吡啶(Scheme 7)^[13].

Scheme 7

2007 年日本京都大学的 Nakao 和 Hiyama 等^[14]报道了 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 催化的氧化吡啶对炔烃的加成反应, 高度区域选择性和立体选择性地生成反式 2-烯基氧化吡啶, 54%~81%产率(Eq. 8).

该反应机理是: 零价镍与炔烃配位形成 **A**, **A** 与氧化吡啶的 2 位 C—H 键氧化加成生成吡啶氢化镍 **B**, 吡啶氢化镍 **B** 对炔烃顺式加成生成 **C**, **C** 发生还原消除生成反式 2-烯基氧化吡啶(Scheme 8).

Scheme 8

2008 年 Nakao 和 Hiyama 等^[15]报道了 Ni(cod)_2 和 LA 催化的吡啶对炔烃的加成反应, 高度区域选择性和立体选择性地生成反式 2-烯基吡啶, 30%~91% 产率 (Eq. 9).

该反应机理是: 零价镍与炔烃配位形成 **A**, **A** 与吡啶的 2 位 C—H 键氧化加成生成吡啶氢化镍 **B**, 吡啶氢化镍 **B** 对炔烃顺式加成生成 **C** 或 **D**, **C** 发生还原消除生成反式 2-烯基吡啶, **D** 发生还原消除生成另外的产物 (Scheme 9).

Scheme 9

2008 年韩国先进科学技术研究所的 Chang 等^[16]报道了 Pd(OAc)_2 催化的氧化吡啶与烯烃的偶联反应, 高度区域选择性和立体选择性地生成反式 2-烯基氧化吡啶, 53%~91% 产率 (Eq. 10).

该反应机理是: Pd(OAc)_2 与氧化吡啶 2 位 C—H 键发生氧化加成生成 **A** (氧化吡啶碳氢键的活化), **A** 对烯烃插入生成 **B**, **B** 发生还原消除得到产物和零价钯, Ag_2CO_3 将零价钯氧化成二价钯, 完成了催化循环 (Scheme 10).

Scheme 10

2009 年郑州大学的崔秀灵和吴养杰等^[17]报道了 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 催化的氧化喹啉与烯烃的偶联反应, 高度区域选择性和立体选择性地生成反式 2-烯基氧化喹啉, 27%~95% 产率 (Eq. 11). 该反应机理与 Scheme 10 所述的钯催化机理类似.

$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{CO}_2\text{Et}$:	86%
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{CO}_2n\text{-Bu}$:	85%
$\text{R}^1 = 4\text{-Me}, \text{R}^2 = \text{CO}_2\text{Et}$:	85%
$\text{R}^1 = 4\text{-Me}, \text{R}^2 = \text{CO}_2n\text{-Bu}$:	80%
$\text{R}^1 = 3\text{-Me}, \text{R}^2 = \text{CO}_2\text{Et}$:	82%
$\text{R}^1 = 3\text{-Me}, \text{R}^2 = \text{CO}_2n\text{-Bu}$:	90%
$\text{R}^1 = 6\text{-Me}, \text{R}^2 = \text{CO}_2\text{Et}$:	93%
$\text{R}^1 = 6\text{-Me}, \text{R}^2 = \text{CO}_2n\text{-Bu}$:	92%
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{CN}$:	65%
$\text{R}^1 = 8\text{-OH}, \text{R}^2 = \text{CO}_2\text{Et}$:	27%

2010 年加拿大蒙特利尔大学的 Charette 等^[2]报道了吡啉叶立德和烯基碘在 CuBr_2 催化下发生交叉偶联反应, 产率 30%~93% (Eq. 12).

该反应机理如 Scheme 11 所示: 两价铜被吡啉叶立德还原为一价铜, 一价铜与吡啉叶立德通过碳氢键活化配位生成 **A**, **A** 与烯基碘氧化加成生成 **B**, **B** 发生还原消除生成产物和一价铜, 完成的催化循环.

2011 年中国科学院大连化学物理研究所的李兴伟等^[18]报道了铑催化的吡啉的 2, 3 位上的并环反应 (Eq. 13).

反应机理如 Scheme 12 所示: 4-甲胺酰基吡啉与

Scheme 11

$\text{RhCp}^*(\text{OAc})_2$ 反应脱去一分子醋酸生成 **B**, **B** 分子内脱去一分子醋酸得到 **C**, **C** 与二苯基乙炔配位得到 **D**, **D** 发生二苯乙炔的分子内插入得到 **E**, **E** 和醋酸反应得到 **F**, **F** 分子内脱去一分子醋酸得到 **G**, **G** 与二苯基乙炔配位得到 **H**, **H** 发生二苯乙炔的分子内插入得到 **I**, **I** 发生还原消除脱去 $\text{Rh}(\text{I})$ 得到产物 **J**, $\text{Rh}(\text{I})$ 经 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 氧化得到 $\text{RhCp}^*(\text{OAc})_2$, 完成了催化循环.

