

金属催化不饱和烃的官能化应用于吡咯烷和吡咯啉类化合物的合成

张金刚 吴正兴 谢芳* 张万斌*

(上海交通大学化学化工学院 上海市手性药物分子工程重点实验室 上海 200240)

摘要 吡咯烷和吡咯啉作为重要的结构单元在医药、农药、材料等领域中具有广泛应用, 多年来许多关于此类结构的合成方法被广泛报道. 近年来, 伴随金属有机化学的快速发展, 金属催化不饱和烃的官能化反应具有高效性和多样性等优点, 逐渐成为有机合成方法学的研究热点. 因此通过金属催化不饱和烃的官能化反应构建吡咯烷和吡咯啉结构具有重要的意义. 概述了各种金属催化的不同类型不饱和烃的官能化反应合成吡咯烷和吡咯啉类化合物的进展.

关键词 金属催化; 不饱和烃; 官能化; 吡咯烷; 吡咯啉

Metal-Catalyzed Unsaturated Hydrocarbon Functionalization Applied in the Synthesis of Pyrrolidines and Pyrrolines

Zhang, Jingang Wu, Zhengxing Xie, Fang* Zhang, Wanbin*

(Shanghai Key Laboratory for Molecular Engineering of Chiral Drugs, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract Pyrrolidines and pyrrolines, as important building blocks, are widely applied in the fields of medicine, agriculture and materials. Many synthetic methods for the preparation of pyrrolidines and pyrrolines have been reported over the past few years. Recently, following the rapid development of organometallic chemistry, the metal-catalyzed functionalization of unsaturated hydrocarbons has gradually become the research focus of organic synthesis methodology, due to the high efficiency and diversity of functionalization. Therefore the constructions of pyrrolidines and pyrrolines using metal-catalyzed unsaturated hydrocarbon functionalization are important and very useful. The development of metal-catalyzed functionalizations of different types of unsaturated hydrocarbons for the synthesis of pyrrolidines and pyrrolines is summarized.

Keywords metal-catalyzed; unsaturated hydrocarbon; functionalization; pyrrolidine; pyrroline

吡咯烷和吡咯啉作为重要的结构单元常见于天然产物、药物分子以及合成中间体中, 广泛应用于医药、农药、材料等领域^[1], 比如含吡咯烷结构的化合物如核苷^[1a]、生物碱^[1b]、氨基酸^[1m]以及含吡咯啉结构的化合物如抗恶性肿瘤细胞增生药^[1i~1k]、米喔斯明^[1j]、5-HT₆受体拮抗剂中间体^[1n]等(图 1). 鉴于吡咯烷和吡咯啉结构的重要性, 多年来此类结构引起药学和化学研究者的广泛关注^[2].

近年来随着金属有机化学的发展, 金属催化的不饱和烃的官能化反应已成为由简单易得的不饱和烃出发构建高附加值的功能分子的强有力手段^[3,4]. 与传统的合成方法相比, 该类策略不仅更为高效, 而且由于金属催化剂的引入产生不同的机理路径, 为构建多样性的分

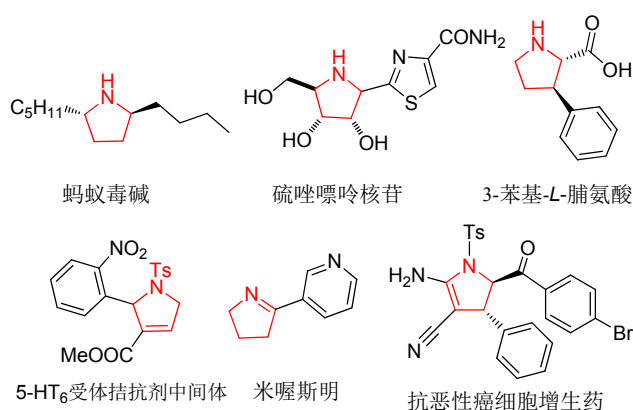


图 1 重要的吡咯烷和吡咯啉结构
Figure 1 Important pyrrolidines and pyrrolines

* Corresponding authors. E-mail: xiefang@sjtu.edu.cn; wanbin@sjtu.edu.cn
Received February 1, 2018; revised February 24, 2018; published online March 8, 2018.
Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21572129).
国家自然科学基金(No. 21572129)资助项目.

子结构提供了更为丰富的方法. 本文主要概述利用金属催化不饱和烃(如烯烃、炔烃、共轭二烯及联烯等)的官能化策略合成吡咯啉和吡咯烷类氮杂环化合物的研究进展.

1 金属催化的不饱和烃官能化反应合成吡咯啉

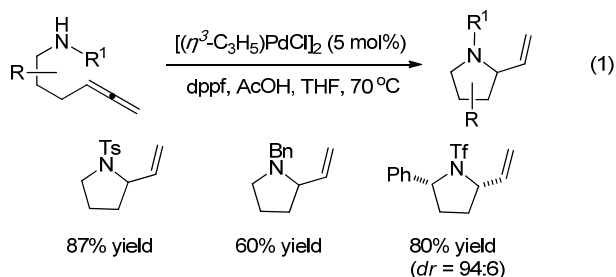
近些年, 金属催化的不饱和烃官能化反应合成吡咯啉取得了较大进展, 可以分为氢胺化反应^[5]、Wacker-Type 反应^[6]、氧化剂作用下的双官能化反应^[7-9]及卤代烃参与的胺碳化反应^[10]等.

1.1 氢胺化反应

金属催化的不饱和烃的氢胺化反应研究较多, 各种金属催化的不同类型的饱和烃的氢胺化反应都有报道^[5].

