

金属卡宾参与的对映选择性去对称化反应研究进展

滕明瑜^{*a} 韩涛^{†a} 黄恩和^{†b} 叶龙武^{*a,b,c}^(a) 云南师范大学化学化工学院 昆明 650500^(b) 厦门大学化学化工学院 厦门 361005^(c) 中国科学院上海有机化学研究所 金属有机化学国家重点实验室 上海 200032

摘要 金属卡宾在有机合成中具有非常重要的应用,其不同的活性可以发生形式多样的化学反应.以金属卡宾的反应类型分类,介绍了金属卡宾参与的去对称化 C—H 插入反应、Buchner 反应、Si—H 插入反应和 B—H 插入反应.在手性铑、钌、铜等催化剂的催化下,反应可高对映选择性地合成手性碳环化合物、杂环化合物、有机硅化合物和有机硼化合物,极大地丰富了不对称合成化学的发展.

关键词 重氮化合物;金属卡宾;去对称化;不对称合成

Research Progress on Enantioselective Desymmetrization Reactions Involving Metal Carbenes

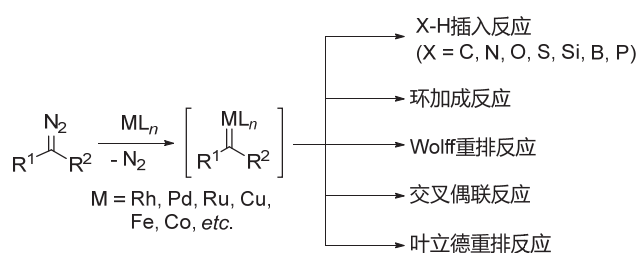
Teng, Ming-Yu^{*a} Han, Tao^{†a} Huang, En-He^{†b} Ye, Long-Wu^{*a,b,c}^(a) College of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650500^(b) College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005^(c) State Key Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032

Abstract Metal carbenes have been widely applied in organic synthesis, and they can undergo a variety of chemical transformations due to their versatile reactivities. In this review, the desymmetrization of C—H insertion reaction, Buchner reaction, Si—H insertion reaction and B—H insertion reaction involving metal carbenes is introduced according to the different reaction types of metal carbenes. Under the catalysis of chiral rhodium, ruthenium and copper catalysts, chiral carbocycles, heterocycles, organosilicons and organoborons can be obtained with high enantioselectivity, which greatly enriches the development of asymmetric synthetic chemistry.

Keywords diazo compounds; metal carbene; desymmetrization; asymmetric synthesis

金属卡宾是有机合成中一类非常重要的活性中间体,其产生方式广泛,可以发生多种类型的化学转化.其中,过渡金属分解重氮化合物产生的金属卡宾在过去的几十年中得到了极为丰富的研究和发展^[1-2].重氮化合物在过渡金属的存在下分解失去一分子氮气,形成一系列具有不同稳定性和反应活性的金属卡宾络合物,可以发生 X—H 插入、环加成、Wolff 重排、交叉偶联、叶立德重排等一系列反应(Scheme 1),在有机合成中得到广泛的应用.

近些年来,全世界每年有超过一半的药物是手性药



图式 1 重氮化合物生成金属卡宾参与的反应

Scheme 1 Reactions involving metal carbenes from diazo compounds

* Corresponding authors. E-mail: myteng@ynnu.edu.cn; longwuye@xmu.edu.cn

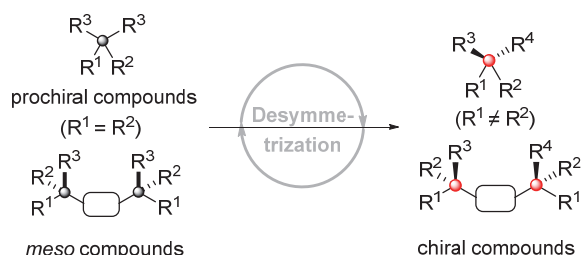
Received June 21, 2022; revised July 4, 2022; published online July 13, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 92056104).

国家自然科学基金(No. 92056104)资助项目.

