过渡金属催化的双齿导向基辅助的惰性 C(sp³)—H 键芳基化

张 博 管晗曦 刘 斌 史炳锋*

(浙江大学化学系 杭州 310007)

摘要 近年来, 过渡金属催化的惰性碳氢键官能团化受到广泛关注, 然而, C(sp³)—H 键由于低极性、高解离能和低选择性, 其选择性活化尤为困难. 综述了过渡金属催化的双齿导向基辅助的 C(sp³)—H 键芳基化的最新研究进展, 主要探讨了不同过渡金属催化下芳基化反应的底物范围、反应机理和合成应用.

关键词 过渡金属; 双齿导向基; C(sp³)—H 键活化; 芳基化

Transition-Metal-Catalyzed Arylation of Unactivated C(sp³)—H Bonds Assisted by Bidentate Directing Groups

Zhang, Bo Guan, Hanxi Liu, Bin Shi, Bingfeng*

(Department of Chemistry, Zhejiang university, Hangzhou 310007)

Abstract Recently, transition-metal-catalyzed C—H functionalization has attracted tremendous interest as a valuable tool for carbon-carbon and carbon-heteroatom bond formation. However, due to the inertness of C(sp³)—H bonds and the difficulty to achieving high selectivity among the many chemically similar entities in a given molecule, the selective activation of C(sp³)—H bonds remains a great challenge. The recent progress in transition-metal-catalyzed arylation of unactivated C(sp³)—H bonds assisted by bidentate directing groups is reviewed, including the scope of reactions, mechanism and synthetic applications.

Keywords transition-metal; bidentate directing group; C(sp³)—H activation; arylation

有机合成是创造新物质的科学, 为人类的健康与生活提供必要的物质基础. 传统的有机合成方法, 通常需要预官能团化制备重要的合成中间体, 在经过一步或者多步官能团转化, 得到所需要的高度官能团化的产物, 此类方法的局限在于通常需要多步转化, 反应中间产生大量副产品, 效率低下(Scheme 1, 路线 I). 碳氢键是有机化合物中最为广泛存在的基团, 因此, 通过惰性碳氢键的选择性活化和官能团化, 制备功能分子是最具原子经济性和步骤经济性的理性合成方法之一. 与传统反应相比, 直接以碳氢键作为合成子, 无需进行预官能团化, 从而极大地减少了反应步骤, 提高了合成效率, 因此, 过渡金属催化的 C—H 键官能团化已经成为近年来的研究热点之一(Scheme 1, 路线 II)^[1-3].

然而, 由于碳氢键的键能很高, 而且由于碳原子和氢原子的电负性相近, 很难极化, 另外, 在同一个分子

Scheme 1

* E-mail: bshsi@zju.edu.cn

Received May 7, 2014; revised May 30, 2014; published online June 11, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. J1210042) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 2014QNA3008).

国家自然科学基金(No. J1210042)和中央高效基本科研业务费(No. 2014QNA3008)资助项目.

中,往往具有多个化学环境极为相似的碳氢键,因此,惰性碳氢键的选择性活化和化学转化极为困难.近年来,通过引入合适的导向基团,实现相邻位置的惰性碳氢键的直接活化,成为研究的热点,也得到了极为迅速的发展,尤其是惰性 $C(sp^2)-H$ 键的活化,更是得到极大的关注^[1].然而,与 $C(sp^2)-H$ 键相比, $C(sp^3)-H$ 键更为惰性,而且缺乏与过渡金属配位的 π -体系,从而极难活化^[2];另外,其活化后产生的碳-过渡金属中间体也很容易发生 β -氢消除等副反应,因此,后续转化也极具挑战性.近年来,双齿导向基策略^[3]广泛应用于 $C(sp^3)-H$ 键的官能团化,取得了可喜的成果.本文将系统的介绍

近年来所发展的双齿导向基团(Scheme 2),以及在此类导向基团辅助下,过渡金属催化的 $C(sp^3)-H$ 键芳基化的反应、机理以及合成应用.

