叔丁醇钾促进的形成碳—碳及碳—杂键的偶联反应的研究进展

王良贵^a 严国兵^{*,a} 张鑫燕^b^a 丽水学院化学系 丽水 323000)^b 丽水职业技术学院 丽水 323000)

摘要 叔丁醇钾由于其碱性强而亲核性相对较弱在有机合成中得到广泛应用. 综述了近年来叔丁醇钾促进的交叉偶联反应的研究进展, 主要包括碳—碳、碳—氮及碳—氧键的形成及其反应机理的探讨.

关键词 叔丁醇钾; 偶联反应; 反应机理; 进展

Recent Progress in the Research of the *t*-BuOK-Mediated Coupling Reactions to Form Carbon-Carbon and Carbon-Heteroatom BondsWang, Lianggui^a Yan, Guobing^{*,a} Zhang, Xinyan^b^a Department of Chemistry, Lishui University, Lishui 323000)^b Lishui Vocational & Technical College, Lishui 323000)

Abstract Potassium *tert*-butoxide has wide application as a strong base and weak nucleophilic in organic chemistry. In this paper, the newest development of the *t*-BuOK-mediated coupling reactions is reviewed. The main focuses are the formation of carbon-carbon, carbon-nitrogen and carbon-oxygen bonds. The formation mechanisms of these bonds are discussed in details.

Keywords potassium-*tert*-butoxide; coupling reaction; reaction mechanism; progress

交叉偶联反应自 20 世纪初被发现以来, 经过近一个世纪的发展已经成为现代有机合成中高效、高选择性地构建碳—碳及碳—杂键等化学键的重要工具^[1]. 传统的交叉偶联反应大多在碱性介质中、以过渡金属化合物为催化剂实现反应, 这会带来最终产物经济成本的增加和过渡金属可能残留等问题, 使其在实际工业化生产中尤其在医药领域的应用受到限制. 因此, 发展低成本、无过渡金属参与的偶联反应以高效、高选择性地构建碳—碳及碳—杂等化学键具有重要的理论和实际价值.

叔丁醇钾由于其强碱性、弱亲核性在交叉偶联反应中作为碱得到广泛应用. 自 2001 年 Beller 等^[2]研究者发现, 没有过渡金属参与, 叔丁醇钾就可活化苯环上碳氢键、促使氯苯转变成氯苯炔再与胺反应构建碳—氮键, 由于这种方法原子经济性、成本低、无重金属残留, 之后国内外有机化学家们对这种无过渡金属催化剂参与

的、叔丁醇钾促进的交叉偶联反应进行了广泛而深入的研究, 已在它促使的碳—碳键、碳—氮键和碳—氧键的构建及其形成机制的研究上取得骄人成绩, 尤其在它促使的分子内及分子间芳烃碳—氢键的芳基化反应研究方面取得了突破性的进展^[3]. 本文将主要介绍无过渡金属催化剂参与的叔丁醇钾促进的交叉偶联反应研究进展.

1 碳—碳键的形成

交叉偶联反应已成为合成碳—碳键重要手段之一. 传统的交叉偶联反应都需过渡金属如钯和镍、以及有机金属试剂如硼试剂^[4]、硅试剂^[5]、锡试剂^[6]、锌试剂^[7]等, 使得反应成本高, 也有悖于现代化学所要求的原子经济性与绿色环保性. 然而, 近年来有机化学家们在探索芳基碳—氢键活化与芳基卤化物的交叉偶联反应过程中获得了令人惊奇的发现: 在无过渡金属的存在下,

* E-mail: gbyan@lsu.edu

Received October 26, 2011; revised April 16, 2012; published online May 18, 2012.

Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. Y4110324).

浙江省自然科学基金(No. Y4110324)资助项目.

直接利用叔丁醇钾也能促进芳烃碳—氢键的芳基化反应.

