

醛基为受体的氧化自由基加成反应研究进展

孔黎春 周雨露 罗芳 朱钢国*

(浙江师范大学化学系 先进催化材料教育部重点实验室 金华 321004)

摘要 酮是许多天然产物、药物活性分子或新材料的基本结构单元, 所以, 发展简单、高效的酮合成方法非常重要。近年来, 醛基为受体的氧化自由基加成反应得到了较快发展, 该反应可以实现从醛到酮的一步转化, 为各种酮包括环状酮和开链酮的快速合成提供了新途径。反应经历了烷氧自由基的形式 1,2-氢迁移、单电子氧化和脱质子等步骤。主要对这方面的工作进展进行了介绍。

关键词 醛; 自由基加成; 酮; 1,2-氢迁移; 单电子转移

Recent Advances on Oxidative Radical Addition to Aldehydes

Kong, Lichun Zhou, Yulu Luo, Fang Zhu, Gangguo*

(Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Department of Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004)

Abstract Ketones are ubiquitous chemical entries in natural products, biologically active molecules, and functional materials. As such, developing operationally simple and general methods for the synthesis of these scaffolds is highly desirable. Recently, oxidative radical addition to aldehydes has emerged as a highly efficient strategy for the direct access of ketones. The strategy features a formal 1,2-hydrogen atom transfer of resulting alkoxy radicals, followed by single electron transfer oxidation and deprotonation to give various cyclic or acyclic ketones in promising yields with a broad substrate scope. Recent advances in this area, including both intramolecular and intermolecular versions, are discussed herein.

Keywords aldehyde; radical addition; ketone; 1,2-hydrogen atom transfer; single electron transfer

随着自由基产生方式和方法的不断创新, 自由基反应吸引了化学工作者的广泛兴趣, 自由基加成反应成了构建碳-碳或碳-杂原子键的有效手段。自由基加成反应往往由自由基给体和自由基受体两部分组成。为发展新型自由基加成反应, 进一步拓展自由基给体和自由基受体的范围具有重要意义。碳自由基对碳-碳双键的加成是不可逆的, 所以, 烯烃是最常见的自由基加成反应受体之一(图1), 近年来, 各种烯烃的自由基加成反应相继被报道, 引起了合成化学家的广泛关注^[1]。自由基对碳-氮双键的加成也有了较多的研究^[2]。相对而言, 碳自由基对羰基的加成最为困难, 因为加成得到的烷氧自由基很容易通过碳-碳键 β -断裂反应生成羰基和更为稳定的碳自由基(Scheme 1a)^[3], 所以, 这一加成反应是可逆的, 而且平衡大大偏向于碳-碳键 β -断裂方向。事实上, Houk 等^[3a]研究了二级烷氧自由基的碳-碳 β -断裂反应,

发现它室温就能进行(活化能 < 19 kcal/mol), 而且是放热反应, 因此, 碳自由基对醛基的加成是热力学不利的。

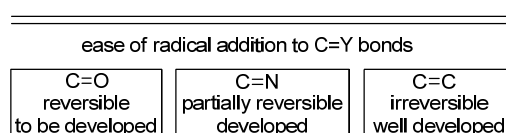


图1 常见的自由基受体

Figure 1 Common radical acceptors

为了实现碳自由基对醛基的加成, 化学家发展了一种还原自由基加成反应的策略^[4]: 即采用还原试剂, 例如三丁基锡氢、硅烷或硼烷捕获现场生成的烷氧自由基, 利用还原反应的能量促进平衡向右进行(Scheme 1)。例如, Tsang 等^[5]发展了三丁基锡氢促进的吡喃糖苷衍生的烯基醛的自由基加成/环化串联反应(Scheme 1)。尽管分子内的还原自由基加成反应相对容易实现, 分子间的

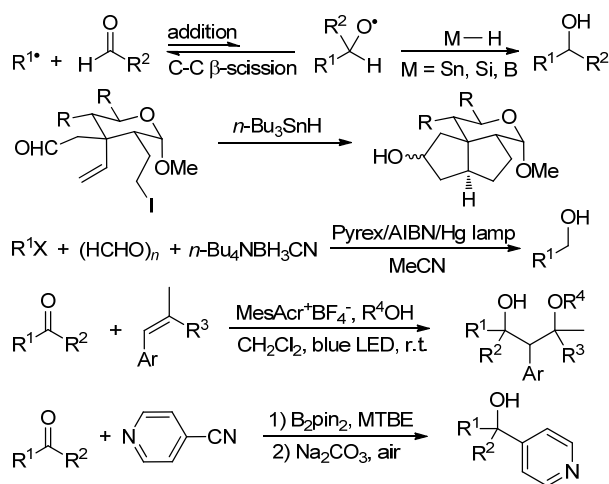
* Corresponding author. E-mail: gangguo@zjnu.cn

Received May 31, 2018; revised June 27, 2018; published online July 24, 2018.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21672191).

国家自然科学基金(No. 21672191)资助项目。

还原自由基加成反应依然面临挑战. 2012 年, 以 $n\text{-Bu}_4\text{NBH}_3\text{CN}$ 为还原剂, 卤代物为碳自由基源, Ryu 等^[6]首次实现了活性较高的多聚甲醛的分子间还原自由基加成反应(Scheme 1). 2017 年, Glorius 等^[7]采用可见光氧化还原启动的空穴催化结合布朗斯特酸活化的策略, 实现了碳自由基对复杂羰基化合物的还原加成, 制备了高度官能团化的二级或三级醇(Scheme 1). 通过现场生成吡啶-硼自由基的策略, 黎书华等^[8]巧妙地发展了吡啶自由基对羰基化合物的 1,2-加成反应, 为复杂醇类化合物的合成提供了新途径(Scheme 1).