1.1.1 联烯的氢胺化反应

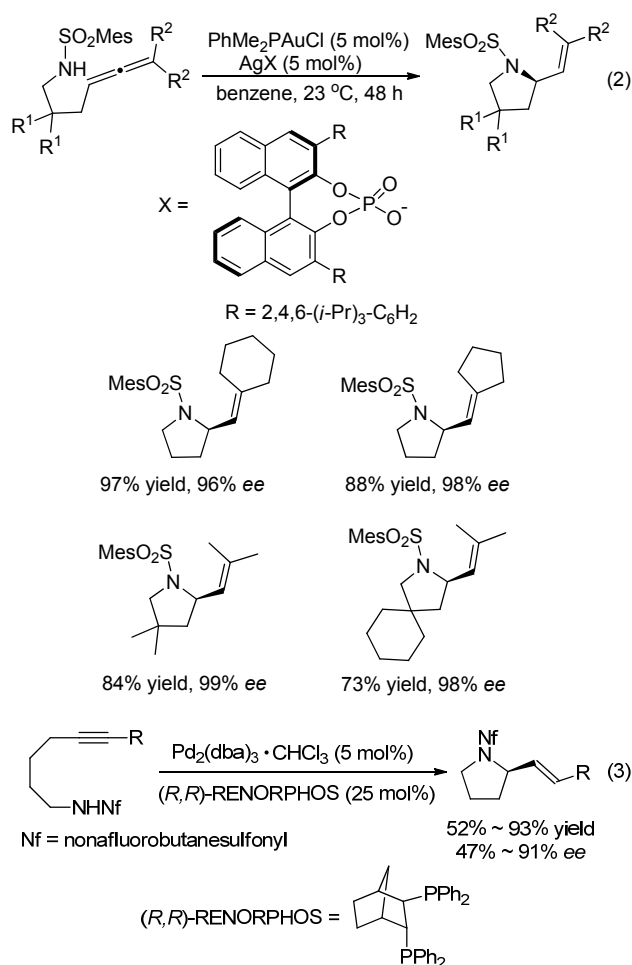
1998 年, Yamamoto 小组^[5a]报道了首例金属钯催化的丙二烯类结构的分子内氢胺化反应(Eq. 1). 该小组以 γ -胺基丙二烯化合物为底物, 烯丙基氯化钯(II)二聚体为催化剂, 在 1,1'-双(二苯基膦)二茂铁(dppf)和添加剂醋酸作用下, 于四氢呋喃溶剂中 70 °C 下反应即可得到 2-乙烯基取代的吡咯烷类化合物, 产物中的乙烯基可进一步转化成其它官能团.



2007 年, Toste 小组^[5b]用 $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{PAuCl}$ 作为催化剂, 添加催化量的手性磷酸银, 在溶剂苯中于 23 °C 下反应 48 h, 通过丙二烯类化合物的分子内不对称氢胺化反应合成了手性的 2-取代吡咯烷类化合物(Eq. 2). 其产物中的双键可以进一步进行各种转化合成含不同官能团的吡咯烷类结构.

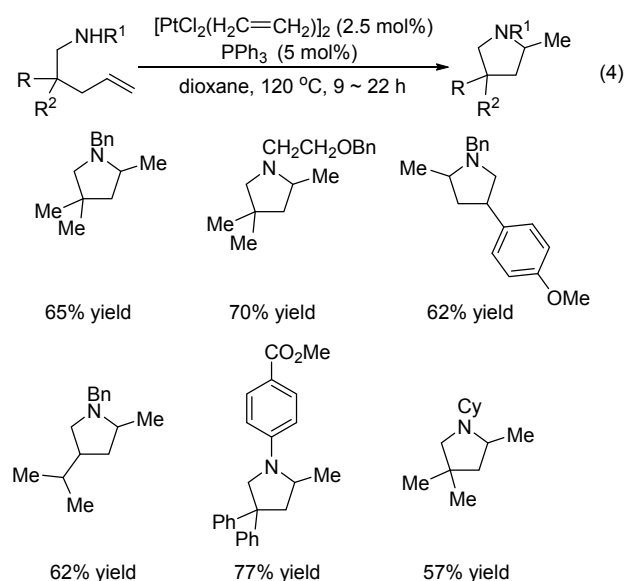
1.1.2 炔烃的氢胺化反应

2004 年, Yamamoto 小组^[5c]报道了在金属钯的催化下, 通过引入一种双膦配体(*R,R*)-RENORPHOS, 实现了炔烃的分子内不对称氢胺化反应, 合成了 2-烯基取代的吡咯烷类化合物(Eq. 3). 该反应可能的机理是炔烃在钯的催化下先异构化成丙二烯类结构, 然后发生丙二烯类化合物的分子内氢胺化.



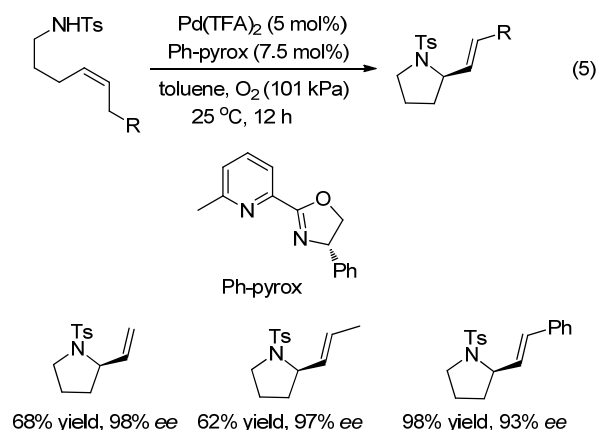
1.1.3 烯烃的氢胺化反应

2005 年, Widenhoefer 小组^[5d]报道了在金属铂的催化下, 120 °C 下在二氧六环溶剂中反应 16 h, 以 57%~77% 的产率得到了吡咯烷类化合物(Eq. 4).



1.2 Wacker-Type 反应

Wacker-Type 反应作为一种重要的烯烃官能化反应在吡咯烷的合成中也有应用^[6]。比如 Stahl 小组在其前期工作的基础上^[6a], 于 2011 年报道了在金属钯催化下, 通过引入吡啶噁唑啉配体实现了不对称 Wacker-Type 反应, 合成了 2-位烯基取代的吡咯烷类化合物(Eq. 5)^[6b]。当使用 Ph-pyrox 配体时反应的立体选择性最好, 以最高达 98% 的 *ee* 值得到吡咯烷衍生物。



