降冰片烯促进的钯催化多米诺 Catellani 反应研究进展

朱 辉 叶长青 陈知远*

(江西师范大学化学化工学院 功能有机小分子教育部重点实验室 南昌 330022)

摘要 Catellani 反应是在钯和降冰片烯的共同作用下对芳环上非活化的远程碳氢键进行直接官能化的一类多米诺反应。通过对芳基卤素邻位碳氢键的选择性活化和碳卤键本位的直接偶联取代, Catellani 反应能够利用简单易得的芳香卤代烃作为起始原料, 在一个反应里面同时构建多个新的化学键, 合成结构比较复杂的含多取代基的芳(杂)环衍生物。分类综述了 Catellani 反应在最近几年来取得的重要研究进展。

关键词 钯催化; 降冰片烯; 碳氢键活化; 多米诺反应

Recent Advances in the Norbornene Mediated Palladium-Catalyzed Domino-Type Catellani Reaction

Zhu, Hui Ye, Changqing Chen, Zhiyuan*

(Key Laboratory of Functional Small Organic Molecules, Ministry of Education, College of Chemistry & Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022)

Abstract Catellani reaction is a kind of domino reaction that can achieve direct functionalization of the unactivated remote aromatic C—H bond, based on the use of a palladium catalyst and norbornene. Through the selective activation of the C—H bond which located at the *ortho* position of C—X, and a subsequent direct cross coupling reaction in the *ipso* position of aryl halide, the reaction employing aryl halide as a starting material opens a way for the selective formation of many new chemical bonds, as well as multi-substituted aromatic or aza-heterocyclic derivatives in a single reaction vessel. The recent advancements that introducing different strategies to terminate the typical Catellani reaction are mainly summarized.

Keywords palladium catalyst; norbornene, C—H bond activation, Domino reaction

1 Catellani 反应的介绍

多米诺(Domino)反应^[1]是在一个反应体系中, 多个反应物能够在相同的催化环境当中持续反应, 且能同时构建多个化学键的一类反应。相比于传统的单步顺序反应构建不同的化学键直到合成目标分子的有机反应, 多米诺反应能够有效降低成本、减少废弃物排放、省去了中间产物的分离, 因此对环境的保护有着极大的意义。

以芳基卤化物或者芳基拟卤化物为原料, 通过钯催化的偶联反应构建碳碳键或者碳杂键是一系列非常成熟的反应, 例如 Mizoroki-Heck 反应^[2]、Suzuki-Miyaura 反应^[3]、Buchwald-Hartwig 反应^[4]等。20 世纪 90 年代, Catellani 等^[5]报道了一个钯和降冰片烯共同促进的多米

诺反应, 引起了有机化学家的关注。该反应中首先对芳基碘的邻位碳氢键烷基化, 随后碳碘键本位以 Mizoroki-Heck 反应终止, 得到了一种对称的芳基烯烃衍生物(Eq. 1)。该反应在一锅法中同时形成了三个 C—C 键得到了三取代的苯衍生物, 产物结构具有多样性。

Catellani 反应中的催化剂活性钯物种经历了多种可能的价态, 包括 Pd⁰、Pd^{II} 和 Pd^{IV} 等。其可能的反应机理见 Scheme 1。首先, 碳碘键对零价钯进行氧化加成得到中间体 A; 中间体 A 再对降冰片烯发生烯烃插入反应, 生成中间体 B。由于降冰片烯具有双环刚性结构, 因此在 B 这个中间体中, 不能提供顺式共平面消除的 β -氢原子。中间体 B 继而与碳碘键邻位的非活化碳氢键发生亲电钯化反应, 在碱的作用下脱 HI, 经历一个 Wheland 型

* E-mail: zchen@jxnu.edu.cn

Received May 25, 2015; revised June 23, 2015; published online July 8, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21202065, 21462022) and the Natural Science Foundation of Jiangxi Province (No. 20142BAB213004).