1.1 分子内碳—碳键的形成

2008 年, Daugulis 等^[8]在研究铜催化杂环芳烃及多氟芳烃的碳—氢键芳基化反应过程中, 在无过渡金属催化剂存在下, 仅以叔丁醇钾为碱意外地得到了少量的芳基化产物. 在确定反应体系中没有其它杂质(残留的过渡金属)干扰后, 他们开展了分子内叔丁醇钾促进的芳烃碳—氢键的芳基化反应. 以 3-(2-卤苄氧)-苯酚为底物, 得到了以邻位为主的邻位及对位的偶联产物. 芳环上的取代基的位置及电子效应对该反应的区域选择性及产率有非常重要的影响. 当以化合物 **1** 为底物时, 得到的却是溴原子被叔丁醇氧负离子亲核取代的混合物. 由此, 他们认为在反应过程中可能形成了苯炔中间体, 再被亲核性的叔丁醇氧负离子捕获.

接下来, 通过一系列氘代试验, 他们提出该反应可能机理(Scheme 1). 首先化合物 **4** 在叔丁醇钾强碱的作用下, 失去一分子溴化氢生成了苯炔中间体 **5**, 再通过邻位或对位的芳基化, 形成环化的中间体 **6**, 最后再质子化及芳构化得到目标产物 **7**.

2011 年, Charette 等^[9]报道了在微波条件下, 利用叔丁醇钾及邻菲罗啉共同促进芳基醚、芳胺、芳酰胺等分子内芳烃碳—氢键的芳基化反应. 在拓展底物的过程中, 他们发现大部分底物的分子内环化反应不加邻菲罗

Scheme 1

啉配体也可得到较好的收率; 芳环上的取代基位置及侧链上杂原子的电子效应对该反应的区域选择性有非常重要的影响(Eq. 3).

尽管该反应的机理还不是很清楚, 但在该反应体系中加入自由基捕获剂, 如 TEMPO 等, 反应立即停止. 另外, 当以化合物 **8** 为底物时, 只得到 67% 环化产物 **9**, 并没得到如上面 Daugulis 等反应体系中化合物 **1** 亲核取代反应的混合物产物.

于是, 他们提出该反应可能是自由基反应历程(Scheme 2). 首先, 底物 **10** 在叔丁醇钾作用下产生自由基 **11**, 按照动力学支持的 5-*exo-trig* 方式自由基 **11** 环化形成自由基 **12**, 再发生协同的环扩张, 产生热力学稳定的自由基 **13**, 最后芳构化得到主要产物 **14**. 另外, 自由基 **12** 经过 3-*exo* 环化形成稠环自由基 **15**, 再经过连续的新戊基重排作用产生自由基 **16**, 它再芳构化得到次要产物 **17**. 自由基 **12** 还可能通过 β -切断得到联苯类化合物 **18**. 如果自由基 **11** 按照动力学不支持的 6-*endo-exo-trig* 环化可以产生自由基 **16**, 再芳构化得到次要产物 **17**.

Scheme 2

2011 年, Shi 等^[10]报道了利用叔丁醇钾及邻菲罗啉衍生物共同促进分子内环化反应, 高效地构建了不同类型的稠杂环化合物. 该反应的最大优点是两个苯环之间侧链上可耐受多种原子或基团, 如碳、氧、硫、氮及酯基等.

他们也提出该反应可能的机理(Scheme 3). 首先, 叔丁醇钾及邻菲罗啉衍生物配位形成络合物 **L**, **L** 被认为是自由基的前体物质, 它与底物 **19** 通过单电子转移, 产生自由基阴离子 **20**, 去卤化之后产生芳基自由基 **21**, 再按照自由基环化的两种方式 5-*exo* 及 6-*endo* 发生分子内自由基环化, 分别生成 **22** 和 **23** 自由基. 一般情况下, 在自由基环化过程中动力学支持的 5-*exo* 环化产物优先生成, 但热力学更加稳定的自由基 **23** 可通过自由基 **22** 重排转化而来. 自由基 **23** 在叔丁醇钾作用下去质子化得到阴离子 **24**, 再与底物发生自由基链转移得到目标产物, 同时产生自由基阴离子 **20**.