1.3 氧化剂作用下烯烃的双官能化反应

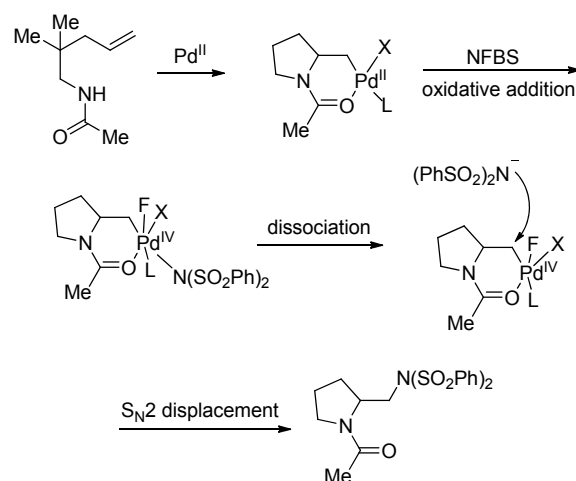
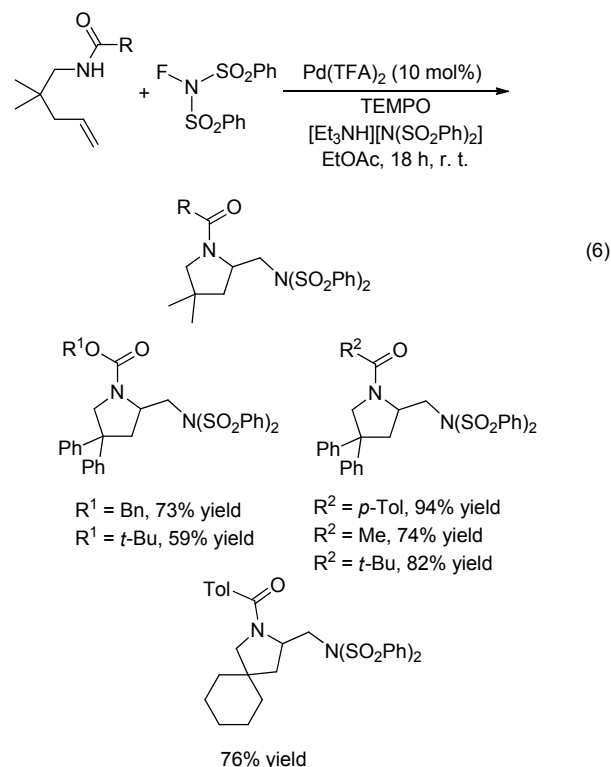
在外加氧化剂的作用下通过过渡金属催化烯烃的双官能化反应实现吡咯烷的合成也有不少报道^[7,8,9]。主要分为双胺化反应^[7]、胺基氧化化反应^[8]和胺碳化反应^[9]。

1.3.1 双胺化反应

2009 年, Michael 小组^[7b]以 γ -胺基烯类化合物为原料, *N*-氟代双苯磺酰胺(NFBS)为氧化剂, 在三氟醋酸钯的催化下, 加入 $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{N}(\text{SO}_2\text{Ph})_2]$ 和四甲基哌啶氮氧化物(TMPO), 在室温下于乙酸乙酯中反应 18 h, 即可以 59%~94% 的产率得到胺基取代的吡咯烷结构(Eq. 6)。该反应的机理是在 Pd(II) 的活化下, 氮原子对烯烃进行亲核进攻, 在 NFBS 作用下, Pd(II) 被氧化成 Pd(IV), 然后发生 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应生成胺基取代的吡咯烷类化合物(Scheme 1)。

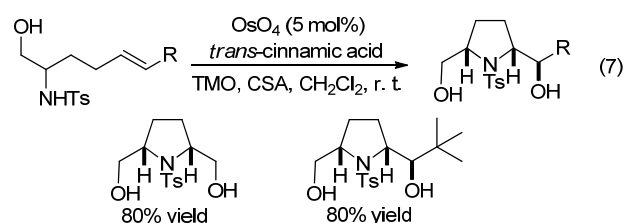
1.3.2 胺基氧化化反应

2006 年, Donohoe 小组^[8a]报道了金属钌催化的烯烃的分子内胺基氧化反应合成吡咯烷类化合物(Eq. 7)。该小组以含有氨基醇结构的烯烃为起始原料, OsO_4 为催化剂, Me_3NO 为氧化剂, 在反式-柠檬酸和樟脑磺酸存在下, 二氯甲烷溶剂中室温下搅拌, 即可以较高的产率得到吡咯烷类产物。该邻位胺基醇类结构产物中的羟基也可进一步转化成其他官能团。



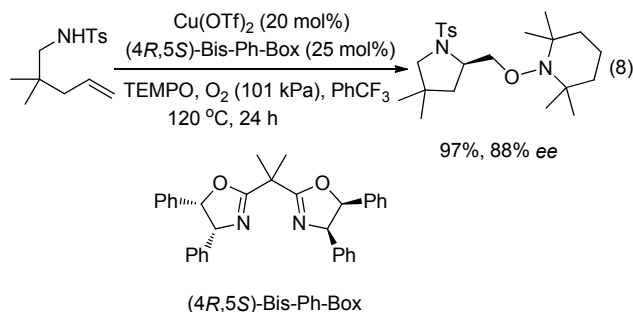
图式 1 钯催化烯烃的 1,2-双胺化反应机理

Scheme 1 Mechanism of Pd-catalyzed 1,2-diamination of alkenes



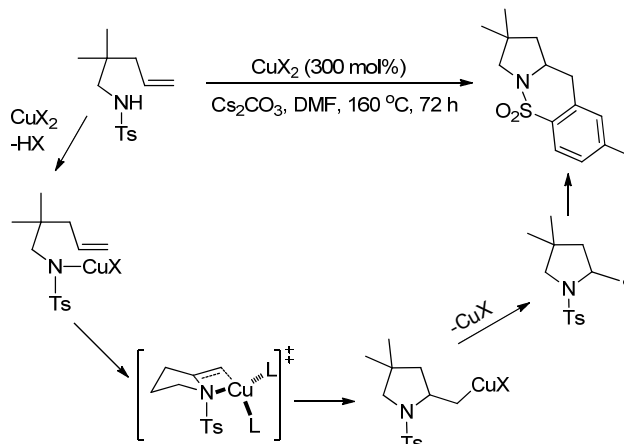
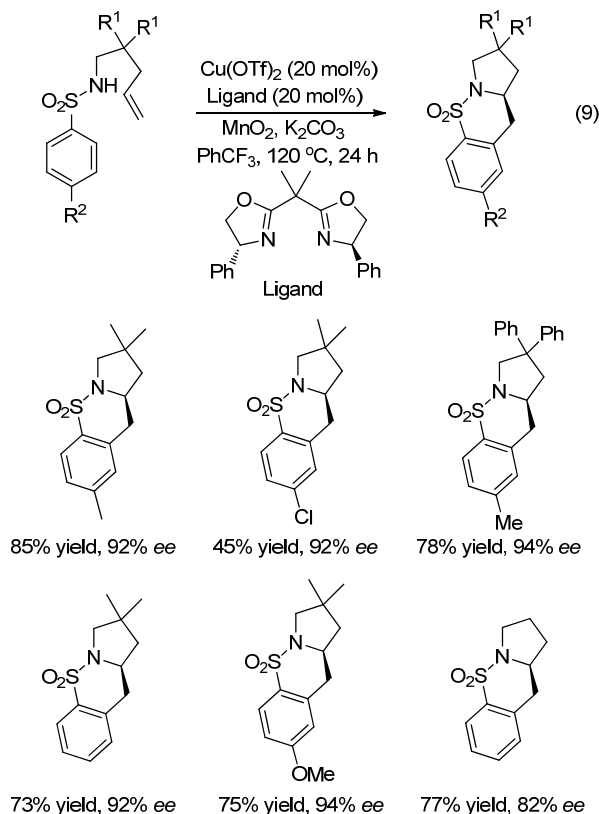
2008 年, Chemler 小组^[8b]报道了 γ -胺基烯底物的分子内不对称胺基氧化化反应(Eq. 8)。该反应以 $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 为催化剂, 四甲基哌啶氮氧化物(TEMPO)为氧