1 钯催化 $C(sp^3)-H$ 键芳基化反应

钯催化的碳氢键芳基化反应是研究最为广泛的碳氢键转化,然而, $C(sp^3)-H$ 键直接芳基化非常困难,以往的研究主要集中于叔碳上甲基的活化,以避免形成的碳氢键活化中间体发生 β -氢消除.2005年,Daugulis 课题组^[4]首次报道了钯催化 8-氨基喹啉(AQ)和吡啶甲酰基(PA)双齿导向基团的 $C(sp^3)-H$ 键芳基化反应,同

Scheme 2

Scheme 3

时提出了反应可能存在的双五元环靶中间体 **1** (Scheme 3a). 他们认为, 双齿导向基有利于碳氢键活化以及促进氧化加成形成 Pd(IV) 中间体^[5]. 同时, 该课题组还对 8-氨基喹啉导向的环己基甲酰胺进行 β -C—H 键芳基化, 发现该反应活性较高, 以顺式双芳基取代产物为主 (Scheme 3b). 该研究为后续以环状烷烃为底物的 β -芳基化反应^[29,30,14-16]及合成应用^[27,28]奠定了前期基础. 该反应也存在一定的局限性, 例如反应温度较高, 且采用无溶剂体系, 需要过量的芳基碘试剂, 一定程度上阻碍了其合成应用.

2006 年, Corey 等^[6]报道了在 8-氨基喹啉导向下, 邻苯二甲酰基保护的 α -氨基酸能够实现 β 位亚甲基 C(sp³)—H 键芳基化 (Scheme 4a) 和乙酰氧化反应, 反应具有良好的立体选择性. 在同样反应条件下, 丙氨酸的甲基 C(sp³)—H 键则会发生双芳基化反应 (Scheme 4b). 反应的立体选择性来源于可能的中间体 **2**, 当 β -C 原子为叔碳原子时, 则会发生 γ 位碳氢键的芳基化反应 (Scheme 4c). 这也是首次关于双齿导向基团在官能团化的复杂分子衍生化方面的报道, 为之后氨基酸衍生化^[10,11,13,17,35]和天然产物全合成^[27-31]提供了方向.

Scheme 4

2010 年, Daugulis 课题组^[7]对双齿导向的 C(sp³)—H 键活化的研究表明, 除去吡啶、酰胺双齿导向基之外, 另外的一些螯合基团如 NR₂, SR 等也可以与酰胺构成高效的双齿导向基进行 C(sp³)—H 键的芳基化, 其中, 含

有硫甲醚片段的 2-甲硫基苯胺导向基 (MTA), 能够以很高的化学选择性, 实现 β 位甲基的单芳基化反应; 8-氨基喹啉 (AQ) 导向基则能够实现 β 位亚甲基的芳基化. 反应可以用 K₂CO₃, CsOAc, Cs₃PO₄ 等无机碱代替银盐, 作为碘离子的淬灭剂, 完成催化循环 (Scheme 5). PivOH 也能作为配体, 部分的促进芳基化反应.

Scheme 5

Daugulis 等也对反应的机理进行了初步的研究, 从 **3** 出发, 可以得到稳定的 Pd(II) 中间体 **4**, **4** 在 40 equiv. 氘代醋酸作用下, 可以发生 H/D 交换, 得到 β 位氘代产物 **4-d₈**. **4** 在室温下与对碘代甲苯反应, 可以分别以 31% 和 9% 的产率得到单芳基化和双芳基化的产物, 说明 **4** 是可能的活性中间体 (Scheme 6).

同年, Chen 等^[8]报道了钯催化的分子内 β -亚甲基的芳基化反应, 并发现 1 equiv. 的邻苯基苯甲酸 (*o*-PBA) 能够促进反应的进行. 在反应结束后, 通过对仲酰胺先 Boc 保护, 然后酯解或者水解得到相应的酯或者酸, 或者经还原得到相应的醛类产物. 导向基的有效脱除和转化, 能够促进方法学的合成应用 (Scheme 7).

2011 年, Chen 等^[9]以吡啶甲酰胺基 (PA) 为导向基进行底物构象控制的区域和立体选择性的 γ -芳基化反应, 并设计了容易脱除的导向基 PA-OTBS, 采用这一导向基团, 以 γ -芳基化为关键反应, 实现了天然产物 (+)-obafuorin 的表观全合成 (Scheme 8).