2011 年, Rueping 等^[11]报道了利用叔丁醇钾及邻菲罗啉共同促进分子内的 Mizoroki-Heck 反应, 合成了 3-取代苯并咪唑衍生物. 他们认为该反应也经历了自由基反应机理(Scheme 4). 首先, 底物芳基碘化物 **25** 在叔丁

Scheme 3

醇钾作用下产生自由基阴离子 **26**, 去卤化作用后产生芳基自由基 **27**, 再发生分子内自由基的环化得自由基 **28**, 自由基 **28** 在叔丁醇氧负离子或叔丁醇氧自由基作用下分别生成自由基阴离子 **29** 或阳离子 **30**, 阳离子 **30** 在碱作用下失去质子得到化合物 **31**, 最后芳构化得目标产物 **32**. 自由基阴离子 **29** 也可与芳基碘化物 **25** 作用得到 **31**, 同时产生自由基阴离子 **26**.

1.2 分子间碳—碳键的形成

2008 年, Itami 等^[12]首次报道了在微波条件下, 叔丁醇钾促进的缺电子含氮杂环芳烃与芳基卤化物分子间的偶联反应. 一系列的芳基及烯基碘化物都能与吡嗪反应, 得到较高的收率. 在该反应条件下, 其它芳基卤化物如溴苯能提供中等的收率, 氯苯和氟苯的活性很低.

Scheme 4

其它含氮的杂环芳烃, 如吡啶、哒嗪、嘧啶、喹啉等与碘苯反应也能获得较好的收率, 但区域选择性较差. 在该反应体系中加入自由基捕获剂如 TEMPO 等, 反应立即停止. 因此, 他们认为该反应可能是芳基自由基的均裂取代反应或亲核取代反应(Eq. 7).

2010 年, 国内外几个科研小组先后报道了叔丁醇钾与含氮的双齿配体促进卤代芳烃与非活化芳烃的交叉偶联反应, 高效地构建联苯类化合物. Lei 等^[13]报道了叔丁醇钾与 *N,N*-二甲基乙二胺共同促进卤代芳烃和苯分子间交叉偶联反应. 在筛选配体过程中, 他们发现配体分子中含有 NH 或 OH 基团有利于该偶联反应. 另外, 他们筛选了一些常见的无机碱及有机碱, 以叔丁醇钾为碱时反应的效率最高, 而以结构相似的叔丁醇锂及叔丁醇钠为碱, 却得不到偶联产物. 在该反应体系中加入当量的 18-冠醚-6 去捕获钾离子, 反应的转化率明显降低, 产率只有 15%, 这表明钾离子在该偶联反应中起着非常重要的作用. 对于反应的机理, 他们认为该反应可能经历了芳烃自由基阴离子中间体的过程.

与此同时, Hayashi 等^[14]也报道了相类似的偶联反应. 他们利用叔丁醇钠与邻菲罗啉的衍生物共同促进非活化苯的碳—氢键芳基化反应. 其实在筛选该反应的条件时, 以叔丁醇钾或叔丁醇钠为碱, 都能获得 99% 的转化率及 70% 左右的收率, 只是叔丁醇钠相对较为便宜而已.

通过一系列的对比试验的结果, 他们提出了该反应

可能的机理(Scheme 5). 他们认为叔丁醇盐是很好的单电子给予体, 且 4,7-二苯-1,10-邻菲罗啉具有高度共轭的结构, 有最低未占分子轨道, 易接收单电子转移, 再将该单电子转移到卤代芳烃, 使其形成自由基阴离子中间体 **33**, 随后碘负离子的离去形成芳烃自由基 **34**, 此自由基与苯加成而形成较稳定自由基 **35**, 再被自由基阳离子 **36** 氧化成阳离子 **37**, 最后被叔丁醇负离子夺取一个质子而产生目标产物 **38**.