源, PhCF_3 为溶剂, 在(4*R*,5*S*)-Bis-Ph-Box 手性配体的作用下于 120 °C 反应 24 h, 实现了端位烯烃的不对称胺基氧化反应, 以 97% 的产率和 88% 的 *ee* 值合成了手性的 2-位取代的吡咯烷类化合物。



1.3.3 胺碳化反应

通过烯炔胺化反应合成吡咯烷类结构也有几例报道^[9]。2007 年, Chemler 小组^[9d]用 $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 作为催化剂, MnO_2 作为氧化剂, 在手性双噁唑啉配体作用下, 实现了铜催化分子内的不对称碳胺化反应(Eq. 9)。反应以 45%~85% 的产率, 82%~94% 的 *ee* 值构建了一种含有吡咯烷的三环骨架结构。该反应得到的产物可以去除磺酰基得到具有高光学活性的 2-苯基吡咯烷类结构。此类反应机理为铜催化的自由基机理。涉及到烯炔插入 N—Cu 键, C—Cu 键均裂形成自由基, 芳环上 C—H 键活化等关键步骤(Scheme 2)^[9b~9d]。该方法已经成功应用于一

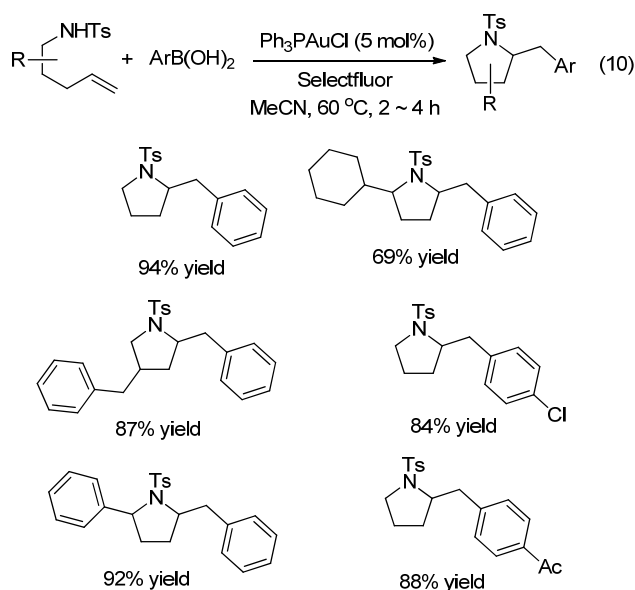


图式 2 铜参与的烯炔胺化反应机理

Scheme 2 Mechanism of Cu-promoted carbamination of alkenes

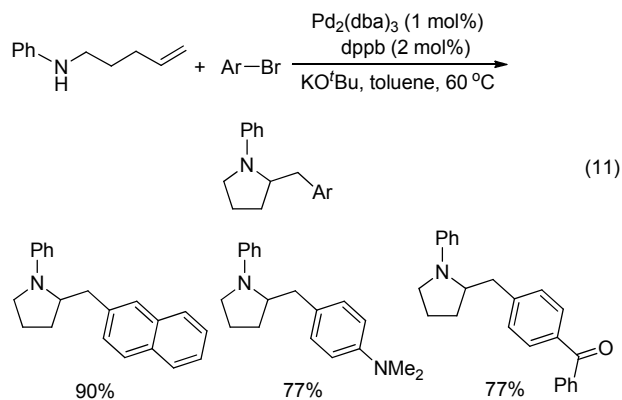
种天然产物(*S*)-娃儿藤碱的不对称全合成中^[9e]。

2010 年, 张立明小组^[9j]以 γ -胺基烯炔化合物和芳基硼酸为底物, Selectfluor 为氧化剂, 在金催化下于 60 °C 下反应 2~4 h, 以 69%~94% 的产率得到 α -芳基亚甲基取代的吡咯烷类结构(Eq. 10)。同年, Toste 小组^[9j]独立报道了以胺基烯炔化合物和芳基硼酸为底物, 金催化的烯炔的胺化反应合成吡咯烷类衍生物。



1.4 卤代烃参与的胺碳化反应

Wolfe 小组^[10]在卤代烃参与的烯炔胺化反应构建吡咯烷领域进行了系统的研究。2004 年, Wolfe 等^[10a]用 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 作为催化剂, 1,4-双(二苯膦)丁烷(dppb)作用下, 实现了 γ -胺基烯炔和芳基卤化物之间的胺碳化反应, 合成了一系列 2 位取代的吡咯烷类化合物(Eq. 11)。



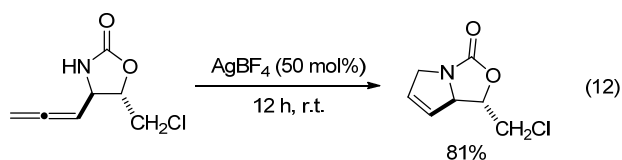
2 金属催化的不饱和烃官能化反应合成吡咯啉

近些年金属催化的不饱和烃官能化反应合成吡咯啉也有较大进展,可以分为氢胺化反应^[11]、预活化底物参与的烯炔官能化反应^[12]及氧化剂作用下烯炔官能化反应^[13]等。