2012 年, Daugulis 课题组^[10]报道了在硫甲醚双齿导向基 (MTA) 辅助下, 丙氨酸衍生物 β -甲基单芳

Scheme 6

Scheme 7

Scheme 8

基化反应以及在 AQ 双齿导向基辅助下, 氨基酸衍生物 β -亚甲基的芳基化反应, 并成功的采用三氟化硼乙醚/甲醇体系, 脱除导向基而不显著影响产物的 *ee* 值(Scheme 9). 他们也对氨基酸的烷基化和乙酰氧化进行了初步的尝试, 这里不再赘述.

同年, Carretero 课题组^[11]报道了吡啶甲磺酰胺(PSA)导向 γ 位甲基 $C(sp^3)$ -H 的芳基化, 该导向基能够在较为温和的条件下脱除, 而不影响氨基酸的 *ee* 值(Scheme 10a). 反应结束后吡啶磺基团易被移除且若底物氨基酸酯带手性也不会被芳基化反应影响改变并提出了机理. 进一步的实验表明, 双聚体 **5** 可能是反应的

活性中间体(Scheme 10b).

Zhang 课题组^[12]报道了苄位甲基的芳基化串联氧化反应. 以 2-吡啶甲酰胺为导向基, 在钯催化下, 实现了苯胺邻位甲基芳基化而后氧化成酮(Eq. 1). 该课题组还对此反应的机理做出推断, 并通过同位素标记实验进行了验证, 反应是通过先对苄位甲基芳基化, 然后实现导向基导向的氧化反应(Scheme 11). 反应的局限性在于只能发生在苄位甲基.

2013 年, Ma 等^[13]设计了一类新的脲醚类双齿导向基(MIA)成功实现了氨基酸 γ 位甲基的芳基化反应(Scheme 12). 该反应条件相对温和, 能够很好的保持氨

Scheme 9

Scheme 10

(1)

基酸的手性, 导向基可以在室温下水解脱除, 或者通过氢化得到甘氨酸碳端连接的二肽。

由于环丙烷结构在有机合成中的重要性, 多个课题组对 C(sp³)—H 键芳基化在环丙烷衍生化的应用方面进行了大量的研究。Babu 课题组^[14]报道了 AQ 和 MTA 导向的环丙烷高立体选择性的芳基化制备二取代或三取代环丙烷甲酰胺(Scheme 13a)。Charette 等^[15]报道了以 PA 为导向基, 顺式芳基取代环丙基吡啶酰胺的制备

(Scheme 13b)。Shuto 等^[16]也研究出通过 C(sp³)—H 直接芳基化构建手性季碳原子中心进而合成顺式和反式 1,1,2-三取代手性环丙烷类化合物(Scheme 13c)。

2013 年, Shi 课题组^[17]以 8-氨基喹啉为导向基, Ar₂IOTf 为芳基化试剂, 实现了 β 位亚甲基的芳基化反应, 该反应具有良好的官能团耐受性。

我们课题组^[18]发展了具有偕二甲基效应的 2-吡啶基异丙胺双齿导向基(PIP)^[19], 实现了丙氨酸甲基化学

Scheme 11

Scheme 12

Scheme 13

选择性的单芳基化反应, 该反应底物的官能团耐受性高、条件温和、导向基团可以在温和条件下脱除, 成功

用于制备光学纯的取代苯丙氨酸(Eq. 2).

之前的碳氢键芳基化多以芳基碘为芳基化试剂. 最

近, Zeng 课题组^[20]报道了用溴代芳烃作为芳基化试剂, 他们以 8-氨基喹啉为导向基, 在碳酸钾和 PivOH 的促进下, 实现了 β 位亚甲基的芳基化(Eq. 3). 密度泛函理论(DFT)计算表明, 反应的机理是先碳氢键活化, 接着发生氧化加成得到 Pd(IV) 中间体, 然后还原消除得到芳基化产物. 遗憾的是, 该反应的底物局限于 α -位亚甲基的酰胺.