Scheme 5

Shi 等^[15]报道了叔丁醇钾与邻菲罗啉共同促进的非活化芳烃与卤代苯的偶联反应应用以高效地构建联芳基化合物, 并在研究中发现可将此偶联反应应用到分子内的体系. 该反应的底物适用范围非常广, 一系列碘代芳烃及溴代芳烃都能获得较好的收率, 且能耐受各式各样的供电子及吸电子基团. 另外, 非活化芳烃也不再局限

于苯, 其它带有供电子或吸电子基团的芳烃, 甚至 *N*-甲基吡咯等杂环芳烃均能适用于该偶联反应(Eq. 10).

在前面介绍的无过渡金属催化的非活化芳烃碳-氢键的芳基化反应中, 有两种类型的配体在反应中起着非常重要的作用, 如 *N,N*-二甲基乙二胺及邻菲罗啉或其衍生物. 这些配体有二齿的螯合中心, 能够与钾离子配位形成五元环的络合物, 该络合物被认为是单电子转移的前体物质. 2011 年, Jiang 等^[16]发展了一种新型的配体, 喹啉-1-氨基-2-甲酸, 它能够与钾离子配位形成刚性的六元环络合物. 他们利用喹啉-1-氨基-2-甲酸与叔丁醇钾共同促进非活化芳烃与卤代芳烃交叉偶联反应. 该反应有较好官能团耐受性, 且适用于含硫、氮杂环的芳基碘化物及溴化物. 动力学同位素效应试验表明该反应的决速步在单电子转移过程(Eq. 11).

最近, Yong 等^[17]报道了在叔丁醇钾的存在下, 利用一种稳定的两性离子自由基催化非活化芳烃碳-氢键的芳基化反应. 该反应底物的适用范围非常广, 芳基碘化物、溴化物及氯化物都能获得较好的收率.

他们提出了该反应可能的机理(Scheme 6). 首先, 两性离子自由基(Rad-A)在叔丁醇钾的作用下去质子化形成活性的阴离子自由基络合物 **39**, 再与芳基碘化物反应, 得到芳烃自由基 **34** 及络合物 **40**; 然后, 芳烃自由基 **34** 与苯加成形成较稳定自由基 **35**, 该自由基促使络合物 **40** 的碳-碘键发生均裂得到偶联产物 **38**, 同时释放出碘化氢及阴离子自由基络合物 **39**, 从而完成催化

循环. 活性的阴离子自由基络合物 **39** 被认为是催化循环中最关键的中间体. 他们还试图利用结构相似的、中性的自由基催化该反应, 结果只得到收率为 15% 的目标产物. 原因在于这种高度稳定的、中性的自由基很难被叔丁醇钾活化.

卤代芳烃在叔丁醇钾及含氮的双齿配体的作用下很容易产生芳基自由基, 再对非活化芳烃的加成, 从而构建联芳基化合物. 如果芳基自由基对非活化烯烃及炔烃不饱和键的加成, 再消除一个氢自由基, 可得到类似于 Mizoroki-Heck 及 Sonogashira 偶联反应的产物.

2011 年, Shirakawa 等^[18]首次报道了无过渡金属催化的, 直接利用叔丁醇钾促进的 Mizoroki-Heck 反应. 在筛选条件的过程中, 他们发现加入适量的乙醇可以提高反应的收率, 但具体原因还不是很清楚. 该反应的官能团耐受性好, 底物范围广, 芳基碘化物及溴化物, 甚至氯化物都能获得很高的收率. 然而, 烷基取代的烯烃、丙烯酸衍生物或乙烯酯类化合物均不适合该反应.

他们提出了该反应可能的机理(Scheme 7). 首先, 芳基碘化物在叔丁醇钾的作用下, 得到形成自由基阴离子中间体 **33**, 随后碘负离子的离去, 形成芳烃自由基

34, 此自由基与苯乙烯加成而形成自由基 **41**, 再按照三条途径完成催化循环. Path a, 自由基 **41** 在碱的作用下失去一个质子, 得到自由基阴离子中间体 **42**, 再与芳基碘化物作用或被叔丁基自由基氧化得到目标偶联产物 **44**; Path b, 自由基 **41** 被叔丁基自由基夺取一个氢自由基得到目标偶联产物; Path c, 自由基 **41** 被叔丁基自由基氧化产生碳正离子 **43**, 然后在碱的作用下失去一个质子得到目标偶联产物.