2.1 氢胺化反应

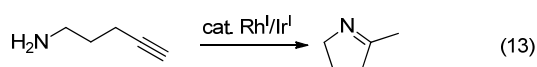
2.1.1 联烯的氢胺化反应

联烯的分子内氢胺化反应最早通过四氟硼酸银催化完成。早在 1998 年, Steckhan 小组^[11a]就以含有丙二烯基团的酰胺为底物, AgBF_4 为催化剂, 在二氯甲烷溶剂中室温下搅拌 12 h, 实现了分子内的氢胺化反应, 以 81% 的产率合成了 3-吡咯啉衍生物(Eq. 12)。



2.1.2 炔烃的氢胺化反应

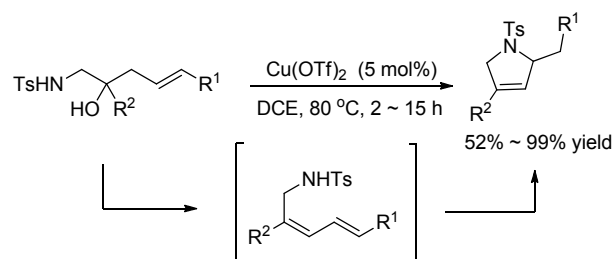
金属 Ir、Rh、Cu、Ag 和 Au 等都可以催化炔烃的氢胺化反应, 利用 γ -胺基炔的分子内氢胺化反应合成 1-吡咯啉类结构是一种简单高效的方法。Messerle 小组^[11b~11h, 11j]在炔烃氢胺化领域做了比较系统的工作, 报道了一系列 Rh 或 Ir 催化的末端炔烃的分子内氢胺化反应(Eq. 13), 双齿 N,N -或 N,P -配体配位的 Rh 或 Ir 催化剂都能高效地催化 4-戊炔-1-胺的氢胺化, 其中 N,N -或 N,P -配体配位的 Rh 催化剂 TON 值高达 9.6×10^4 。2009 年 Messerle 小组^[11i]用双齿吡啶类配体配位的银作为催化剂, 也高效地实现了该反应。



2.1.3 烯炔的氢胺化反应

2010 年, Chan 小组^[11k]报道了高烯丙基醇作为一种

共轭二烯前驱物的氢胺化反应, 以 $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 作为催化剂, 在比较温和的条件下高效地合成 3-吡咯啉类化合物(Scheme 3)。作者推测的一个可能的机理是在铜催化下, 高烯丙基醇先脱水形成共轭二烯中间体, 中间体在铜的活化下发生分子内氢胺化反应得到 3-吡咯啉类产物。



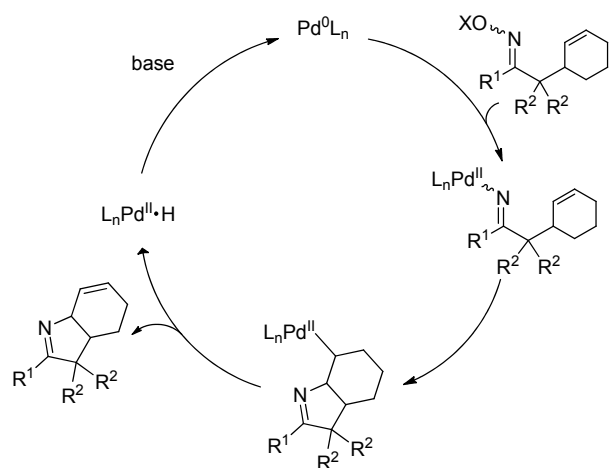
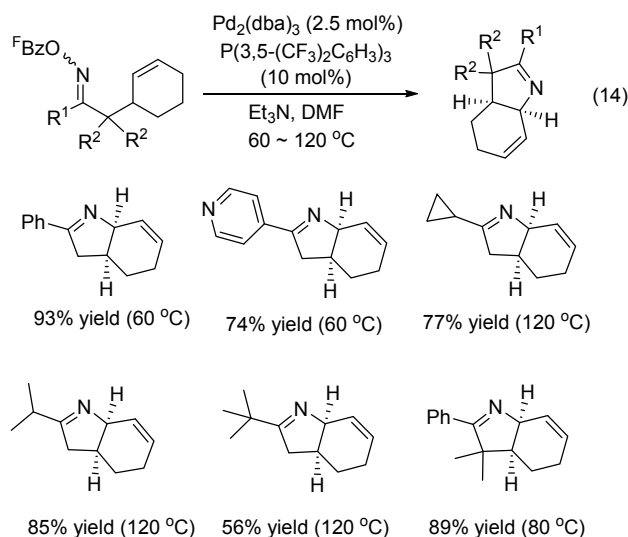
图式 3 铜催化烯炔的分子内氢胺化反应
Scheme 3 Cu-catalyzed hydroamination of alkenes

2.2 预活化底物参与的烯炔官能化反应

预活化底物如脲基酯类结构参与的烯炔官能化反应是一类重要的合成吡咯啉化合物的方法。脲基酯类底物不同于一般的胺类底物, $\text{Pd}(0)$ 可以与脲基酯发生氧化加成形成 $\text{Pd}(\text{II})$ 中间体, 然后通过后续反应实现烯炔的官能化。反应中无需氧化剂的参与即可实现催化循环, 因此脲基酯类底物可以被认为是预活化的底物。

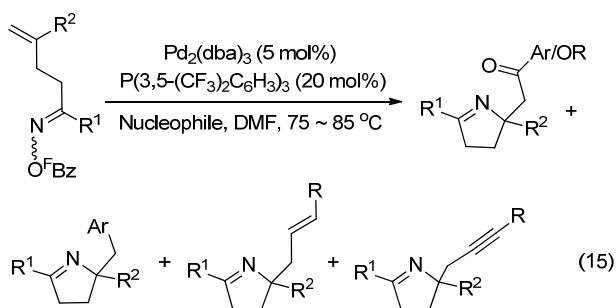
2012 年, Bower 小组^[12a]用 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 作为催化剂, $\text{P}(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$ 为配体, $60 \sim 120^\circ\text{C}$ 下在 DMF 溶剂中以 56%~93% 的产率实现了 Narasaka-Heck 环化反应, 合成了含 1-吡咯啉的双环骨架结构(Eq. 14)。钯催化的含脲基酯的烯炔底物的分子内环化反应是由 Narasaka^[12a, 14]最早报道的, 该反应的机理是钯先与底物发生氧化加成, 然后烯炔插入 $\text{N}-\text{Pd}$ 键, 继而发生 β -H 消除和还原消除反应得到吡咯啉类衍生物(Scheme 4)。已有的关于 Narasaka-Heck 反应的报道对脲基酯底物的电子云密度和立体位阻要求比较严苛, 同时还有水解和贝克曼重排等竞争反应, 因此该反应在合成应用中受到了很大的限制。Bower 小组通过引入 $\text{P}(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$ 配体大大增加了 Narasaka-Heck 环化反应的普适性和高效性, 从而立体选择性地构建了含 1-吡咯啉结构骨架的双环化合物。此方法给合成含氮杂环化合物提供了一种具有普适性的新方法(Eq. 14)。