2 铁催化 C(sp³)-H 键芳基化

最近, 双齿导向基导向的廉价金属催化的碳氢键官能团化反应也获得了不错的进展. 与贵金属相比, 铁的含量更为丰富、价格低廉、低毒且环境友好, 因而受到广泛关注.

2013 年, Nakamura 课题组^[21]报道了铁催化下 8-氨基喹啉(AQ)导向的 C(sp³)-H 键芳基化的反应, 该反应对于羰基 α 位为叔碳的 β -甲基碳氢键具有中等到良好的反应活性, 但是, 当 α 位含有氢原子时则不反应, 而且

四元环和三元环底物也没有反应活性(Eq. 4).

Selected examples:

Unreactive substrates:

最近, Ackermann 课题组^[22]发展了一类新的含有 1,2,3-三唑的双齿导向基, 该类导向基很容易通过铜催化的点击反应获得. 该导向基也能成功用于铁催化下与芳基格氏试剂的芳基化反应, 与 Nakamura 的结果类似, 该反应底物类型仍然局限于羰基 α 位为叔碳的 β -甲基碳氢键类型的底物(Eq. 5).

3 镍催化 C(sp³)-H 键芳基化

近年来, 有关镍直接催化 C-H 键官能团化的研究受到越来越多的关注, 其主要原因是镍在自然界中含量丰富、廉价并具有良好的催化活性^[23].

最近, Chatani 小组^[24]用 8-氨基喹啉作为双齿导向基首次实现了镍催化的甲基 C(sp³)-H 键芳基化(Eq. 6). 该反应不仅能够对羰基 α 位为叔碳的甲基进行活化, 对于 α -位叔碳的环丁烷和环戊烷类化合物的亚甲基也能够活化. 与铁催化的反应相比, 由于采用芳基碘为芳基

化试剂, 因此镍催化对官能团具有更好的兼容性, 无需用到 $\text{ArMgBr}/\text{Ar}_2\text{Zn}$ 等试剂. 他们认为反应可能是经由 $\text{Ni(II)}/\text{Ni(IV)}$ 的催化循环实现 (Scheme 14), 尽管在反应体系中加入 TEMPO 没有抑制反应的进行, 可以排除单电子转移机理, 但是仍然需要其他的实验来排除可能存在的 $\text{Ni(I)}/\text{Ni(III)}$ 机理^[25].

You 课题组^[26]几乎同时报道了镍催化的甲基 $\text{C(sp}^3\text{)}-\text{H}$ 键芳基化反应, 与 Chatani 小组相比, 该小组首次实现了以芳基溴为芳基化试剂, 取得中等到良好的产率 (Eq. 7).

4 钯催化的 $\text{C(sp}^3\text{)}-\text{H}$ 键芳基化在全合成中的应用

由于钯催化的 $\text{C(sp}^3\text{)}-\text{H}$ 键芳基化反应的官能团耐

Selected examples:

Unreactive substrates:

受性更好, 反应活性和效率更高, 因此, 多个课题组将其应用于复杂天然产物的全合成及后期衍生化^[27~34]. 2010 年, Chen 等^[27]首次将双齿导向基辅助的亚甲基 $\text{C(sp}^3\text{)}-\text{H}$ 键芳基化反应应用于天然产物 Celogentin C 的全合成 (Scheme 15). 碘代吲哚 **7** 在 20 mol% 醋酸钯催化下, 以 85% 的产率与亮氨酸 **6** 立体选择性的发生反应, 生成芳基化产物 **8**, 反应以叔丁醇为溶剂, 亮氨酸底物

Scheme 14

Scheme 15

稍微过量(2 equiv.), 而且能够以 4 g 的量进行, 反应产物的立体构型与 Corey 提出的可能中间体 **2** 一致 (Scheme 5). 最终, 他们以总共 23 步完成了 Celogentin C 的全合成. 同年, Hutton 等^[28]采用相同的策略, 完成了 Celogentin 家族中 Leu-Trp 片段的合成.