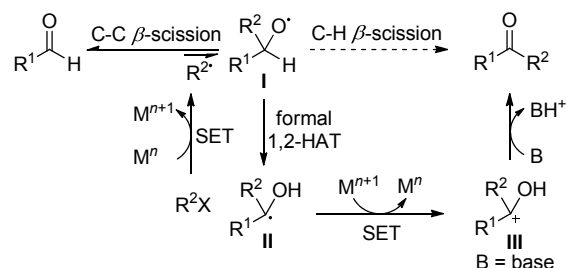
图式 1 醛的还原自由基加成反应

Scheme 1 Reductive radical addition of aldehydes

虽然醛的还原自由基加成反应已经有了相对较多的报道, 但是, 醛基为受体的氧化自由基加成反应, 即碳自由基对醛基加成再脱去质子生成酮的反应, 并未被实现. 主要原因在于碳自由基对醛基的加成是热力学不利的, 其得到的烷氧基自由基 **I** 更容易发生碳-碳键 β -断裂重新生成醛和更稳定的碳自由基. 其次, 碳-氢键 β -断裂相比碳-碳键 β -断裂具有更高的反应活化能^[3a], 也不利于该反应的实现.

对此, 我们设想采用过渡金属催化剂作为单电子还原剂, 与卤代物等自由基前体发生单电子转移(SET)生成碳自由基, 接着对醛基加成产生烷氧基自由基 **I**, 然后, 通过一个形式上的 1,2-氢迁移反应(1,2-HAT)^[9]得到 α -羟基碳自由基 **II**, 最后, 再次 SET、脱质子得到酮(Scheme 2). 需要指出的是, 在该催化循环中, 第一次 SET 产生的高价金属物种 M^{n+1} 可用作第二次 SET 的反应物, 实现了催化剂的再生, 这样就可能发展催化的醛基为受体的氧化自由基加成反应, 而且, 它能够避免外加氧化剂的使用, 使反应体系更加环境友好. 根据这一研究思路, 我们课题组发展了过渡金属催化的醛基为受体的氧化自由基加成反应, 包括分子内和分子间反应两

大类型. 本综述将对这一系列工作进行讨论.