国家自然科学基金(Nos. 21202065, 21462022)和江西省自然科学基金(No. 20142BAB213004)资助项目。

图式 1 经典 Catellani 反应的机理

Scheme 1 The mechanism of classical Catellani reaction

的中间体形成活性中间体 **C**。然后, 烷基卤代底物对中间体 **C** 进行第二次氧化加成, 形成 Pd^{IV} 中间体 **D**。接着中间体 **D** 还原消除形成中间体 **E**。最后由于空间位阻的原因, 中间体 **E** 中的降冰片烯片段在基团空间排挤力的作用下经历一个去碳钯化过程, 重新生成 Pd^{II} 中间体 **F**。中间体 **F** 可以经历钯催化偶联过程来终止反应, 最终得到目标产物并且重生 Pd^0 。

Catellani 反应中能生成中间体 **C** 和 **F**, 通过 **C** 和 **F** 不同的变化可以得到不一样的产物。例如能够对中间体 **C** 的变化实现底物的烷基化、芳基化和胺化等; 在最后一步反应得到邻位双取代的二价钯中间体 **F**, 这个中间体 **F** 能够经历不同的反应来终止 Catellani 反应, 从而构建不同的化学键。

在下文中, 我们将着重分类阐述选用各类不同的亲电试剂与中间体 **F** 发生反应, 终止 Catellani 催化反应, 并且以此为基本思路介绍 Catellani 反应在合成中的应用。

2 终止反应

2.1 以 Mizoroki-Heck 偶联终止反应

在过去十几年当中, Mizoroki-Heck 偶联反应得到了有机化学家的深入研究, 是最成熟的钯催化偶联反应之一。因此以 Mizoroki-Heck 偶联反应来作为 Catellani 反应的最终步骤是一个很好的选择。

Lautens 小组^[6]最先将 Mizoroki-Heck 偶联反应延伸到杂环芳基碘化物。他们以 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 为催化剂, $(2\text{-furyl})_3\text{P}$ 为配体, 以 3-碘苯并噻吩和 3-碘吡咯为底物, 以中等到良好的收率得到多取代的杂环芳烃化合物(Eq. 2)。反应中各种芳香杂环小分子如噻吩、吡咯等都展现出了良好的反应活性, 因此为合成多取代的杂环化合物提供了新的途径。

2004 年, Ferraccioli 和 Catellani 等^[7a]以 *N*-Cbz-2-bromoalkylamines 为双官能化试剂, 在 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 和降冰片烯的共同催化下, 一步合成了四氢异喹啉衍生物。在

最后一步终止反应时进行了一个原位的氮杂 Michael 加成过程(Eq. 3). 此反应的成功实施表明, 容易发生 β -H 消除且反应活性稍低的烷基溴化物也可以很好地参与反应, 因此大大扩展了 Catellani 的合成潜力.

随后, Lautens 小组^[7b]运用了不同的方法合成了多元杂环化合物. 在芳基碘底物中, 引入了含杂原子的卤代烷烃长链. 通过分子内的烷基化和分子间的 Mizoroki-Heck 偶联, 构建双环或者三环的有机分子. 通过改变烷基链碳原子的个数和在烷基链中引入不同的杂原子, 构建含有大小不同和含不同杂原子的多环化合物(Eq. 4).

Catellani 反应除了邻位烷基化和 C-I 本位烯基化的产物, 还存在着邻位芳基化和本位烯基化的产物. 当使用烯醇类底物作为终止步骤的亲电试剂时, 邻位碳氢键与芳基碘发生了自身偶联, 最后再以 Heck 反应终止(Eq. 5)^[8]. Catellani 等^[9a]还发现缺电子的芳基溴或者在邻位有供电子基团的芳基碘底物, 都能发生一个交叉偶联, 形成含烯基的联芳基化合物(Eq. 6).

2006 年, Catellani 小组^[9b]利用邻溴苯酚作为一个双官能化试剂, 实现芳基碘邻位的芳基化. 同时在终止反应时, 对底物缺电子烯烃进行一个氧杂的 Michael 加成. 这个方法能高效的一步合成二苯并六氢吡喃衍生物(Eq. 7).

利用 Catellani 反应的双官能化的特性, Lautens 等^[10]首次使用溴代烯烃为底物, 经由一个分子间的烷基化和分子内的 Heck 偶联合成多环化合物. 该反应有着很好的兼容性, 能够兼容不同的个数的碳链, 而且能够在碳链中引入杂原子从而合成杂环化合物(Eq. 8).