1.3 吡啉 2 位上发生的芳基化反应

2000 年以色列耶路撒冷希伯来大学的 Sasson 等^[19]报道了卤代芳烃和吡啉在锌作用下在钯催化下可发生还原交叉偶联反应生成 2-苯基吡啉 (Eq. 14).

2005 年加拿大渥太华大学的 Fagnou 等^[20]报道了氧化吡啉和溴代芳烃在钯催化下可发生交叉偶联反应生成 2-芳基吡啉 (Eq. 15). 该反应机理和 Scheme 10 所述的机理类似.

2008 年 Charette 等^[21]报道了吡啉叶立德和芳基溴在 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 催化下发生交叉偶联反应, 产率 50%~80% (Eq. 16). 该反应机理和 Scheme 10 所述的类似.

Scheme 12

2008年Chang等^[16]报道了Pd(OAc)₂催化的氧化吡啶与芳烃的偶联反应,高度区域选择性选地生成2-芳基氧化吡啶,42%~79%产率(Eq. 17).该反应机理与Scheme 10所述的机理类似.

2010年,四川大学的游劲松^[22]报道了Pd(OAc)₂催化的氧化吡啶与杂环芳烃呋喃和噻吩的偶联反应,高度区域选择性选地生成2-芳基氧化吡啶,60%~78%产率(Eq. 18).

2011年李兴伟和东北师范大学张宏^[23]报道了Pd(OAc)₂催化的氧化吡啶与杂环芳烃N-取代吡咯和N-取代呋喃的偶联反应,偶联反应发生在氧化吡啶的2位和N-取代吡咯或N-取代呋喃的3位,45%~81%产率(Eq. 19).

2011年德国生物化学与化学研究所的Tzschucke等^[24]报道了氧化吡啶和溴代吡啶在Pd(OAc)₂催化下发生交叉偶联反应,产率14%~73%(Scheme 13).

Scheme 13

2012年Hartwig等^[25]提出了氧化吡啶2位芳基化的机理(Scheme 14): ArBr对(Pt-Bu₃)Pd(0)氧化加成生成D, D与B转金属化生成C和A, C发生还原消除生成产物和零价钯完成左边的催化循环。A与氧化吡啶反应生成B。

Scheme 14

2009年,日本大阪大学的Tobisu和Chatani等^[26]报道了在Ni(cod)₂催化下,吡啶和二苯基锌反应生成2-苯基吡啶,反应具有区域选择性。反应机理是二苯基锌对吡啶的C=N加成,然后脱去ZnH生成产物(Scheme 15)。

2009年日本佐上化学研究中心Yamakawa等^[27]报道了吡啶在NiCp₂催化下和芳基溴生成o,m,p-取代的芳基吡啶(Eq. 20)。

Scheme 15

2008年Bergman和Ellman等^[28]在报道了[RhCl(CO)₂]₂催化下溴代芳烃和吡啶可发生交叉偶联反应生成2-芳基吡啶,0~86%产率(Eq. 21)。

2008年美国休斯敦大学的Daugulis等^[29]报道了在CuI/Phenanthroline催化下氧化吡啶和碘代芳烃可发生交叉偶联反应生成2-芳基基氧化吡啶,41%~91%产率(Eq. 22)。

2010年四川大学的胡常伟和余孝其等^[30]报道了铁催化的芳基硼酸和吡啶的偶联反应,主要生成2-芳基吡啶,26%~42%产率(Eq. 23)。

2009 年清华大学的华瑞茂等^[31]报道了金催化的吡啶与溴代芳烃的交叉偶联反应, 生成 2, 3, 4 位芳基取代的吡啶, 产率较低, 没有明显的区域选择性(Eq. 24).

2010 年美国 Scripps 研究所的 Baran 等^[32]报道了 AgNO₃ 催化下苯硼酸与吡啶发生交叉偶联反应, 主要生成 2-芳基吡啶, 产率 21%~72% (Eq. 25).

2005 年美国哥伦比亚大学的 Sames 等^[33]报道了在钌催化剂作用下吡啶和碘苯反应生成 2-苯基吡啶, 70% 产率.