图式 2 醛基为受体的氧化自由基加成反应研究思路

Scheme 2 Proposal for oxidation radical addition of aldehydes

1 分子内的醛基为受体的氧化自由基加成反应

1.1 炔基醛为受体的氧化自由基加成反应

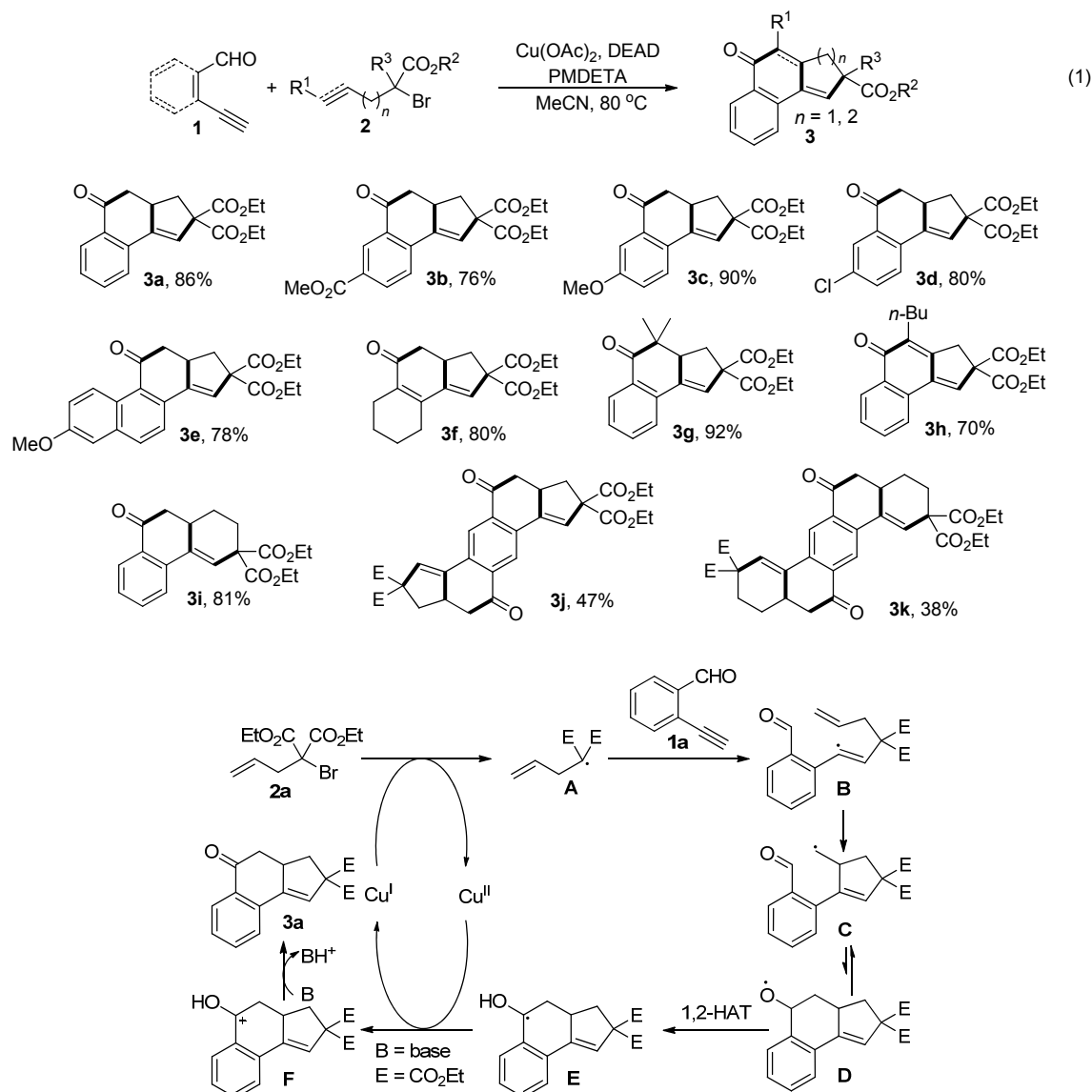
1.1.1 烯炔醛为受体的氧化自由基加成反应

为了有利于碳自由基对醛基的加成, 我们首先进行了自由基加成启动的分子内醛基为受体的氧化自由基加成反应研究. 以 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 为催化剂, 偶氮二甲酸二乙酯(DEAD)为还原剂, 五甲基二乙烯三胺(PMDTA)为配体, 我们实现了烯炔醛 **1** 与烯基或炔基取代 α -溴代羰基化合物 **2** 的串联环化反应(Eq. 1).^[10] 该反应可以一步构建具有环己酮结构单元的多环酮化合物, 能够形成多达六根新的化学键及四个碳环(**3j**, **3k**), 具有高度的原子和步骤经济性, 产率中等到优秀, 官能团相容性良好.

以化合物 **1a** 和 **2a** 为例, 反应机理如下: 首先, DEAD 还原 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 现场生成 $\text{Cu}(\text{I})$, 接着, $\text{Cu}(\text{I})$ 与化合物 **2** 发生 SET 形成 $\text{Cu}(\text{II})$ 和碳自由基 **A**. 之后, **A** 对末端炔烃加成得到烯基碳自由基 **B**. 然后, 分子内烯烃加成产生烷基碳自由基 **C**, **C** 再对分子内的醛基加成得到烷氧基自由基 **D**, 随后经历一个形式上的 1,2-HAT 反应产生 α -羟基碳自由基 **E**. 最后, SET 产生碳正离子中间体 **F**, 同时实现 $\text{Cu}(\text{I})$ 催化剂的再生. 在碱的协助下, **F** 脱质子得到多环酮化合物 **3a** (Scheme 3).

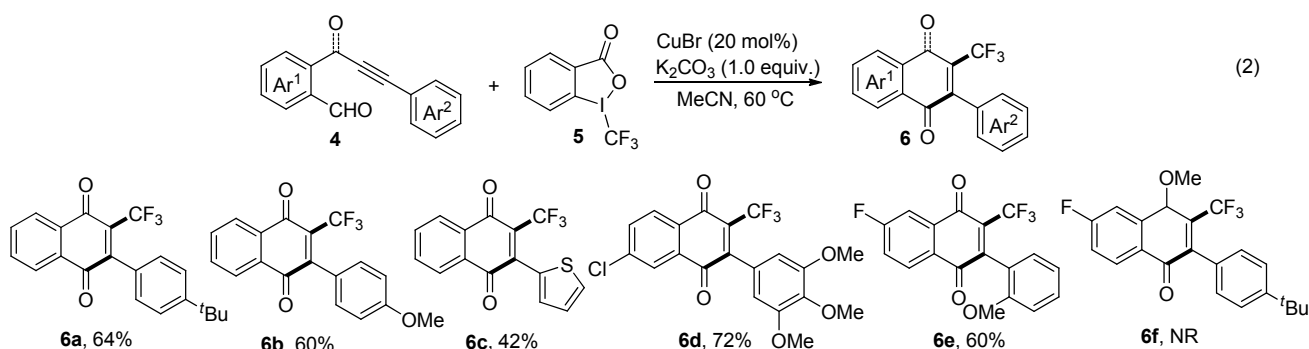
1.1.2 炔丙酰基芳醛基为受体的氧化自由基加成反应

在上述工作基础上, 我们将反应从末端炔底物拓展到了内炔取代的芳香醛. 以廉价的 CuBr 为催化剂, Togni 试剂 **5** 为自由基源, 实现了炔丙酰基芳醛的三氟甲基化/环化串联反应(Eq. 2)^[11]. 该反应能够一步实现 2-三氟甲基萘醌的合成, 反应条件温和, 操作简单, 相比传统的 2-三氟甲基萘醌多步合成法, 具有更好的原子和步骤经济性. 值得指出的是, 化合物 **4** 中的酮羰基对反应的顺利进行起着关键作用, 它既可以活化炔烃的碳-碳叁键, 又能够控制区域选择性使其 α -位发生三氟



图式 3 铜催化的烯炔醛与烯基或炔基取代的 α -溴代羧基化合物的串联环化反应可能机理

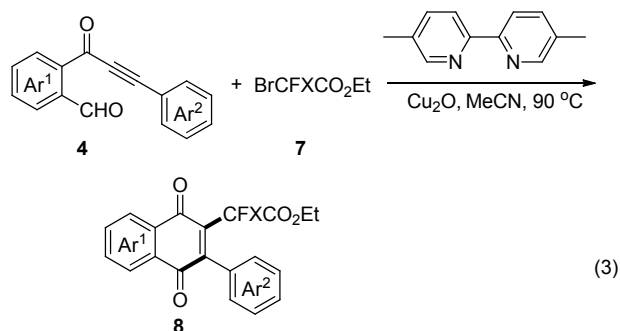
Scheme 3 Proposed mechanism for Cu-catalyzed cascade annulations of enynals with alkenyl or alkynyl α -bromocarbonyls



甲基化, 从而有利于后续反应的发生。

鉴于单氟烷基和二氟烷基化合物良好的应用前景^[12], 我们进行了炔丙酰基芳醛的其他氟烷基化/环化

串联反应研究。以 Cu_2O 为催化剂, 5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶为配体, 氟烷基溴代物 7 为自由基源, 实现了炔丙酰基芳醛的单氟或二氟甲基化/环化串联反应(Eq. 3)^[13]。