此后, Lautens 等^[11]还合成了各种含氧杂环化合物. 他在邻溴苯酚中引入一个缺电子烯烃的碳链, 实现邻

位烷基化和 C—I 键本位的烯基化反应. 通过控制碳原子的个数可以合成五元、六元或者七元环化合物(Eq. 9).

2009年, Lautens 小组^[12]报道了一个有趣的反应: 在芳基碘底物中引入含有一个二级卤化物和缺电子烯烃, 在碳链中引入杂原子, 一锅法合成了含三个并环结构的杂环化合物(Eq. 10). 值得注意的是, 此反应中与碘原子相连的具有手性的烷基碳原子对二价钯的加成具有很高的对映选择性, 如果使用手性纯的化合物作为底物, 那么产物结构也可以保持相当优秀的立体化学结构.

2014 年, 刘国生课题组^[13]首次报道了利用碘代三氟乙基试剂实现了邻位 C—H 键的三氟乙基化反应. 此反应以芳基碘化物和碘代三氟乙烷作为反应底物, 实现了 C—I 键的邻位碳氢键活化三氟乙基化反应, 一锅法快速构建了邻烯基芳香三氟乙基类衍生物(Eq. 11).

近年来, 基于极性翻转的亲电胺化反应得到了深入的研究^[14]. 最近, 我们小组^[15]成功地将亲电胺化反应引入到 Catellani 反应中并且将经典 Catellani 反应的碳氢键碳化关键步骤延伸到了胺化领域. 研究发现以芳基碘化

物与缺电子的烯烃作为反应底物, 亲电胺化试剂 (R_2NOBz) 可以取代卤代烃很好地参与 Catellani 反应, 在芳基碘化物的邻位碳氢键发生碳氮键的形成反应, 高效率地合成邻烯基芳香叔胺类衍生物(Eq. 12).

2.2 以 Suzuki-Miyaura 偶联终止反应

在 Catellani 反应里面, 通过 C—I 键邻位的 C—H 键芳基化, 即可得到联芳基的化合物. 事实上, 目前通用制备联芳基化合物的方法是通过 Suzuki-Miyaura 偶联反应来实现的. 2000 年 Catellani 小组^[16]报道了邻位 C—H 键烷基化, 最后以 Suzuki-Miyaura 偶联终止的反应(Eq. 13). 该反应具有很高的选择性和产率, 能够快速合成一系列苯环上有多个取代基的联芳基化合物.

Catellani 等^[17]随后报道的 C—I 键本位以 Suzuki-Miyaura 偶联反应终止, 邻位 C—H 键选择性芳基化. 该反应同时构建了两个芳基的 C—C 键, 高效一步合成多联芳基化合物(Eq. 14).

最近我们小组^[18]成功地发展了邻位 C—H 键胺化/ C—I 键本位芳基化反应(Eq. 15), 合成了一系列联芳基叔胺衍生物, 反应具有广泛的底物适应性. 通过此反应能够利用比较简单的底物, 一锅法构建具有较大位阻的叔胺碳氮键, 因此在合成上具有潜在的应用价值.

2.3 以直接芳基化终止反应

对芳基卤代烃的直接芳基化具有很高的原子经济性^[19]. Catellani 小组^[20]报道了利用钯和降冰片烯共同作用下活化邻位碳氢键, 和炔烃环化来终止反应(Eq. 16). 该反应提供了一种高效合成各种取代基的菲类衍生物的方法. 在该反应中加入四丁基溴化铵(TBAB)能够有效地提高反应的收率, 但是若碘的邻位为强吸电子基团就不能得到目标产物.

2008 年, Lautens 小组^[23]利用溴代烷基炔烃和 1-(2-碘苯)-吡咯作为一个双官能化试剂合成了一系列吡咯并喹啉衍生物. 该反应的原料容易合成, 并且反应效率高. 能合成各种不同取代的吡咯并喹啉化合物(Eq. 17).

与上述反应不同, 如果将吡咯基团放在炔烃的邻位, 然后和芳基碘苯反应, 可得到一系列四取代的螺环

烯炔化合物(Eq. 18)^[21]. 在该反应里, 同时发生了两次碳氢键活化, 极大的提高了反应的原子经济性.