2007 年日本东京技术研究所的 Suzuki 等^[34]报道了在双钌催化剂作用下对位取代的吡啶脱氢自偶联生成 2,2'-联吡啶, 产率 20%~64% (Eq. 26).

反应机理如 Scheme 16 所示: 双钌催化剂与吡啶配位脱去一分子苯生成 **A**, **A** 与吡啶作用脱去一分子 H₂ 生成 **B** 和产物.

1.4 吡啶 2 位上发生的其它反应

1992 年美国阿莫科化学公司的 Moore 等^[35]报道了

Scheme 16

在钌催化剂作用下吡啶 2 位上的羰基化, 直链羰基化产物 35%, 支链羰基化产物 29% (Eq. 27).

2006 年西班牙的 Esteruelas 等^[36]报道了喹啉的 2 位能被 Os 和 Ru 活化, 形成金属配合物(Scheme 17).

Scheme 17

2006 年西班牙的 Poveda 和 Carmona 等^[37]报道了 Ir 活化 2 位取代的吡啶形成氮杂卡宾(Eq. 28).

2011 年李朝军等^[38]报道了在钯催化下和过氧化合物引发下含氮杂环化合物和简单醇发生脱氢交叉偶联反应(Eq. 29).

2 吡啶 3 位上发生的官能化反应

2002 年日本北海道大学的 Miyaura 等^[39]报道了吡啶在 $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ 催化下吡啶的间位硼基化和间位双硼基化(Eq. 30).

2010 年加拿大皇后大学的 Snieckus 等^[40]报道了 $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})]_2$ 催化下吡啶的间位硼基化(Eq. 31).

2007 年美国伊利诺伊大学香槟分校的 Hartwig 等^[41]

报道了 $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})]_2$ 催化下吡啶的间位卤化, 经历的中间体是吡啶间位硼基化产物(Scheme 18).

Scheme 18

2009 年意大利米兰大学的 Beccalli 等^[42]报道了 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 催化的分子内的间位芳基化(Eq. 32).

Z = CH, N: 58% ~ 69%

2010 年美国 Scripps 研究所的余金权等^[1]报道了 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 催化下尼古丁衍生物的间位芳基化, 62%~94%产率(Eq. 33).

2011 年余金权等^[43]报道了 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 催化的吡啶的间位芳基化, 具有很高的区域选择性, 产物主要是间位的, 邻位和对位芳基化较少; 产率 54%~90% (Eq. 34).

可能的反应机理如 Scheme 19 所示: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 夺取吡啶 3 位的氢脱去一分子 HOAc 生成 **A**, **A** 与 PhI 氧化加成生成 **B**, **B** 还原消除生成产物.

Scheme 19

2011 年余金权等^[44]报道了 Pd(OAc)₂ 催化的吡啶的间位烯基化, 具有很高的区域选择性, 产物主要是间位的, 邻位和对位芳基化较少(Eq. 35). 可能的反应机理和 Scheme 19 类似, 所不同的是本反应还原消除得到的 Pd(0) 被 Ag₂CO₃ 氧化成二价钯, 完成催化循环.

2011 年北京大学的施章杰等^[45]报道了 Ir₄(CO)₁₂ 催化下吡啶间位的官能化. 吡啶经 Ir 碳氢键活化的中间体对醛加成(Eq. 36).

反应机理如 Scheme 20 所示: Ir₄(CO)₁₂ 和 HSiEt₃ 形成硅铱中间体 A, A 使吡啶间位的 C—H 键活化, 生成 B, B 亲氧, 能对醛基加成生成 C, C 还原消除得到产物和铱氢化物 D, D 经 HSiEt₃ 氧化生成硅铱中间体 A, 完成了催化循环.

Scheme 20

1997 年英国利兹大学的 Grigg 等^[46]报道了对位乙酰化的吡啶在钌催化下发生间位的烷基化(Eq. 37).

3 吡啶 4 位上发生的官能化反应

2006 年英国杜伦大学的 Marder 等^[47]报道了 [Ir(cod)(OMe)]₂ 可使吡啶的对位和间位发生硼基化.

2007 年 Hartwig 等^[41]报道了 [Ir(cod)(OMe)]₂ 催化下吡啶的对位卤化, 经历的中间体是吡啶对位硼基化产物 (Scheme 21).

Scheme 21

2012 年 Hartwig 等^[48]报道了 $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})_2]$ 催化下吡啶的对位三氟甲基化, 经历的中间体是吡啶对位硼基化产物(Eq. 38).

2000 年密西根州立大学的 Smith III 等^[49]报道了 $\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_6\text{Me}_6)$ 催化的 2,6-二甲基吡啶的 4 位硼基化, 产率 41%.