Scheme 7

与此同时, Shi 等^[19]报道了叔丁醇钾与邻菲啉的衍生物促进卤代芳烃与烯烃的 Mizoroki-Heck 反应构建三取代的烯烃. 他们还将此偶联反应应用到分子内的体系, 非常高效地合成了 3-取代苯并呋喃. 他们也提出了类似于 Shirakawa 等推测的反应机理.

2011 年, Daugulis 等^[20]报道了无过渡金属存在下, 利用四甲基哌啶锂或叔丁醇钾强碱促进氯代芳烃与端炔的 Sonogashira 交叉偶联反应. 尽管需要 7 equiv. 的叔丁醇钾, 但该反应的官能团耐受性好, 底物的适用范围也很广, 且芳香族及脂肪族的端炔都能获得很高的收

率. 考察了一系列的氘代试验结果以及该反应的区域选择性, 他们认为该反应是经历了苯炔的中间体过程.

2 碳—杂键的形成

芳基醚、芳基胺及芳基硫醚等片段分子广泛存在于天然产物、药物中间体、农药等化合物中. 在有机合成方法学的研究中, 碳—氮、碳—氧及碳—硫键的形成是一个非常重要的研究领域. 过渡金属催化碳—杂键形成的反应是该领域的一个重要的研究方向. 迄今为止, 绝大多数的碳—氮、碳—氧及碳—硫键的形成反应都使用了过渡金属催化剂, 如钯、铜及镍等. 尽管这些交叉偶联反应有较高的效率, 但这些反应通常需要较高的温度、强碱的参与, 以及昂贵的催化剂及配体等, 严重地制约了它在很多领域的工业化应用. 随着绿色化学的发展, 人们越来越多的关注在无过渡金属催化剂条件下的偶联反应.

2.1 碳—氮键的形成

2001 年, Beller 等^[2]发展了无过渡金属催化剂的条件下, 直接利用叔丁醇钾强碱促进氯代芳烃与胺的偶联反应. 苯胺、脂肪族伯胺与仲胺等含氮化合物都能获得较高的收率, 即使位阻较大胺如叔丁胺的目标收率也好, 得到间位为主的偶联产物, 多环芳胺如 1-萘胺的收率较低. 以 2-或 3-氯苯乙烯作底物时, R⁴ 如是脂肪烃, 则还需先用 *n*-BuLi 为碱, 氢化胺化烯烃, 再以叔丁醇钾促进脱氢氯酸完成分子内环化, 才可方便地合成 *N*-取代吡啶衍生物.

Scheme 8

从反应的区域选择性来看, 他们认为该反应也是经历了苯炔的中间体过程 (Scheme 9). 如 2-氯苯甲醚的胺化反应: 首先, 2-氯苯甲醚 **45** 在叔丁醇钾强碱的作用下

去质子, 形成中间体 **46**, 紧接着失去一分子氯化钾, 得到苯炔的中间体 **47**, 再与胺作用得到 3-位胺化的产物 **48**. 因此, 邻位、对位苯胺难合成, 间位的易合成.

Scheme 9

2003 年, Tu 等^[21]报道了微波条件下叔丁醇钾促进的富电子卤代芳烃的胺化偶联反应. 芳香胺、脂肪族的仲胺等, 即使体积大如二异丙胺与二苯胺、碱性弱如吗啡啉、吡啶等也有较高产率及较快反应速率. 文章并没考察芳香胺苯环上取代基效应对偶联反应的影响. 之后, 2008 年 Shen 等^[22]报道了叔丁醇钾促进的溴代芳烃和脂环族仲胺、带六元环的伯胺间的交叉偶联反应, 得到了以间位为主的异构体混合物. R^4 是供电子基或 R^5 为苯环均有利于反应. 从反应的区域选择性来看, 该反应可能也经历了苯炔的中间体过程.