† 贡献相同(These authors contributed equally to this work).

物. 在制药业、材料科学和化学生物学等领域中, 手性化合物也是一类非常重要的起始原料或中间体^[3]. 在现代有机合成中, 有关对映体纯的手性分子的构建具有重要研究意义且充满挑战. 在众多的不对称合成方法中, 前手性或者内消旋化合物的去对称化反应是一种非常有效的合成手性化合物的策略^[4](Scheme 2). 与先前依赖于前手性化合物的对映面区分的方法相比, 这种方法则是选择性转化底物中的一个对映体官能团以打破分子的对称性. 正是由于去对称化将对映体控制与受限的对映体区分开, 因此几乎所有类型的催化不对称反应都可以运用该策略, 近年来受到越来越多的研究关注.



图式 2 对映选择性去对称化反应合成手性化合物

Scheme 2 Synthesis of chiral compounds from enantioselective desymmetrization reactions

在过去的几十年中, 过渡金属催化重氮化合物产生金属卡宾构建手性分子的不对称合成已得到了广泛的关注和深入的研究. 其中, 利用去对称化的策略实现该类不对称合成备受关注. 基于以上背景, 本文将不同的反应类型分类, 系统介绍金属卡宾参与的不对称去对称化反应.

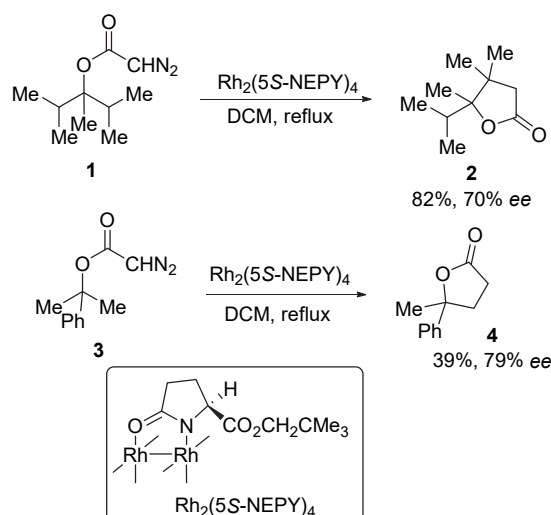
1 金属卡宾参与的去对称化 C—H 插入反应

自从 1990 年 McKervy 课题组^[5]报道了第一例手性铑催化对映选择性的分子内 C—H 插入反应以来, Doyle^[6]和 Hashimoto^[7]等课题组在不对称的 C—H 插入反应方面做出了非常重要的工作^[8]. 通过使用手性铑或铜催化剂, 不对称的 C—H 插入反应可以高对映选择性地构建环烷或杂环分子. 其中, 通过 C—H 插入反应实现反应物的去对称化是一种非常有效的策略.

1.1 铑催化的金属卡宾参与的去对称化 C—H 插入反应

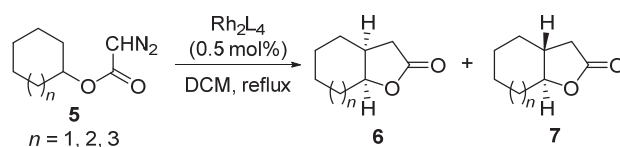
1991 年, Doyle 课题组^[6e]使用手性铑催化剂 $\text{Rh}_2(5\text{S-NEPY})_4$, 实现了重氮酯化合物 **1** 和 **3** 的去对称化 C—H 插入反应, 该反应分别以 70% 和 79% ee 值得到内酯化合物 **2** 和 **4** (Scheme 3).