Lautens 小组^[22]利用各种不同的杂环对芳基碘苯的直接芳基化作为最后一步的终止反应, 发表了一系列的工作. 例如利用各种杂环化合物, 包括吡啶、氮杂吡啶、吡咯、吡唑、咪唑等一系列杂环都成功地参与反应, 并且反应的产率都比较高. 这一系列反应具有很好的底物适应性, 无论底物中含有吸电子或给电子基都能以中等到良好的产率得到目标产物(Eq. 19).

在利用不同的含氮杂环作为直接的芳基化试剂以后, Lautens 小组^[23]又尝试了用含硫或者含氧的杂环化合物作为直接芳基化试剂来参与反应, 成功合成了各种不同噻吩和呋喃的多并环化合物(Eq. 20). 在反应中芳基碘苯上如果是缺电子, 反应能够得到中等到良好的收率. 然而, 当芳烃是富电子时, 不能得到目标产物.

2.4 以直接胺化终止反应

含氮化合物大多具有良好的生物活性, 最经典的方法构建 C—N 键是通过 Buchwald-Hartwig 偶联反应. 因此, 将 Buchwald-Hartwig 偶联反应作为终止步引入到经典 Catellani 反应当中, 在构建含氮杂环化合物方面具有重大意义. 2004 年, Ferraccioli 和 Catellani 小组报道了邻溴苯甲酰胺作为一个双官能化的试剂, 实现了邻位 C—H 键芳基化, C—I 键本位胺化的反应(Eq. 21)^[24]. 该反应底物适应性好, 无论一级胺还是二级胺或者杂环的溴化物, 都能以中等到良好的收率得到一系列菲啉酮衍生物.

与 Catellani 小组不同的是, Lautens 小组^[25]于 2007 年实现了邻位 C—H 键烷基化, C—I 键本位胺化的反应, 高效合成了一系列二氢吡啶和四氢喹啉衍生物(Eq. 22).

Lautens 小组^[26]随后又通过醋酸钯和降冰片烯的共同作用, 成功实现了快速合成一系列吗啡啉和噻吩含氧

或者含氮的杂环化合物(Eq. 23). 此反应也是通过邻位 C—H 键芳基化、C—I 键本位的 Buchwald-Hartwig 胺化的反应来完成的.

同年, Lautens 小组^[27]还报道了芳基碘苯和氮杂三元环在降冰片烯的介导作用下进行环化反应, 合成了吡啶类化合物(Eq. 24).

2.5 还原淬灭终止反应

卤素原子的脱除经常通过对芳基钯中间的质子反应化来进行的. 如果对 Catellani 最后一步还原淬灭, 就能得到选择性间位单取代的产物了. 研究发现, 在终止 Catellani 反应时缓慢的质子化试剂能够高选择性的得到 C—I 键本位质子化的产物. 2005 年 Catellani 小组^[28]就报道了利用苯甲醇作为质子源, 选择性的邻位芳基化, C—I 键本位质子化的反应(Eq. 25). 有意思的是, 在反

应体系里面加入过量的水,也能以良好的产率得到目标产物.这种方法成功实现了通过芳基碘苯的自身偶联合成不对称的联芳基化合物.

在研究以 Suzuki-Miyaura 偶联来终止 Catellani 反应时, Lautens 小组^[29]发现,当使用异丙基硼酸时,最终得到的不是偶联产物,而是质子化的产物(Eq. 26).这可能是因为,在反应终止最后一步时,优先发生的是异丙基钯中间体的分子内的 β -氢消除反应而在碳碘键本位引入氢原子,而不是通过还原消除反应引入异丙基这个目标基团.

2008 年, Lautens 小组^[30]在研究以苄基氯为烷基源实现邻位碳氢键的苄基化, C—I 键本位直接用噻吩芳基化时,生成了大量的 C—I 键本位质子化的产物(Eq. 27).该反应与之前的质子化反应都不同,在该反应中并没有加入任何的质子化试剂.机理分析认为此反应中苄氯可以与活性钯物种发生亲电钯化反应生成 $ArPdOBn$ 中间体,此中间体可通过 β -消除反应离去一分子苯甲醛得到 $ArPdH$,最后一步才发生还原消除得到目标产物.