1997 年 Grigg 等^[46]报道了间位乙酰化的吡啶在钌催化下发生对位的烷基化(Eq. 39).

2010 年 Nakao 和 Hiyama 等^[50]报道了 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 催化的吡啶对位烷基化, 主要生成直链烷基化产物, 只有吡啶和苯乙烯反应主要生成支链烷基化产物(Eq. 40).

反应机理如 Scheme 21 所示: 零价镍与吡啶配位形成 **A**, 零价镍对吡啶的 4 位碳氢键活化生成 **B**, **B** 与烯烃配位生成 **C**, **C** 对烯烃插入生成 **D**, **D** 发生还原消除生成产物.

Scheme 21

该文还报道了在镍催化下吡啶能与 4-辛炔反应生成对位烯基取代的吡啶, 产率 53%^[50].

2010 年台湾化学所的 Ong 等^[51]报道了在 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 催化的吡啶的对位烯基化, 主要生成对位烯基化产物, 个别底物少部分生成间位烯基化产物, 在反应过程中未观察到邻位烯基化的产物(Eq. 41). 反应机理与 Scheme 21 相似, 用炔烃替代烯烃即可.

2010 年余金权等^[1]报道了 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 催化下尼古丁衍生物的对位芳基化, 44%~60%产率(Eq. 42).

2011 年美国哥伦比亚大学的 Sames 等^[52]报道了在 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 催化下间硝基吡啶发生对位的芳基化, 产率 30%~81% (Eq. 43). 间位有 F, Cl, CN 取代的吡啶在对位都可发生芳基化.

2011 年美国伊利诺伊大学芝加哥分校的 Driver 等^[53]报道了 3-吡啶基取代的芳基叠氮化合物在钌催化下在吡啶的对位发生关环反应, 生成 γ -Carbolinium ion, 反应有很大的官能团兼容性, R^1 可以是吸电子基和供电子基, R^2 如果是 O 则不发生反应(Eq. 44).

4 吡啶的官能化在药物和天然产物全合成的应用

Complanadine A 能增强神经生长因子的 mRNA 表达和增强人体神经胶质细胞中神经生长因子的产量. 2010 年美国加州大学伯克利分校的 Sarpong 等^[54]报道了 complanadine A 的全合成. 关键步骤是 $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})_2]/\text{dt-Bu-dipy}$ 催化的吡啶的间位硼基化(Scheme 22). 关键中间体获得了 75% 产率.

Scheme 22

Dimebolin 是一种能够阻止线粒体传导孔的形成的胆碱酯酶抑制剂/NMDA 受体阻断剂, 是治疗阿尔茨海默

病的新药. 2011 年 Driver 等^[53]用他们开发的 Ru 催化的吡啶的对位分子内关环反应用于 Dimebolin 的合成, 关键中间体获得了 91% 产率(Scheme 23).

Scheme 23

Altinicline 用于治疗帕金森病. 最有效的从 (*L*)-nicotine 制备 Altinicline 的总产率是 17%. 2007 年 Hartwig 等^[41]用他们开发的 $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})_2]$ 催化下吡啶的间位卤化方法从 (*L*)-nicotine 制备 Altinicline 的总产率是 54% (Scheme 24). 关键中间体获得了 61% 产率.

Scheme 24

Preclamol 是抗精神病药. 2011 年余金权等^[43]用他们开发的 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 催化的吡啶的间位芳基化用来合成 ($\pm$)-Preclamol, 总产率 47% (Scheme 25). 关键中间体获得了 70% 产率.

Scheme 25

5 结论

总结了从 1985 年以来过渡金属催化的吡啶在 2 位、3 位、4 位上发生的烷基化、烯基化、芳基化和酰基化

等直接官能化反应. 过渡金属催化的吡啶的 C—H 键活化反应是构建 C—C 键和 C—B 键的有效手段, 能实现常规反应之不能, 特别是在药物分子和天然产物的合成中得到了有效的利用.

之前所报道的吡啶的 C—H 键的活化都是关于 C—C 键和 C—B 键的构筑, 关于 C—O 键、C—S 键、C—N 键等的构筑尚未见报道, 基于吡啶的 C—H 键的活化还有很多的工作可以研究.