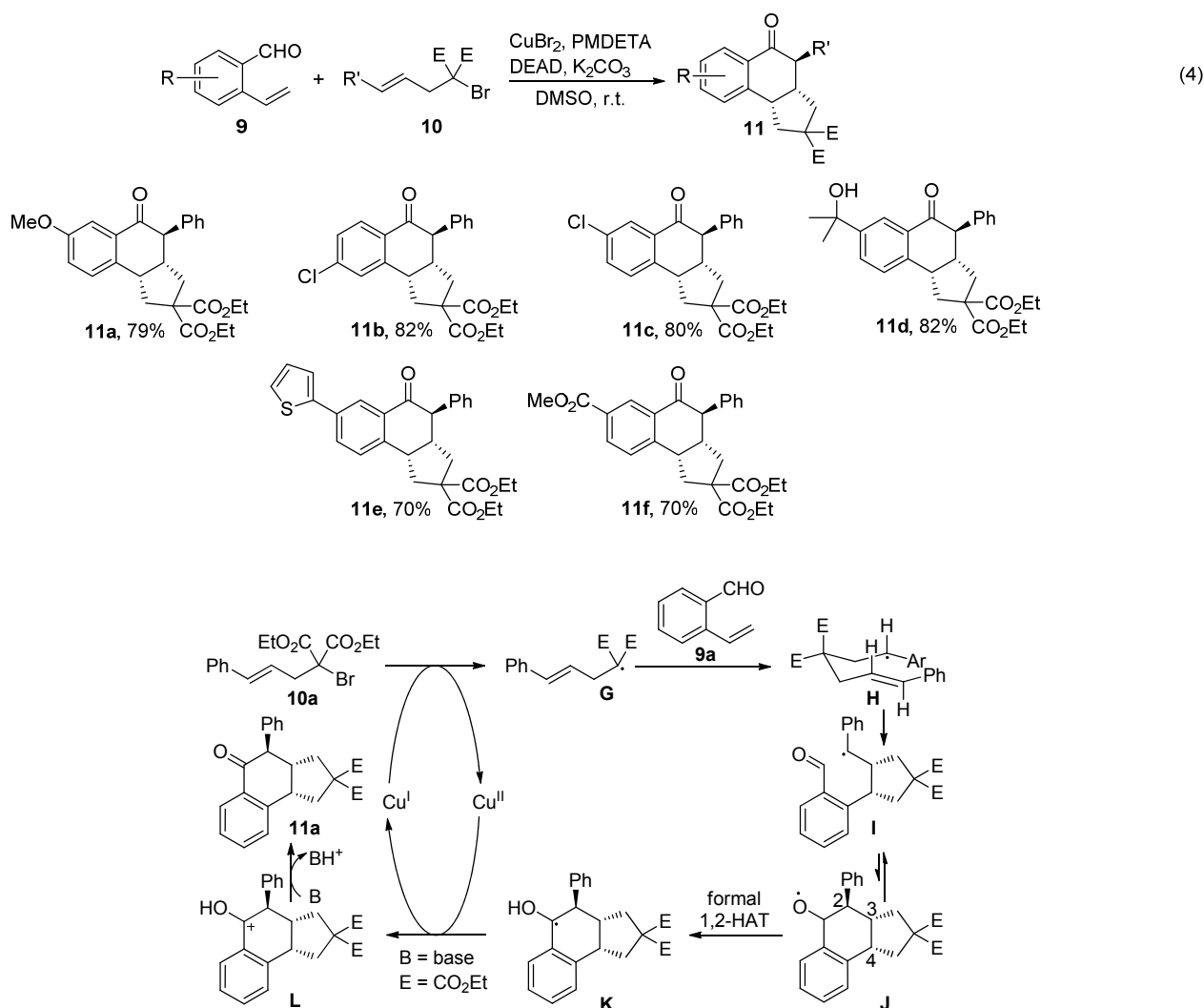
反应可以一步合成单氟或二氟甲基取代的萘醌, 进一步拓宽了所发展方法的适用范围. 萘醌和氟烷基化合物往往具有良好的生物活性, 我们所发展的方法可以在目标分子中同时引入萘醌和氟烷基两种结构单元, 对于寻找新的生物活性分子具有积极意义.

1.2 烯基醛为受体的氧化自由基加成反应

1.2.1 2-乙烯基苯甲醛为受体的氧化自由基加成反应

与炔烃相比, 烯基的自由基加成反应得到了更多的关注, 我们也开展了烯基醛为受体的氧化自由基加成反应研究. 采用 CuBr_2 作催化剂, DEAD 为还原剂, K_2CO_3 做碱, PMDETA 为配体, 2-乙烯基苯甲醛和 α -溴代- β -烯基羰基化合物可以顺利转化成 3,4-环戊基四氢萘酮(Eq. 4)^[14]. 反应室温进行, 各种取代基例如卤素、烷氧基、羟基、杂环、酯基和酰胺等都能很好地兼容.

该反应具有优异的立体选择性, 得到了单一立体异构体的产物. 反应机理与上述反应基本相同(Scheme 4), 不同之处在于该反应经历的中间体 **H** 可能采取类椅式过渡态的构象, 大基团处于平伏键位置, 导致 *cis*-3,4-环戊基的生成, 之后, 环戊基与 2-位苯环的立体位阻使得



图式 4 铜催化 2-乙烯基苯甲醛与 3-烯基-2-溴代羰基化合物的偶联反应可能机理

Scheme 4 Proposed mechanism for Cu-catalyzed coupling of 2-vinyl benzaldehydes with 3-alkenyl 2-bromocarbonyls

苯环和环戊烷骨架处于反式, 最终造成产物优异的立体选择性. 该反应是较为少见的高度立体选择性的自由基反应之一.

1.2.2 烯基醛为受体的氧化自由基加成反应

众所周知, 茚酮衍生物具有良好的生物活性(Figure 2). 例如, 多萘哌齐是第二代特异的、可逆性中枢乙酰胆碱酯酶(AChE)抑制剂, 是一种治疗阿尔茨海默病的上市药物. 因此, 茚酮的合成具有重要意义. 对此, 我们希望通过烯基醛为受体的氧化自由基加成反应, 探索茚酮衍生物的高效、广谱的合成方法.