吲哚及其衍生物是一类在自然中广泛存在的化合物,有着很好的生物活性.2011 年, Bach 小组^[31]报道了利用降冰片烯作为介导试剂,选择性地活化吲哚 2-位的 C—H 键(Eq. 28).该反应具有很好的区域选择性和底物适应性,且有着较高的产率.

Dong 小组^[32]利用钯和降冰片烯的共同作用,实现了对芳基碘苯邻位的碳氢键胺化反应.机理的研究表明,碳碘键本位的氢原子来自于添加剂异丙醇的羟基,与 Buchwald-Hartwig 偶联不同的是,其发生胺化的位置为 C—I 键邻位的 C—H 键而 C—I 键本位质子化(Eq. 29).

通过导向的碳氢键活化原理,实现降冰片烯诱导的远程非活化的碳氢键的官能团化的反应也有报道.最近, Yu 小组^[33]利用苯乙酰胺类底物的邻位环钯化反应得到中间体 I,降冰片烯刚性骨架发生烯烃插入得到中间体 II,活化了苯环间位的 C—H 键.然后中间体 II 再发生不同的偶联反应构建新的化学键,最后经质子化解离得到了选择性间位的 C—H 键活化产物(Scheme 2).反应中通过质子化来终止反应的氢来自于机理的第一步,即发生酰胺基导向的亲电钯化反应时苯环母体上离去的氢原子.

最近, Dong 小组^[34]又报道了一个类似的反应,以简单的 *N,N*-二甲基苄胺为底物实现了苯环间位碳氢键的芳基化(Eq. 30).有趣的是该反应中使用了大量带有醋酸根离子的添加剂,反应可形成颜色鲜艳的醋酸根鸡尾酒(acetate cocktail).

2.6 其它类型的终止反应

钯催化芳基卤化物和端基炔烃的交叉偶联反应(Cassar-Sonogashira 偶联)是一个经典的偶联反应^[35].传统的 Cassar-Sonogashira 偶联是在钯和铜共同作用的催化体系下的,但是近年来已经发展到无需铜共催化的 Cassar-Sonogashira 偶联^[36].尽管在反应机理上有差别,但是都能得到很好的产率.因此 Catellani 小组设计了以邻位碳氢键烷基化,最后以 Cassar-Sonogashira 偶联终止的反应,该反应无需铜作共催化剂(Eq. 31)^[37].由于炔烃的反应性比芳基硼酸高,因此有大量的副产物生

图式 2 酰胺基导向的芳环间位碳氢键官能团化反应

Scheme 2 Amide-directed meta-arene C—H bond functionalization

成。Gallazzi 小组^[38]通过添加 KOAc 来促进碳钯化的过程, 并通过加入过量的烷基卤化物来提高目标产物的收率。

(31)

近年来, 钯催化的氰基化反应获得了广泛的关注^[39]。利用市售廉价的金属氰基化合物作为氰源, Lautens 小组^[40]设计了一个钯催化邻位 C—H 键烷基, C—I 键本位氰基化的反应(Eq. 32)。这是第一例报道在多米诺反应中实现氰基化反应。

2009 年, Lautens 小组^[41]还报道了一个有趣的反应, 充分地体现了芳基钯中间体的多样性反应特性。在该反应中, 如果有水的存在就会对碳氢键进行加成合成茚醇类衍生物, 如果没有水的存在就会直接芳基化生成茚酮衍生物(Eq. 33)。

作为一类新型偶联反应底物, 重氮化合物在近年来

(32)

得到了广泛的研究^[42]。2014 年, Liang 小组^[43]报道了以苯基氯作为烷基化试剂, 实现了 C—H 键邻位的烷基化, C—I 键本位和重氮化合物偶联(Eq. 34)。

同年, Liang 小组^[44]还报道了一个类似的反应. 在邻位完成 C—H 键胺化以后, C—I 键本位和重氮化合物偶联(Eq. 35). 合成了一系列邻位胺化的芳基乙烯类化合物.