2015 年, Bower 小组^[12b]报道了多种类型的烯炔分子内的碳胺化反应(Eq. 15), 分别得到了含羰基、芳基、烯基和炔基的 1-吡咯啉类衍生物。具体过程是, $\text{Pd}(0)$ 通过与脲基酯中 $\text{N}-\text{O}$ 键氧化加成形成 $\text{N}-\text{Pd}(\text{II})$ 中间体, 然后烯炔插入 $\text{N}-\text{Pd}$ 键, 得到的烷基 $\text{Pd}(\text{II})$ 中间体与亲核试剂作用生成 1,2-碳胺化的产物(以 1,2-胺基芳基化反应为例, 机理见 Scheme 5)。该小组实现了烯炔的 1,2-



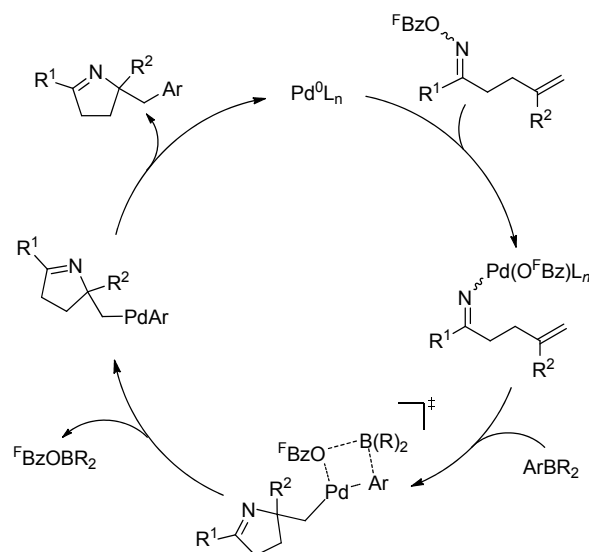
图式 4 钯催化的烯烃的 Narasaka-Heck 反应机理

Scheme 4 Mechanism of Pd-catalyzed Narasaka-Heck reaction of alkenes



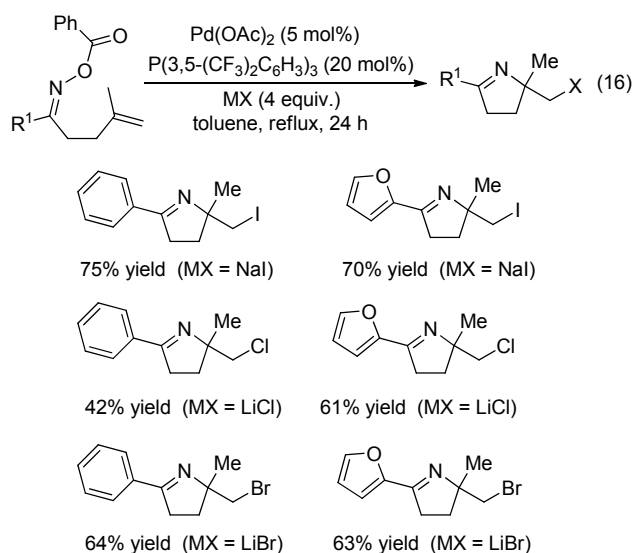
胺基羰基化、1,2-胺基芳基化、1,2-胺基烯基化和 1,2-胺基炔基化反应, 多样性地合成了一系列吡咯啉类衍生物。

2015 年, 童晓峰小组^[12c]以 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 作为催化剂, 在 $\text{P}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$ 的作用下, 通过引入卤素实现了 Pd(II)催化的 γ,δ -不饱和脲基酯的胺卤化反应, 以 42%~75% 的产率合成了 1-吡咯啉类结构衍生物(Eq. 16)。



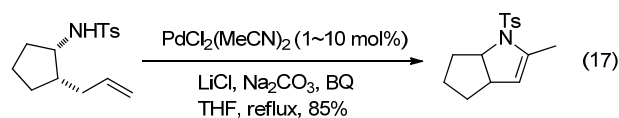
图式 5 钯催化的烯炔碳胺化反应机理

Scheme 5 Mechanism of Pd-catalyzed carboamination of alkenes



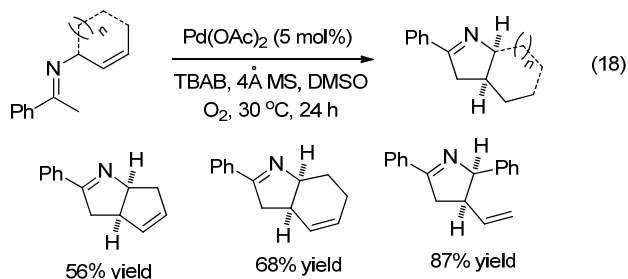
2.3 需氧化剂参与的烯炔官能化反应

早在 1982 年, Hegedus 小组^[13a]就用顺式-邻位烯丙基取代的环戊基胺为底物, 乙腈氯化钯为催化剂, 苯醌为氧化剂, 碳酸钠和氯化锂为添加剂, 在四氢呋喃(THF)溶剂中回流, 通过 Pd(II)催化的 Wacker 环化反应合成了 1-吡咯啉类结构化合物(Eq. 17)。1983 年, Venanzi 小组^[13b]报道了通过伯胺类烯炔的氧化环化合成 1-吡咯啉类结构的反应。



2013 年, Glorius 小组^[13c]用 *N*-烯丙基取代的亚胺化

合物为底物, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 为催化剂, 四丁基溴化铵(TBAB)为添加剂, 氧气作为氧化剂, 在二甲亚砜(DMSO)溶剂中于 30°C 下反应 24 h, 发生分子内 Heck 环化反应, 以 56%~87% 的产率, 在温和的条件下得到了 1-吡咯啉类化合物(Eq. 18).