采用溴代丙二酸二乙酯 **13** 为碳自由基源, Ru-(bpy)₃Cl₂ 为光催化剂, 吡啶为碱, LiBF₄ 为促进剂, 15 W 的蓝色 LED 灯为光源, 邻烯丙基苯甲醛及其类似物 **12** 可以在室温下顺利转化为 1-茚酮及其类似物 **14** (Scheme 5)^[15]. 除 1-茚酮外, 其它环状酮, 例如环戊烯酮、萘满酮和色满酮等都可以顺利合成, 产率中等到优秀. 机理研究表明, 该反应可能经历一个氧化淬灭的光催化反应循环: 首先, 激发态的光催化剂 Ru(II)* 与 LiBr 活化的 **13a** 发生单电子转移, 产生碳自由基 **M** 和 Ru(III) 物种. 接着, **M** 对烯烃加成产生烷基自由基 **N**, 然后, 分

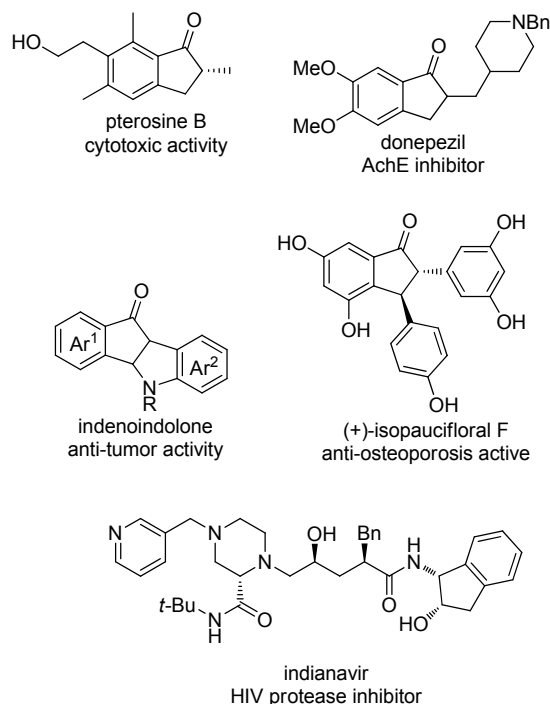
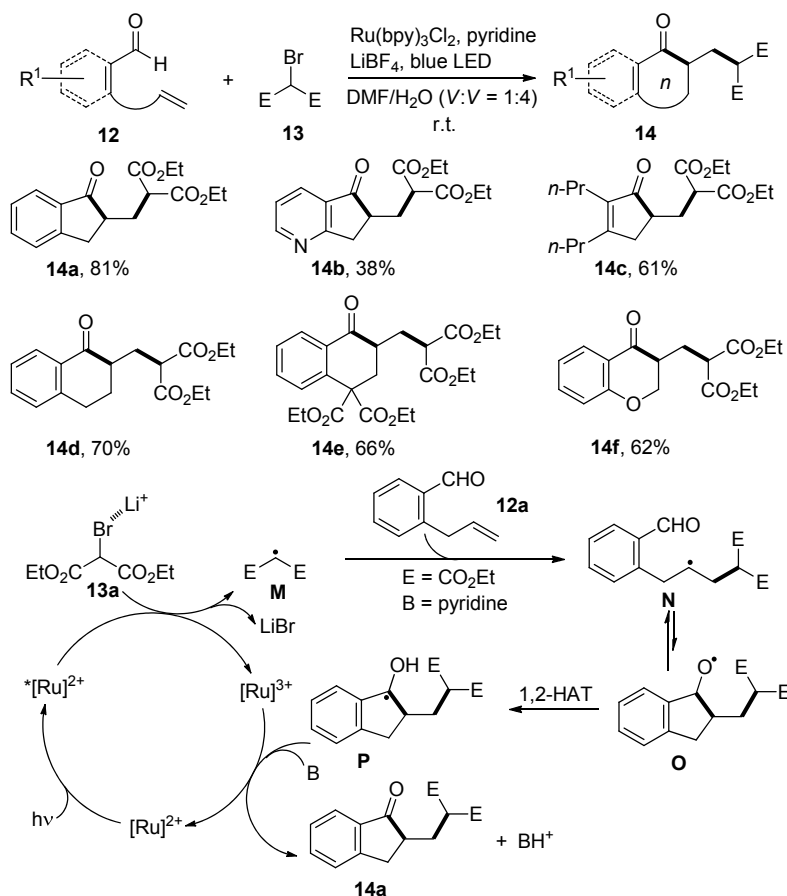