有机硼化合物是一类非常有价值的有机合成中间体, 通过不同的反应能将 C—B 键转化成其它我们需要的化学键 C—X (X=C, O, Cl, N, Br, I *etc.*). 不久之前, Ritter 小组^[45]首次报道了邻位 C—H 键胺化 C—I 键本位硼化的反应(Scheme 3). 该反应首次报道了以硼烷化终止 Catellani 反应.

尽管 Catellani 小组报道过以 Cassar-Sonogashira 偶联终止反应, 但是其副反应较多, 产率不高. 最近, Gu 小组^[46]报道了以脱羧基炔基化偶联反应来终止 Catellani 反应. 以高选择性实现了邻位 C—H 键胺化/C—I 键炔基化反应(Eq. 36).

图式 3 降冰片烯促进的 C—H 键胺化/C—I 键硼化反应
Scheme 3 Norbornene-mediated C—H bond amination/C—I bond borylation reaction

3 结论与展望

在 Catellani 反应当中, 降冰片烯可作为临时介质, 对芳环进行多官能团化. 此类反应体系条件温和, 从简单的原料出发通过一锅法同时构建多根有机共价键, 合成结构上相对比较复杂的小分子化合物, 因此是一种非常有用的合成策略.

目前, 对于经典的 Catellani 反应, 使用芳基碘代物作为基本的原料实现对碳碘键邻位碳氢键的芳基或烷基化, 这一类反应已经发展得相当成熟. 对于碳碘键邻位碳氢键的胺化反应是最近新出现的合成拓展, 考虑到胺类物质的有用性以及医药、材料等领域的广泛存在性, 我们认为此类反应对于合成传统的位阻较大的芳香叔胺类分子将具有较大的发展潜力. 另外, 对于碳碘键邻位碳氢键的其他官能团化, 例如硅基化、磷化、醚化、巯基化等尚未见有报道.

此外, 在 Catellani 反应中不使用含卤素的底物, 而是利用导向基团诱导的碳氢键亲电钯化反应作为启动步骤, 实现降冰片烯诱导的远程非活化碳氢键的官能团化是最近新出现的一类反应. 基于此理念, 设计和使用结构灵活多样的导向基团, 合成结构各异的新型有机化合物将成为 Catellani 反应在未来发展的趋势和方向.