Baran 等^[29]报道了硫甲醚双齿导向基(MTA)导向的芳基化作为关键反应, 用于天然产物 piperarborenine B 和 Piperarborenine D 的全合成 (Scheme 16). 这也是首例过渡金属催化的环丁烷碳氢键的活化反应, 以及首次将串联的 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ 键官能团化用于复杂天然产物全合成. 从环丁基甲酰胺 **9** 出发, 以 52% 的产率得到顺式芳基化产物 **10**. 芳基化产物 **10** 分别异构化得到化合物 **11** 和 **12**,

分别从 **11** 和 **12** 出发, 立体专一性的得到顺式芳基化产物 **13** 和 **14**, 经过进一步转化, 可以以 7 步总产率 7% 得到天然产物 piperarborenine B 和 6 步总产率 12% 得到 piperarborenine D (Scheme 16).

Baran 小组^[30]又采用相同的策略, 以 8-氨基喹啉为导向基, 通过串联芳基化/烯基化反应, 完成了 pipericyclobutanamide A 的全合成 (Scheme 17). 该小组^[31]和 Babu 小组^[32]随后又系统研究了环丁烷芳基化和烯基化的底物范围.

2013 年底, Maimone 课题组^[33]也将 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ 键芳基化用于足叶草毒素的全合成. 该组以甲基硫醚 MTA 为双齿导向基, 通过改变底物的保护基和构象, 实现了环己烷的芳基化, 并以此为关键反应, 完成了 podophyllotoxin 的全合成以及不同芳基取代的类似物的合成 (Scheme 18).

5 结论与展望

综上所述, 近年来, 双齿导向基被广泛应用于过渡金属催化的 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ 芳基化反应, 并已经被初步应用于复杂天然产物的全合成. 廉价金属, 如铁、镍等, 也被应用于该反应. 然而, 尽管该领域备受关注, 但是, 仍然存在一些问题需要解决: (1) 目前常用的导向基依旧是 8-氨基喹啉、2-吡啶甲酸及其类似物, 因此, 底物局限于羧基和氨基导向 (Scheme 2), 如何进一步设计新的导向基团, 实现其他官能团导向的 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ 官能团化, 是未来的一大挑战; (2) 廉价金属催化的芳基化反应, 底物主要局限于 β 位甲基碳氢键, 而且局限于羰基 α 位为叔碳的底物类型, 底物主要是链状、环状或者是含有芳基的碳链结构, 官能团耐受性差, 因此, 如何进一步将反应拓展到亚甲基底物及多官能团化底物, 仍然是很大的难题; (3) 过渡金属催化的不对称碳氢键活化, 仍然未能实现; (4) 能否将此类反应广泛应用于复杂天然产物的全合成以及药物分子或者是天然产物的后期衍生化, 也是未来重要的研究方向.