3 结论与展望

金属催化不饱和烃的官能化反应构建吡咯烷和吡咯啉结构具有重要的意义, 近年来通过各种金属催化的不饱和烃的官能化合成吡咯烷和吡咯啉类化合物的策略也取得了不小的进展. 整体可以分为氢胺化等加成反应、预活化底物参与的烯烃官能化反应及需氧化剂参与的烯烃官能化反应. 其中通过预活化底物参与的反应及需氧化剂参与的反应可以得到含烯基官能团或含其它官能团的产物, 这提供了后续地进一步衍生的可能. 此外, 比较预活化底物参与的反应及氧化剂参与的反应这两种类型, 可以看出氧化剂参与的反应通过外加的氧化剂避免了预活化底物的使用, 是一种更简单直接的合成策略. 部分报道中使用氧气作为氧化剂更体现了反应的经济性.

虽然如此, 此领域还存在以下不足: (1)反应基本上通过分子内反应实现, 含烯基的胺类底物的合成还不够简单, 反应的进一步普及应用还存在一定的限制. 能否开发出简单胺类底物与不饱和烃的分子间反应, 从而实现吡咯烷和吡咯啉结构的构建, 是此领域的机遇与挑战; (2)氧化剂参与的反应在合成策略上相比其它的方法具有优势, 但应用氧气作为氧化剂实现反应的例子还不多, 开发更多的氧气为氧化剂的反应也是此领域中的热点; (3)金属催化下通过不对称合成构建手性的吡咯烷和吡咯啉结构也具有重要的理论和实际应用价值, 但目前报道有限, 此领域也是今后很有价值的研究方向.

References

- [1] (a) Kini, G. D.; Hennen, W. J.; Robins, R. K. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4436.
(b) Arredondo, V. M.; Tian, S.; McDonald, F. E.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3633.
(c) Yu, S.; Saenz, J.; Srirangam, J. K. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1699.
(d) Ortega, H. G.; Crusats, J.; Feliz, M.; Ribo, J. M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4170.

- (e) Bullington, J. L.; Wolff, R. R.; Jackson, P. F. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9439.
- (f) Shenoy, S. L.; Cohen, D.; Erkey, C.; Weiss, R. A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 1484.
- (g) Lee, D.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6870.
- (h) Azioune, A.; Ben Slimane, A.; Ait Hamou, L.; Pleuvy, A.; Chehimi, M. M.; Perruchot, C.; Armes, S. P. *Langmuir* **2004**, *20*, 3350.
- (i) Butler, M. S. *J. Nat. Prod.* **2004**, *67*, 2141.
- (j) Magedov, I. V.; Luchetti, G.; Evdokimov, N. M.; Manpadi, M.; Steelant, W. F. A.; Van Slambrouck, S.; Tongwa, P.; Antipin, M. Y.; Kornienko, A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 1392.
- (k) Gupta, R.; Walunj, S. S.; Tokala, R. K.; Parsa, K. V.; Singh, S. K.; Pal, M. *Curr. Drug Targets* **2009**, *10*, 71.
- (l) More, S. S.; Krishna Mohan, T.; Sateesh Kumar, Y.; Syam Kumar, U. K.; Patel, N. B. *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 831.
- (m) Servillo, L.; Giovane, A.; Balestrieri, M. L.; Cautela, D.; Castaldo, A. D. *J. Agric. Food Chem.* **2011**, *59*, 274.
- (n) Grychowska, K.; Satala, G.; Kos, T.; Partyka, A.; Colacino, E.; Chaumont-Dubel, S.; Bantreil, X.; Wesolowska, A.; Pawlowski, M.; Martinez, J.; Marin, P.; Subra, G.; Bojarski, A. J.; Lamaty, F.; Popik, P.; Zajdel, P. *ACS Chem. Neurosci.* **2016**, *7*, 972.
- [2] (a) Nakamura, I.; Yamamoto, Y. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2127.
(b) Cai, T.; Hu, B.; Lv, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, *25*, 1311 (in Chinese).
(蔡超君, 胡炳成, 吕春绪, 有机化学, **2005**, *25*, 1311.)
(c) Fan, H.; Peng, J. N.; Hamann, M. T.; Hu, J. F. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 264.
(d) Bhardwaj, V.; Gumber, D.; Abbot, V.; Dhiman, S.; Sharma, P. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 15233.
(e) Khajuria, R.; Dham, S.; Kapoor, K. K. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 37039.
(f) Feng, J. J.; Zhang, J. L. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6651.
(g) Wang, Q.; Chang, H.; Wei, W.; Liu, Q.; Gao, W.; Li, Y.; Li, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 939 (in Chinese).
(王清宇, 常宏宏, 魏文琰, 刘强, 高文超, 李彦威, 李兴, 有机化学, **2016**, *36*, 939.)
(h) Gholap, S. S. *Eur. J. Med. Chem.* **2016**, *110*, 13.
(i) Shimizu, S. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2730.
(j) Wei, X.; Handoko, D. D.; Pather, L.; Methven, L.; Elmore, J. S. *Food Chem.* **2017**, *232*, 531.
(k) Gao, Y.; Xiao, Z.; Liu, L.; Huang, P. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 1189 (in Chinese).
(高燕娇, 肖振华, 刘良先, 黄培强, 有机化学, **2017**, *37*, 1189.)
(l) Zhu, C.; Feng, J.; Zhang, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 1165 (in Chinese).
(朱超泽, 冯见君, 张俊良, 有机化学, **2017**, *37*, 1165.)
- [3] (a) Ager, D. J.; Prakash, I.; Schaad, D. R. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 835.
(b) Bennani, Y. L.; Hanessian, S. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3161.
(c) Gribble, G. W. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 141.
(d) Bataille, C. J. R.; Donohoe, T. J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 114.
(e) Wang, J.; Cui, D. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 1163 (in Chinese).
(王剑, 崔冬梅, 有机化学, **2016**, *36*, 1163.)
(f) Cai, S.-H.; Da, B.-C.; Zhou, J.-H.; Xu, Y.-H.; Loh, T.-P. *Chin. J. Chem.* **2016**, *34*, 1076.
(g) Wu, Z.; Zhang, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 2250 (in Chinese).
(吴正兴, 张万斌, 有机化学, **2017**, *37*, 2250.)
- [4] (a) Pandey, G.; Banerjee, P.; Gadre, S. R. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4484.
(b) Müller, T. E.; Hultsch, K. C.; Yus, M.; Foubelo, F.; Tada, M. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795.
(c) Huang, L. B.; Arndt, M.; Gooßen K.; Heydt, H.; Gooßen, L. J. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2596.
- [5] For allene:
(a) Meguro, M.; Yamamoto, Y. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5421.
(b) Hamilton, G. L.; Kang, E. J.; Mba, M.; Toste, F. D. *Science*