2008 年, Yus 等^[23]也报道了无过渡金属催化剂存在下, 直接用叔丁醇钾促进邻氨基苄醇与醛或酮间的 Werwein-Ponndorf-Verley 反应, 高区域选择性地合成多取代喹啉的衍生物. 这是一种非常高效的、绿色的合成多取代喹啉的方法.

2010 年, Ramón 等^[24]报道了无过渡金属催化剂存在下, 利用强碱氢氧化钾促进芳基卤化物的偶联反应, 合成了各种芳基醚、芳基胺、芳基硫醚及苯并杂环化合物. 他们在筛选反应条件时发现叔丁醇钾也能促进此类偶联反应的进行, 且收率良好、与氢氧化钾的相当.

2010 年和 2011 年, Bolm 等^[25,26]分别发展了利用“超碱介质”, 即“KOH/DMSO”促进的芳基卤化物分子内及与含氮、氧、硫的分子间碳—杂键的偶联反应, 在控制好合适温度条件下可得到较高收率的偶联产物. 相对于叔丁醇钾, 氢氧化钾具有简单易得、成本低廉优点, 可能由于氢氧化钾就可顺利促进碳—杂(氮、氧、硫)键的偶联反应, 故有关叔丁醇钾促进构建碳—硫键的交叉偶联反应未见报道.

2.2 碳—氧键的形成

最近, 二芳基碘盐在有机合成中受到有机化学家们的广泛关注. 该化合物通常作为亲电性的芳基化试剂, 广泛应用于过渡金属催化及无过渡金属催化的有机化学反应, 以避免使用昂贵的、有毒的有机金属试剂. 2011 年, Olofsson 等^[27]报道了无过渡金属催化剂存在下, 利用叔丁醇钾促进二芳基碘盐与苯酚的偶联反应合成二芳基醚类化合物. 该反应的官能团耐受性好, 条件温和, 操作简单, 反应速度快, 产率高. 这是一种高效的、高区域选择性的合成二芳基醚类化合物的方法.

与此同时, 他们还把该方法应用于合成芳香酯^[28]. 叔丁醇钾促进二芳基碘盐与芳香羧酸的偶联反应合成芳香酯化合物. 他们发现, 当使用不对称二芳基碘化时, 缺电子的芳环比富电子的芳环更易转移到偶联产物. 尤其引人注意的是, 空间位阻大的芳环比位阻小的芳环更易转移到偶联产物, 这种化学选择性与之前文献^[29]报道的过渡金属催化二芳基碘盐的芳基化反应的化学选择性刚好相反. 因此, 利用该偶联反应可以高效的、高区域选择性的合成大位阻的芳香酸酯化合物.

3 总结与展望

综上所述, 在无过渡金属催化剂的存在下, 叔丁醇钾能促进芳基卤化物与芳烃、烯烃、端炔上活化的 C—H 键以及杂原子(N, O)进行交叉偶联反应, 高效、高选择性地构建分子间或分子内的碳—碳、碳—氮与碳—

氧键。尽管目前人们对这类反应机理还不是很清楚，但从反应的区域选择性以及相关的验证试验看，大部分反应呈现自由基反应机理，仅有少数为苯炔历程。另外还发现有机小分子配体如*N,N*-二甲基乙二胺，邻菲罗啉及其衍生物等在该类反应中也起着非常重要的作用。

尽管叔丁醇钾促进的碳—氢键活化的研究已经取得了非常重大的进展，但大多数研究主要集中在分子间或分子内的碳—碳键的构建及其机理上，对碳—杂键的交叉偶联反应研究相对较少，尤其在“超碱介质”(KOH/DMSO)出现后，并且所研究的反应大多仅局限于某些特定体系，距普遍意义上的碳—氢键活化尚有很远里程，这也为有机合成化学家留下了巨大的发展空间开展新反应研究。可以预料，随着原子经济性与绿色化学深入人心，这种具有重要的战略意义和挑战性的碳—氢键活化反应会在不久的将来得到大力发展并不断完善。