图2 部分生物活性的茚酮衍生物
Figure 2 Selected biologically indanones

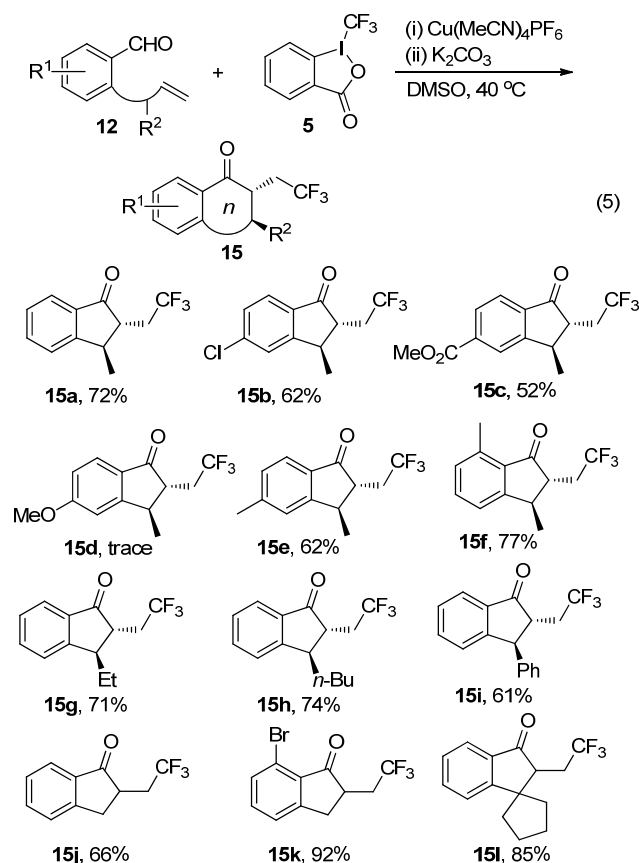


图式5 可见光催化烯基醛与 α -溴代羰基化合物的串联环化反应

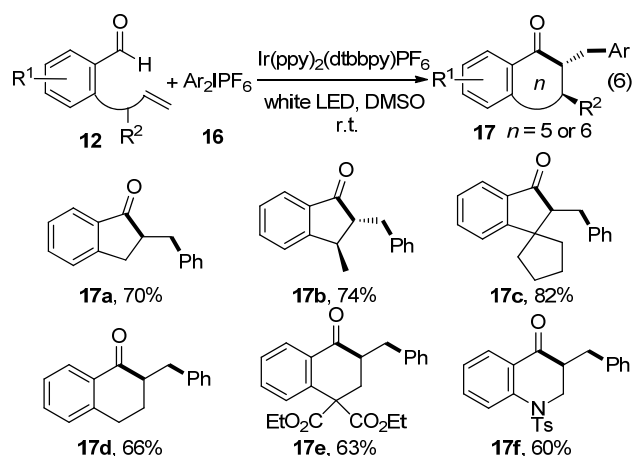
Scheme 5 Visible light photocatalyzed tandem radical addition-cyclization α -bromocarbonyls and alkenyl aldehydes

子内醛基加成、再经过类似的 1,2-HAT 过程生成 α -羟基碳自由基 **O**。最后, **O** 被 Ru(III) 氧化、脱质子得到产物 **14a**, 同时再生 Ru(II) 催化剂。

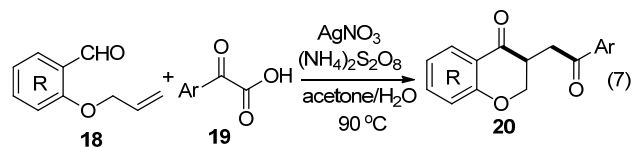
之后, 我们进行了三氟甲基取代茚酮的合成研究。采用 Togni 试剂 **5** 为三氟甲基自由基源, $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ 为催化剂, 实现了一个烯基醛的三氟甲基化/环化串联反应, 一步合成了各种三氟乙基取代的茚酮(Eq. 5)^[16]。需要指出的是, 该反应具有优异的立体选择性, 高选择性地得到 *trans*-2,3-二取代茚酮, 为含有茚酮结构单元的生物活性分子合成提供了简单、高效的途径。对照实验表明, K_2CO_3 的加入有助于反应立体选择性的提高。该反应对电子效应比较敏感, 苯甲醛对位连有强给电子基则不能得到预期产物(**15d**)。研究发现, 偕二甲基效应有助于反应产率的提高(**15j**~**15l**)。



为进一步增加产物的结构多样性, 我们对其它自由基源参与的反应进行了研究。采用二芳基碘鎓盐 **16** 作为碳自由基前体, $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})\text{PF}_6$ 为光催化剂, 白光为光源, 化合物 **10** 为原料, 一步实现了 2-苄基茚酮、2-苄基-3,4-二氢-1-萘酮和 2-苄基-2,3-二氢-喹啉-4-酮等化合物的合成(Eq. 6)^[17]。反应室温进行, 产率中等到优秀, 底物适用范围广, 与上一反应不同的是, 该反应不需碱的加入, 仍然具有优秀的立体选择性, 使得该反应条件更加温和, 官能团兼容性更加理想。



除了我们课题组的工作外, 其他课题组也对醛基为受体的氧化自由基加成反应进行了研究。2017 年, 吴磊课题组^[18]以 AgNO_3 为催化剂, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂, 芳香醛 **18** 为原料, 芳基酮酸 **19** 为自由基源, 一步实现了二氢黄酮的合成(Eq. 7), 文中提出了一个与我们上述工作一致的反应机理。该反应具有操作简单、底物适用范围广等优点。