- 2007, 317, 496.
For alkyne:
(c) Lutete, L. M.; Kadota, I.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1622.
For isolated alkene:
(d) Bender, C. F.; Widenhoefer, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1070.
(e) Jiang, H. J.; Liu, K.; Yu, J.; Zhang, L.; Gong, L. *Z. Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 11931.
(f) Gurak, John A.; Engle, Keary M. *Synlett* **2017**, 28, 2057.
- [6] (a) Fix, S. R.; Brice, J. L.; Stahl, S. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 164.
(b) McDonald, R. I.; White, P. B.; Weinstein, A. B.; Tam, C. P.; Stahl, S. S. *Org. Lett.* **2011**, 13, 2830.
- [7] (a) Muñiz, K.; Streuff, J.; Hövelmann, C. H.; Núñez, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 7125.
(b) Sibbald, P. A.; Michael, F. E. *Org. Lett.* **2009**, 11, 1147.
(c) Sibbald, P. A.; Rosewall, C. F.; Swartz, R. D.; Michael, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15945.
(d) Wang, Y. F.; Zhu, X.; Chiba S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 3679.
- [8] (a) Donohoe, T. J.; Churchill, G. H.; Wheelhouse, K. M. P.; Glosop, P. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 8025.
(b) Fuller, P. H.; Kim, J. W.; Chemler, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17638.
- [9] (a) Ney, J. E.; Wolfe, J. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 3605.
(b) Sherman, E. S.; Chemler, S. R.; Tan, T. B.; Gerlits, O. *Org. Lett.* **2004**, 6, 1573.
(c) Sherman, E. S.; Fuller, P. H.; Kasi, D.; Chemler, S. R. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 3896.
(d) Zeng, W.; Chemler, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12948.
(e) Zeng, W.; Chemler, S. R. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 6045.
(f) Rosewall, C. F.; Sibbald, P. A.; Liskin, D. V.; Michael, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9488.
(g) Sibbald, P. A.; Rosewall, C. F.; Swartz, R. D.; Michael, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15945.
(h) Lemen, G. S.; Wolfe, J. P. *Org. Lett.* **2010**, 12, 2322.
(i) Zhang, G. Z.; Cui, L.; Wang, Y. Z.; Zhang, L. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1474.
(j) Brenzovich, W. E.; Benitez, D.; Lackner, A. D.; Shunatona, H. P.; Tkatchouk, E.; Goddard, W. A.; Toste, F. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 5519.
(k) Tkatchouk, E.; Mankad, N. P.; Benitez, D.; Goddard, W. A.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14293.
- [10] (a) Ney, J. E.; Wolfe, J. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 3605.
(b) Ney, J. E.; Hay, M. B.; Yang, Q. F.; Wolfe, J. P. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1614.
(c) Lemen, G. S.; Wolfe, J. P. *Org. Lett.* **2010**, 12, 2322.
- [11] (a) Schierle, K.; Vahle, R.; Steckhan, E. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 509.
(b) Field, L. D.; Messerle, B. A.; Wren, S. L. *Organometallics* **2003**, 22, 4393.
(c) Burling, S.; Field, L. D.; Li, H. L.; Messerle, B. A.; Turner, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3179.
(d) Burling, S.; Field, L. D.; Messerle, B. A.; Turner, P. *Organometallics* **2004**, 23, 1714.
(e) Field, L. D.; Messerle, B. A.; Vuong, K. Q.; Turner, P. *Organometallics* **2005**, 24, 4241.
(f) Field, L. D.; Messerle, B. A.; Vuong, K. Q.; Turner, P.; Failes, T. *Organometallics* **2007**, 26, 2058.
(g) Burling, S.; Field, L. D.; Messerle, B. A.; Rumble, S. L. *Organometallics* **2007**, 26, 4335.
(h) Field, L. D.; Messerle, B. A.; Vuong, K. Q.; Turner, P. *Dalton Trans.* **2009**, 3599.
(i) Beeren, S. R.; Dabb, S. L.; Messerle, B. A. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 309.
(j) Beeren, S. R.; Dabb, S. L.; Edwards, G.; Smith, M. K.; Willis, A. C.; Messerle, B. A. *New J. Chem.* **2010**, 34, 1200.
(k) Rao, W. D.; Kothandaraman, P.; Koh, C. B.; Chan, P. W. H. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 2521.
(l) Rumble, S. L.; Page, M. J.; Field, L. D.; Messerle, B. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2226.
(m) Rossom, W. V.; Matsushita, Y.; Ariga, K.; Hill, J. P. *RSC Adv.* **2014**, 4, 4897.
(n) Shin, Y. H.; Maheswara, M.; Hwang, J. Y.; Kang, E. J. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2305.
(o) Gao, P. C.; Sipos, G.; Foster, D.; Dorta, R. *ACS Catal.* **2017**, 7, 6060.
(p) Timmerman, J. C.; Laulhé, S.; Widenhoefer, R. A. *Org. Lett.* **2017**, 19, 1466.
- [12] (a) Faulkner, A.; Bower, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 1675.
(b) Faulkner, A.; Scott, J. S.; Bower, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 7224.
(c) Chen, C.; Hou, L. L.; Cheng, M.; Su, J. H.; Tong, X. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 3092.
- [13] (a) Hegedus, L. S.; McKearin, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2444.
(b) Pugin, B.; Venanzi, L. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6877.
(c) Shi, Z. Z.; Suri, M.; Glorius, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 4892.
- [14] (a) Tsutsui, H.; Narasaka, K. *Chem. Lett.* **1999**, 28, 45.
(b) Tsutsui, H.; Kitamura, M.; Narasaka, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, 75, 1451.

(Cheng, F.)