References

- [1] Wasa, M.; Worrell, B. T.; Yu, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1275.
- [2] Mousseau, J. J.; Bull, J. A.; Charette, A. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1115.
- [3] Vanderwal, C. D. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 9555.
- [4] Martin, D. B. C.; Nguyen, L. Q.; Vanderwal, C. D. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 17.
- [5] Nakao, Y. *Synthesis* **2011**, 3209.
- [6] Eisenstadt, A.; Giandomenico, C. M.; Frederick, M. F.; Laine, R. M. *Organometallics* **1985**, *4*, 2033.
- [7] Jordan, R. F.; Taylor, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 778.
- [8] Rodewald, S.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4491.
- [9] Lewis, J. C.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5332.
- [10] Yotphan, S.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2978.
- [11] Deng, G.; Li, C. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1171.
- [12] Guan, B.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18086.
- [13] Murakami, M.; Hori, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4720.
- [14] Kanyiva, K. S.; Nakao, Y.; Hiyama, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8872.
- [15] Nakao, Y.; Kanyiva, K. S.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2448-2449.
- [16] Cho, S. H.; Hwang, S. J.; Chang, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9254.
- [17] Wu, J.; Cui, X.; Chen, L.; Jiang, G.; Wu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13888.
- [18] Song, G.; Gong, X.; Li, X. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7583.
- [19] Mukhopadhyay, S.; Rothenberg, G.; Gitis, D.; Baidossi, M.; Ponde, D. E.; Sasson, Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 1809.
- [20] Campeau, L.; Rousseaux, S.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18020.
- [21] Larivée, A.; Mousseau, J. J.; Charette, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 52.
- [22] Xi, P.; Yang, F.; Qin, S.; Zhao, D.; Lan, J.; Gao, G.; Hu, C.; You, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1822.
- [23] Gong, X.; Song, G.; Zhang, H.; Li, X. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1766.
- [24] Duric, S.; Tzschucke, C. C. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2310.
- [25] Tan, Y.; Barrios-Landeros, F.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3683.
- [26] Tobisu, M.; Hyodo, I.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12070.
- [27] Kobayashi, O.; Uraguchi, D.; Yamakawa, T. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2679.
- [28] Berman, A. M.; Lewis, J. C.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14926.
- [29] Do, H.; Khan, R. M. K.; Daugulis, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15185.
- [30] Wen, J.; Qin, S.; Ma, L.; Dong, L.; Zhang, J.; Liu, S.; Duan, Y.; Chen, S.; Hu, C.; Yu, X. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2694.
- [31] Li, M.; Hua, R. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1478.
- [32] Seiple, I. B.; Su, S.; Rodriguez, R. A.; Gianatassio, R.; Fujiwara, Y.; Sobel, A. L.; Baran, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13194.
- [33] Godula, K.; Sezen, B.; Sames, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3648.
- [34] Kawashima, T.; Takao, T.; Suzuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11006.
- [35] Moore, E. J.; Pretzer, W. R.; O'Connell, T. J.; Harris, J.; LaBounty, L.; Chou, L.; Grimmer, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5888.
- [36] Esteruelas, M. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oñate, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13044.
- [37] Alvarez, E.; Conejero, S.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Serrano, O.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13060.
- [38] Correia, C. A.; Yang, L.; Li, C. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4581.
- [39] Takagi, J.; Sato, K.; Hartwig, J. F.; Ishiyama, T.; Miyaura, N. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5649.
- [40] Hurst, T. E.; Macklin, T. K.; Becker, M.; Hartmann, E.; Kügel, W.; Salle, J. P.; Batsanov, A. S.; Marder, T. B.; Snieckus, V. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8155.
- [41] Murphy, J. M.; Liao, X.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15434.
- [42] Basolo, L.; Beccalli, E. M.; Borsini, E.; Broggini, G. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3486.
- [43] Ye, M.; Gao, G.; Edmunds, A. J. F.; Worthington, P. A.; Morris, J. A.; Yu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19090.
- [44] Ye, M.; Gao, G.; Yu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6964.
- [45] Li, B.; Shi, Z. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 488.
- [46] Grigg, R.; Savic, V. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5737.
- [47] Mkhali, I. A. I.; Coventry, D. N.; Albesa-Jove, D.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K.; Perutz, R. N.; Marder, T. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 489.
- [48] Litvinas, N. D.; Fier, P. S.; Hartwig, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 536.
- [49] Cho, J.; Iverson, C. N.; Smith, III, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12868.
- [50] Nakao, Y.; Yamada, Y.; Kashiwara, N.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13666.
- [51] Tsai, C.; Shih, W.; Fang, C.; Li, C.; Ong, T.; Yap, G. P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11887.
- [52] Guo, P.; Joo, J.; Rakshit, S.; Sames, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16338.
- [53] Dong, H.; Latka, R. T.; Driver, T. G. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2726.
- [54] Fisher, D. F.; Sarpong, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5926.

(Li, L.)