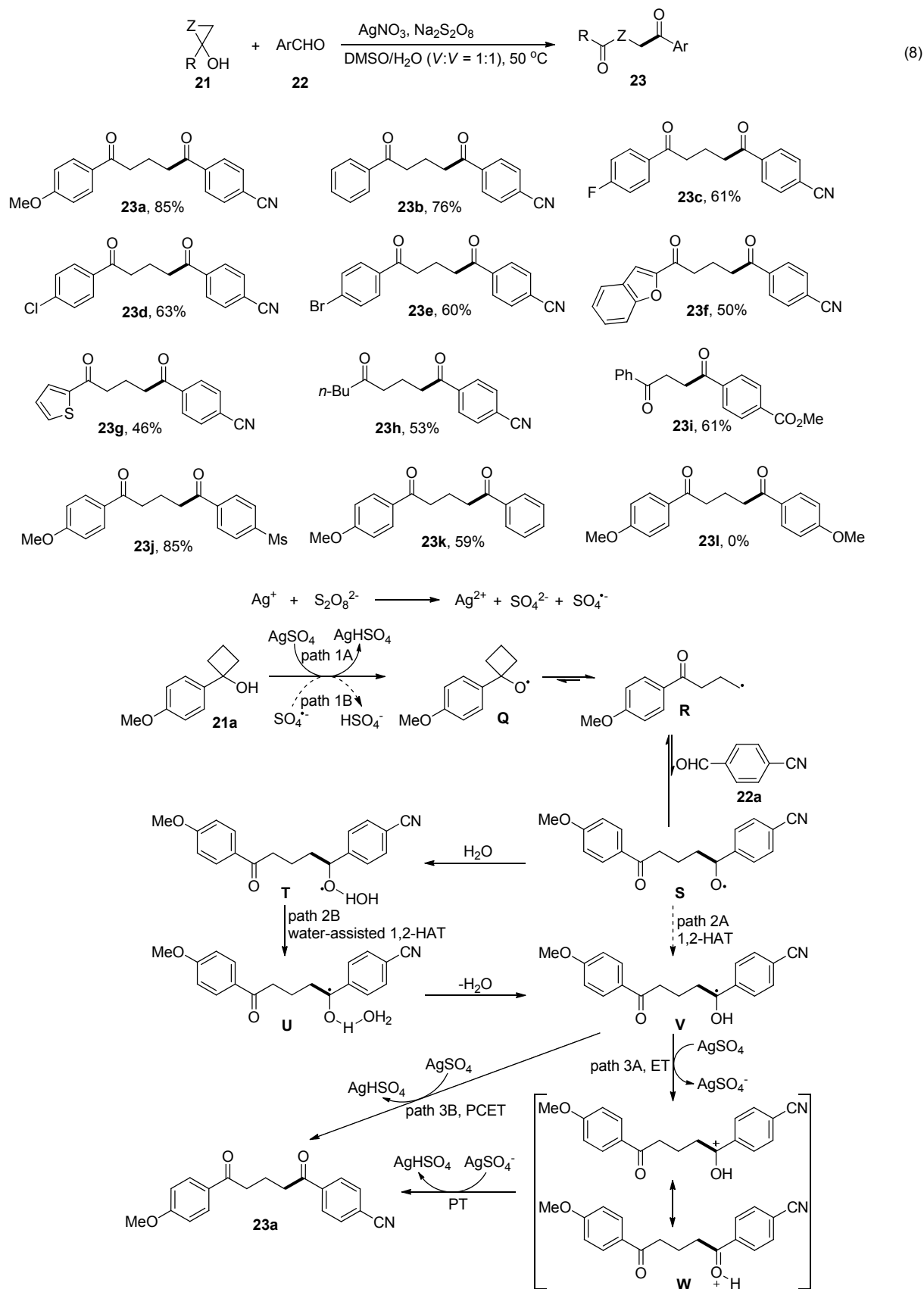


2 分子间的醛基为受体的氧化自由基加成反应

上述反应是通过自由基对炔烃或烯烃加成现场生成一个碳自由基, 再对分子内醛基进行加成, 从而实现醛基为受体的氧化自由基加成, 反应产物都是环状酮。如能实现碳自由基对分子间醛基的氧化自由基加成, 将可能实现开链酮的制备, 从而进一步丰富醛基为受体的氧化自由基加成反应方法学。

经过大量研究, 采用环丁醇或环丙醇 **21** 为碳自由基前体^[19], AgNO_3 为催化剂, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂, 可以顺利实现芳香醛 **22** 的分子间氧化自由基加成, 一步合成非对称的 1,4-或 1,5-二酮化合物 **23** (Eq. 8)^[20], 各种官能团例如烷氧基、卤素、乙酰基、酯基和杂环等都能很好地兼容。研究发现, 水的加入对该反应的进行起着关键作用, 以干燥的 DMSO 为反应溶剂, **23a** 的产率仅有 12%, 而以 1 : 1 的 DMSO 和 H_2O 混合溶剂为反应溶剂, 产率提高到了 85%。此外, 电子效应对芳香醛的反应活性具有重要影响, 强给电子基的引入会减弱醛基的活性, 从而不利反应的进行(**23l**)。

以化合物 **21a** 和 **22a** 为例, 反应可能的机理如 Scheme 6 所示。首先, 环丁醇 **21a** 被氧化并失去质子得到环丁基氧自由基 **Q**, 接着, 四元环开环、对芳香醛 **22a**



图式 6 芳香醛的分子间氧化自由基加成反应可能机理

Scheme 6 Proposed mechanism for intermolecular oxidative radical addition to aromatic aldehydes

分子间加成产生新的烷氧自由基 **S**, 然后, 通过一个水协助的 1,2-HAT 转化为 α -羟基碳自由基 **V**. 最后, 经过分步的电子转移(ET)/质子转移(PT)或协同的质子偶合电子转移(PCET)过程生成 1,5-二酮 **23a**, 同时再生 Ag(I) 催化剂.

为进一步理解该反应的机理, 我们进行了 DFT 计算研究(M06/6-311+G(d,p) level), 得出了如下结论: (1) 对于环丁醇氧化产生环丁基氧自由基的过程, 以两价银作为氧化剂(Scheme 6, path 1A)^[19b]反应放热 13.0 kcal/mol, 而以硫酸根阴离子自由基作为氧化剂(Scheme 6, path 1B)^[19c]反应放热 6.4 kcal/mol, 说明两价银作为氧化剂是更可行的. (2) 对于 1,2-HAT 反应, 分子内的 1,2-HAT 过渡态能垒为 21.1 kcal/mol, 而水协助的 1,2-HAT 过渡态能垒为 16.0 kcal/mol, 说明后者是更可行的过程, 这与水对反应效率的影响是一致的. 需要指出的是, 尽管碳自由基 **R** 对醛 **22a** 的加成是热力学不利的(吸热 10.0 kcal/mol), 其后续的水协助的 1,2-HAT 反应是一个放热的过程(放热 29.9 kcal/mol), 显然, 1,2-HAT 反应为原本热力学不利的碳自由基对醛基加成反应提供了驱动力, 使得该加成反应能够得以发生. 这一结果说明, 除了传统的还原烷氧自由基的策略外, 1,2-HAT 反应将成为一个新的促进碳自由基对醛基加成反应策略, 从而为发展新型醛基作为自由基受体的反应提供了思路.