References

- [1] Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [2] Beller, M.; Breindl, C.; Riermeier, T. H.; Tillack, A. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1403.
- [3] (a) Studer, A.; Curran, D. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 5018.
(b) Yanagisawa, S.; Itami, K. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 827.
- [4] So, C. M.; Yeung, C. C.; Lau, C. P.; Kwong, F. Y. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7803.
- [5] Littke, A. F.; Schwarz, L.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6343.
- [6] Zhang, L.; Qing, J.; Yang, P.; Wu, J. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4971.
- [7] Liu, J.; Deng, Y.; Wang, H.; Zhang, H.; Yu, G.; Wu, B.; Zhang, H.; Li, Q.; Yang, Z.; Lei, A. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2661.
- [8] Bajracharya, G. B.; Daugulis, O. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4625.
- [9] Roman, D. S.; Takahashi, Y.; Charette, A. B. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3242.
- [10] Sun, C. L.; Gu, Y. F.; Huang, W. P.; Shi, Z. J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9813.
- [11] Rueping, M.; Leindecker, M.; Das, A.; Poisson, T.; Bui, L. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10629.
- [12] Yanagisawa, S.; Ueda, K.; Taniguchi, T.; Itami, K. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4673.
- [13] Liu, W.; Cao, H.; Zhang, H.; Zhang, H.; Chung, K. H.; He, C.; Wang, H. B.; Kwong, F. Y.; Lei, A. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16737.
- [14] Shirakawa, E.; Itoh, K.; Higashino, T.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15537.
- [15] Sun, C. L.; Li, H.; Yu, D. G.; Yu, M.; Zhou, X.; Lu, X. Y.; Huang, K.; Zheng, S. F.; Li, B. J.; Shi, Z. J. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 1044.
- [16] Qiu, Y.; Liu, Y.; Yang, K.; Hong, W.; Li, Z.; Wang, Z.; Yao, Z.; Jiang, S. *Org. Lett.* **2011**, *15*, 3556.
- [17] Yong, G. P.; She, W. L.; Zhang, Y.; M.; Li, Y. Z. *Chem. Commun.* **2011**, *47*.
- [18] Shirakawa, E.; Zhang, X. J.; Hayashi, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 4671.
- [19] Sun, C. L.; Gu, Y. F.; Wang, B.; Shi, Z. J. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10844.
- [20] Truong, T.; Daugulis, O. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4172.
- [21] Shi, L.; Wang, M.; Fan, C. A.; Zhang, F. M.; Tu, Y. Q. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3515.
- [22] Xue, F.; Shen, Q.; Sun, H. M. *Chemistry* **2008**, *12*, 962 (in Chinese).
(薛飞, 沈琪, 孙宏枚, 化学通报, **2008**, *12*, 962.)
- [23] Martínez, R.; Ramón, D. J.; Yus, M. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9778.
- [24] Cano, R.; Ramón, D. J.; Yus, M. *J. Org. Chem.* **2010**, *76*, 654.
- [25] Beyer, A.; Reucher, C. M. M.; Bolm, C. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2876.
- [26] Yuan, Y.; Thomé, I.; Kim, S. H.; Chen, D.; Beyer, A.; Bonnamour, J.; Zuidema, E.; Chang, S.; Bolm, C. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2892.
- [27] Jalalian, N.; Ishikawa, E. E.; Silva Jr, L. F.; Olofsson, B. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1552.
- [28] Petersen, T. B.; Khan, R.; Olofsson, B. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3462.
- [29] (a) Merritt, E. A.; Olofsson, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9052.
(b) Duong, H. A.; Gilligan, R. E.; Cooke, M. L.; Phipps, R. J.; Gaunt, M. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 463.
(c) Wagner, A. M.; Sanford, M. S. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 288.
(d) Allen, A. E.; Millan, M. D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4260.
(e) Xiao, B.; Fu, Y.; Xu, J.; Gong, T. J.; Dai, J. J.; Yi, J.; Liu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 468.

(Zhao, X.)