References

- [1] Tietze, L. F.; Brasche, G.; Gericke, K. *Domino Reactions in Organic Synthesis*, John Wiley, New York, **2006**.
- [2] (a) Oestreich, M. *The Mizoroki-Heck Reaction*, Wiley, Chichester, **2009**.
(b) Mizoroki, T.; Mori, K.; Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581.
(c) Heck, R. F.; Nolley, J. P. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320.
- [3] Suzuki, A. In *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Eds.: Diederich, F.; Stang, P. J.; Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **1998**; Chapter 2.
- [4] For reviews: (a) Hartwig, J. F. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 852.
(b) Wolfe, J. P.; Wagaw, S.; Marcoux, J.; Buchwald, S. L. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805.
(c) Hartwig, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2046.
(d) Muci, A. R.; Buchwald, S. L. *Top. Curr. Chem.* **2002**, *219*, 131.
- [5] Catellani, M.; Frignani, F.; Rangoni, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 119.
- [6] Mitsudo, K.; Thansandote, P.; Wilhelm, T.; Mariampillai, B.; Lautens, M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3939.
- [7] (a) Ferraccioli, R.; Carenzi, D.; Catellani, M. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6903.
(b) Alberico, D.; Rudolph, A.; Lautens, M. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 775.
- [8] Catellani, M.; Deledda, S.; Ganchegui, B.; Hénin, F.; Motti, E.; Muzart, J. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 473.
- [9] (a) Faccini, F.; Motti, E.; Catellani, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 78.
(b) Motti, E.; Faccini, F.; Ferrari, I.; Catellani, M.; Ferraccioli, R. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3967.
- [10] Lautens, M.; Piguel, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1045.
- [11] Martins, A.; Marquardt, U.; Kasravi, N.; Alberico, D.; Lautens, M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4937.
- [12] Rudolph, A.; Rackelmann, N.; Turcotte-Savard, M.-O.; Lautens, M. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 289.
- [13] Zhang, H.; Chen, P.; Liu, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 10174.
- [14] (a) Berman, A. M.; Johnson, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5680.
(b) Berman, A. M.; Johnson, J. S. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 364.
(c) Berman, A. M.; Johnson, J. S. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 219.
- [15] Chen, Z.; Ye, C.; Zhu, H.; Zeng, X.; Yuan, J. *Chem.-Eur. J.* **2014**, *20*, 4237.
- [16] Catellani, M.; Motti, E.; Minari, M. *Chem. Commun.* **2000**, 157.
- [17] Motti, E.; Catellani, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *204*, 115.
- [18] Ye, C.; Zhu, H.; Chen, Z. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8900.
- [19] Scott, M. E.; Alberico, D.; Lautens, M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174.
- [20] Catellani, M.; Motti, E.; Baratta, S. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3611.
- [21] Liu, H.; El-Salfiti, M.; Lautens, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 9846.
- [22] (a) Bressy, C.; Alberico, D.; Lautens, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13148.
(b) Blaszykowski, C.; Aktoudianakis, E.; Alberico, D.; Bressy, C.; Hulcoop, D. G.; Jafarpour, F.; Joushaghani, A.; Laleu, B.; Lautens, M. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1888.
(c) Jafarpour, F.; Lautens, M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3601.
(d) Blaszykowski, C.; Aktoudianakis, E.; Bressy, C.; Alberico, D.; Lautens, M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2043.
(e) Laleu, B.; Lautens, M. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9164.
- [23] (a) Martins, A.; Alberico, D.; Lautens, M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4827.
(b) Martins, A.; Lautens, M. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8705.
- [24] Ferraccioli, R.; Carenzi, D.; Rombolà, O.; Catellani, M. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4759.
- [25] Thansandote, P.; Raemy, M.; Rudolph, A.; Lautens, M. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5255.
- [26] Thansandote, P.; Chong, E.; Feldmann, K.-O.; Lautens, M. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3495.
- [27] Candito, D. A.; Lautens, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3312.
- [28] Deledda, S.; Motti, E.; Catellani, M. *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 741.
- [29] Wilhelm, T.; Lautens, M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4053.
- [30] Martins, A.; Lautens, M. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5095.
- [31] (a) Jiao, L.; Bach, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12990.
(b) Jiao, L.; Herdtweck, E.; Bach, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14563.
- [32] Dong, Z.; Dong, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18350.
- [33] Wang, X.-C.; Gong, W.; Fang, L.-Z.; Zhu, R.-Y.; Li, S.; Engle, K. M.; Yu, J.-Q. *Nature* **2015**, *519*, 334.
- [34] Dong, Z.; Wang, J.; Dong, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5887.
- [35] (a) Cassar, L. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253.
(b) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467.
- [36] Negishi, E.-I.; Anastasia, L. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1979.
- [37] Motti, E.; Rossetti, M.; Bocelli, G.; Catellani, M. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3741.
- [38] Gallazzi, M. C.; Hanlon, T. L.; Vitulli, G.; Porri, L. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, C45.
- [39] Sundermeier, M.; Zapf, A.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1661.
- [40] (a) Mariampillai, B.; Alberico, D.; Bidau, V.; Lautens, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14436.
(b) Mariampillai, B.; Alliot, J.; Li, M.; Lautens, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15372.
- [41] Zhao, Y.-B.; Mariampillai, B.; Candito, D. A.; Laleu, B.; Li, M.; Lautens, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 1849.
- [42] Barluenga, J.; Valdes, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7486.
- [43] Chen, Z.-S.; Duan, X.-H.; Wu, L.-Y.; Ali, S.; Ji, K.-G.; Zhou, P.-X.; Liu, X.-Y.; Liang, Y.-M. *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 6918.
- [44] Zhou, P.-X.; Ye, Y.-Y.; Ma, J.-W.; Zheng, L.; Tang, Q.; Qiu, Y.-F.; Song, B.; Qiu, Z.-H.; Xu, P.-F.; Liang, Y.-M. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6627.
- [45] Shi, H.; Babinski, D. J.; Ritter, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3775.
- [46] Sun, F.; Gu, Z. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2222.

(Zhao, X.)