3 结论与展望

综上所述, 醛基为受体的氧化自由基加成反应近年来取得了较快发展, 已经成为一种新的原子和步骤经济的酮合成方法, 大多数情况下, 反应不需要外加氧化剂, 是一种环境友好的酮合成方法. 在这个方法基础上, 各种不同官能团化的环状酮及部分开链酮被顺利合成, 相信未来在复杂分子合成方面会有良好的应用前景. 尽管如此, 这方面的工作也存在一些不足: 分子间的醛基为受体的氧化自由基加成反应依然面临挑战, 脂肪醛为受体的氧化自由基加成反应还没有实现, 相信随着有机化学特别是自由基化学的进一步发展, 这方面的研究也会取得更大的进展.

References

- [1] (a) Liu, C.; Liu, D.; Lei, A. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3459.
(b) Merino, E.; Nevado, C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6598.
(c) Song, R.-J.; Liu, Y.; Xie, Y.-X.; Li, J.-H. *Synthesis* **2015**, *47*, 1195.
(d) Chen, J.-R.; Yu, X.-Y.; Xiao, W.-J. *Synthesis* **2015**, *47*, 604.
(e) Yin, G.; Mu, X.; Liu, G. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2413.
(f) Wang, D.; Zhang, L.; Luo, S. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 22 (in Chinese).
(王德红, 张龙, 罗三中, 化学学报, **2017**, *75*, 22.)
(g) Song, H.; Liu, X.; Qin, Y. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 1137 (in

- Chinese).
(宋颢, 刘小宇, 秦勇, 化学学报, **2017**, *75*, 1137.)
(h) Zhao, J.; Duan, X.; Guo, L.-N. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 2498 (in Chinese).
(赵景峰, 段新华, 郭丽娜, 有机化学, **2017**, *37*, 2498.)
(i) Rong, J.; Ni, C.; Wang, Y.; Kuang, C.; Gu, Y.; Hu, J. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 105 (in Chinese).
(荣健, 倪传法, 王云泽, 匡翠文, 顾玉诚, 胡金波, 化学学报, **2017**, *75*, 105.)
(j) Yuan, S.; Wang, Y.; Qiu, G.; Liu, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 566 (in Chinese).
(袁斯甜, 王艳华, 邱观音生, 刘晋彪, 有机化学, **2017**, *37*, 566.)
[2] (a) Miyabe, H.; Ueda, M.; Naito, T. *Synlett* **2004**, *7*, 1140.
(b) Xu, P.; Wang, G.; Zhu, Y.; Li, W.; Cheng, Y.; Li, S.; Zhu, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 2939.
[3] (a) Wilsey, S.; Dowd, P.; Houk, K. N. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8801.
(b) Zhang, J.; Chen, Y. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 41 (in Chinese).
(张晶, 陈以昀, 化学学报, **2017**, *75*, 41.)
[4] (a) Beckwith, A. L. J.; Hay, B. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2674.
(b) Chang, S.-Y.; Shao, Y.-F.; Chu, S.-F.; Fan, G.-T.; Tsai, Y.-M. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 945.
[5] Tsang, R.; Fraser-Reid, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2116.
[6] Kawamoto, T.; Fukuyama, T.; Ryu, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 875.
[7] Pitzer, L.; Sandfort, F.; Strieth-Kalthoff, F.; Glorius, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13652.
[8] Wang, G.; Cao, J.; Gao, L.; Chen, W.; Huang, W.; Cheng, X.; Li, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3904.
[9] (a) Gilbert, B. C.; Holmes, R. G. G.; Laue, H. A. H.; Norman, R. O. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1976**, 1047.
(b) Konya, K. G.; Paul, T.; Lin, S.; Luszyk, J.; Ingold, K. U. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7518.
[10] Che, C.; Huang, Q.; Zheng, H.; Zhu, G. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4134.
[11] Zhang, Y.; Guo, D.; Ye, S.; Liu, Z.; Zhu, G. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1302.
[12] (a) Muller, C. K.; Faeh, C.; Diederich, F. *Science* **2007**, *317*, 1881.
(b) Purser, S.; Moore, P. R.; Swallow, S.; Gouverneur, V. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 320.
(c) Chen, P.; Liu, G. *Synthesis* **2013**, *45*, 2919.
(d) Chu, L.; Qing, F.-L. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1513.
(e) Merino, E.; Nevado, C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6598.
(f) Ni, C.; Hu, M.; Hu, J. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 765.
(g) Nie, X.; Cheng, C.; Zhu, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 1898.
[13] Zhang, Y.; Ye, S.; Ji, M.; Li, L.; Guo, D.; Zhu, G. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 6811.
[14] Zhu, H.; Nie, X.; Huang, Q.; Zhu, G. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 2331.
[15] Lu, D.; Wan, Y.; Kong, L.; Zhu, G. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2929.
[16] Liu, Z.; Bai, Y.; Zhang, J.; Yu, Y.; Tan, Z.; Zhu, G. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 6440.
[17] Chen, Y.; Shu, C.; Luo, F.; Xiao, X.; Zhu, G. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5373.
[18] Yang, W.-C.; Dai, P.; Luo, K.; Ji, Y.-G.; Wu, L. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 2390.
[19] (a) Zhao, H.; Fan, X.; Yu, J.; Zhu, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3490.
(b) Fan, X.; Zhao, H.; Yu, J.; Bao, X.; Zhu, C. *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 227.
(c) Wang, S.; Guo, L.-N.; Wang, H.; Duan, X.-H. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4798.
(d) Jia, K.; Zhang, F.; Huang, H.; Chen, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1514.
(e) Ilangoan, A.; Saravanakumar, S.; Malayappasamy, S. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4968.
[20] Che, C.; Qian, Z.; Wu, M.; Zhao, Y.; Zhu, G. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 5665.

(Zhao, X.)