Scheme 16

Scheme 17

Scheme 18

References

- [1] For selected recent reviews, see: (a) Kakiuchi, F.; Murai, S. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 826.
 (b) Godula, K.; Sames, D. *Science* **2006**, *312*, 67.
 (c) Alberico, D.; Scott, M. E.; Lautens, M. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *107*, 174.
 (d) Seregin, I. V.; Gevorgyan, V. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1173.
 (e) Daugulis, O.; Do, H.-Q.; Shabashov, D. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1074.
 (f) Chen, X.; Engle, K. M.; Wang, D.-H.; Yu, J.-Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094.
 (g) Ackermann, L.; Vicente, R.; Kapdi, A. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9792.
 (h) Colby, D. A.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 624.
 (i) Sun, C.-L.; Li, B.-J.; Shi, Z.-J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1293.
 (j) Wencel-Delord, J.; Droge, T.; Liu, F.; Glorius, F. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4740.
 (k) Song, G.; Wang, F.; Li, X. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3651.
 (l) Yang, L.; Huang, H. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 1099.
 (m) Neufeldt, S. R.; Sanford, M. S. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 936.
 (n) Li, D.; He, C.; Cai, H.; Wang, G. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 203 (in Chinese).
 (李丹丹, 何程林, 蔡海婷, 王官武, 有机化学, **2013**, *33*, 203.)
 (o) Zheng, C.; You, S.-L. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 6173.
 [2] For recent reviews on C(sp³)-H activation, see: (a) Daugulis, O.; Do, H.-Q.; Shabashov, D. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1074.
 (b) Jazzar, R.; Hitce, J.; Renaudat, A.; Sofack-Kreutzer, J.; Baudoin, O. *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 2654.
 (c) Wasa, M.; Engle, K. M.; Yu, J.-Q. *Isr. J. Chem.* **2010**, *50*, 605.
 (d) Li, H.; Li, B.-J.; Shi, Z.-J. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 191.
 (e) Baudoin, O. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4902.
 (f) Gutekunst, W. R.; Baran, P. S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1976.
 [3] (a) Corbet, M.; De Campo, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 9896.
 (b) Rouquet, G.; Chatani, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 11726.
 [4] Zaitsev, V. G.; Shabashov, D.; Daugulis, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13154.
 [5] For selected reviews on high-valent Palladium, see: (a) Muñiz, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9412.
 (b) Xu, L.-M.; Li, B.-J.; Yang, Z.; Shi, Z.-J. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 712.
 (c) Powers, D. C.; Ritter, T. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 840.
 [6] Reddy, B. V. S.; Reddy, L. R.; Corey, E. J. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3391.
 [7] Shabashov, D.; Daugulis, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3965.
 [8] Feng, Y.; Wang, Y.; Landgraf, B.; Liu, S.; Chen, G. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3414.
 [9] He, G.; Chen, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 5192.
 [10] Tran, L. D.; Daugulis, O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 5188.
 [11] Rodriguez, N.; Revilla, R. J. A.; Fernandez-Ibanez, M. A.; Carretero, J. C. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 175.
 [12] Xie, Y.-J.; Yang, Y.-Z.; Huang, L.-H.; Zhang, X.-B.; Zhang, Y.-H.; *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1238.
 [13] Fan, M.-Y.; Ma, D.-W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 12152.
 [14] Parella, R.; Gopalakrishnan, B.; Babu, S. A. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3238.
 [15] Roman, D. S.; Charette, A. B. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4394.
 [16] Hoshiya, N.; Kobayashi, T.; Arisawa, M.; Shuto, S. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 6202.
 [17] Pan, F.; Shen, P.-X.; Zhang, L.-S.; Wang, X.; Shi, Z.-J. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4758.
 [18] Zhang, Q.; Chen, K.; Rao, W.-H.; Zhang, Y.-J.; Chen, F.-J.; Shi, B.-F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 13588.
 [19] Chen, F.-J.; Zhao, S.; Hu, F.; Chen, K.; Zhang, Q.; Zhang, S.-Q.

- Shi, B.-F. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4187.
- [20] Wei, Y.; Tang, H.; Cong, X.; Rao, B.; Wu, C.; Zeng, X. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2248.
- [21] Shang, R.; Ilies, L.; Matsumoto, A.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6030.
- [22] Gu, Q.; Al Mamari, H. H.; Graczyk, K.; Diers, E.; Ackermann, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 3868.
- [23] (a) Yamaguchi, J.; Muto, K.; Itami, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 19.
(b) Nakao, Y.; Morita, E.; Idei, H.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3264.
- [24] Aihara, Y.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 898.
- [25] Wu, X.-S.; Zhao, Y.; Ge, H.-B. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1789.
- [26] Li, M.-L.; Dong, J.-X.; Huang, X.-L.; Li, K.-Z.; Wu, Q.; Song, F.-J.; You, J.-S. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3944.
- [27] Feng, Y.; Chen, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 958.
- [28] Li, B. T. Y.; White, J. M.; Hutton, C. A. *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 438.
- [29] Gutekunst, W. R.; Baran, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19076.
- [30] Gutekunst, W. R.; Gianatassio, R.; Baran, P. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 7507.
- [31] Gutekunst, W. R.; Baran, P. S. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 2430.
- [32] Parella, R.; Gopalakrishnan, B.; Babu, S. A. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 11911.
- [33] Ting, C. P.; Maimone, T. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 3115.
- [34] Ma, Y., -Y.; Li, W.; Yu, B. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 541 (in Chinese).
(马玉勇, 李微, 俞飏, 化学学报, **2013**, *71*, 541.)
- [35] Chen, K.; Hu, F.; Zhang S.-Q.; Shi, B.-F. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3906.

(Cheng, F.)