随后在 1994 年, 同样是 Doyle 课题组^[9]报道了使用不同手性铑催化剂催化环烷基重氮酯化合物 **5** 的去对称

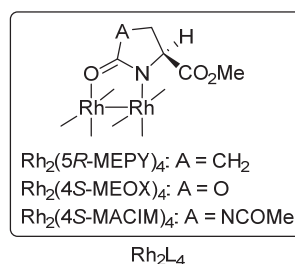


图式 3 铑催化重氮酯化合物的去对称化 C—H 插入反应
Scheme 3 Rh-catalyzed desymmetrization of C—H insertion reaction of diazoacetates

化 C—H 插入反应. 当使用催化剂 $\text{Rh}_2(4\text{S-MACIM})_4$ 时, 反应能以 99:1 的非对映选择性和优秀的对映选择性得到 *cis*-双环内酯化合物 **6**. 手性铑催化剂 $\text{Rh}_2(4\text{S-MEO-X})_4$ 均能以优秀的对映选择性合成 *cis*-双环内酯化合物 **6** 和 *trans*-双环内酯化合物 **7** (Scheme 4).



Cat.	Yield/%	6:7	ee/%	
			6	7
$\text{Rh}_2(5\text{S-MEPY})_4$	65 ~ 80	71:29 ~ 75:25	96 ~ 97	85 ~ 95
$\text{Rh}_2(4\text{S-MEOX})_4$	50 ~ 68	55:45 ~ 58:42	96 ~ 99	94 ~ 95
$\text{Rh}_2(4\text{S-MACIM})_4$	62 ~ 75	99:1	96 ~ 97	59 ~ 65

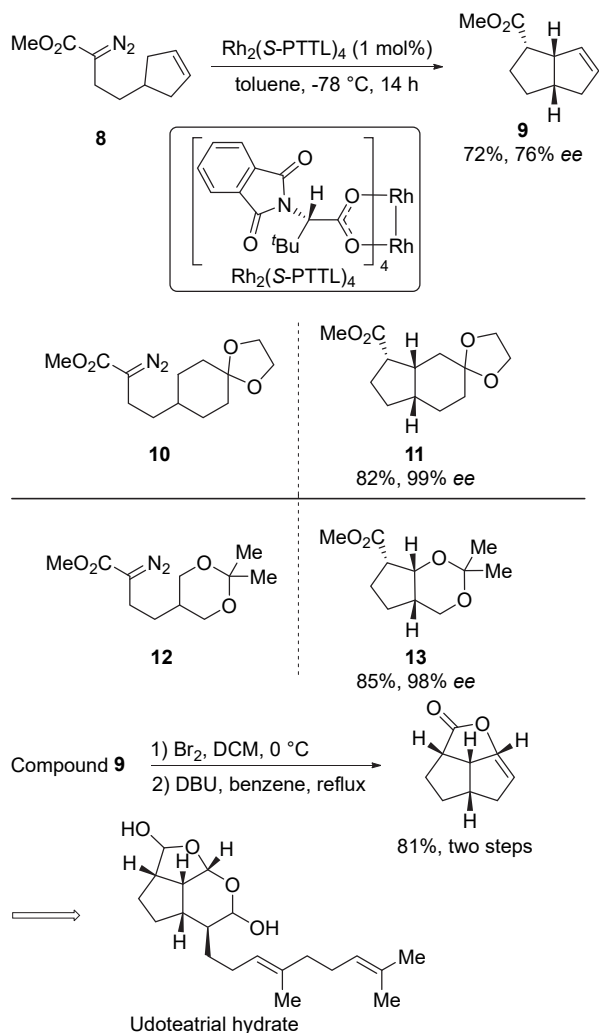


图式 4 铑催化环烷基重氮酯化合物的去对称化 C—H 插入反应

Scheme 4 Rh-catalyzed desymmetrization of C—H insertion reaction of cycloalkyl diazoacetates

2016 年, Hashimoto 课题组^[10]利用手性铑催化 α -烷基- α -重氮酯化合物 **8**、**10** 和 **12** 发生分子内去对称化 C—H 插入反应, 对映选择性和非对映选择性地构建并

环双环化合物 **9**、**11** 和 **13** (Scheme 5). 在温和条件下, 反应能够化学选择性地得到 *cis*-式的并环化合物, 相应产物的 *ee* 值可达 99%. 其中, 化合物 **9** 可以被进一步转化为合成天然产物 Udoatrial Hydrate 的重要中间体.



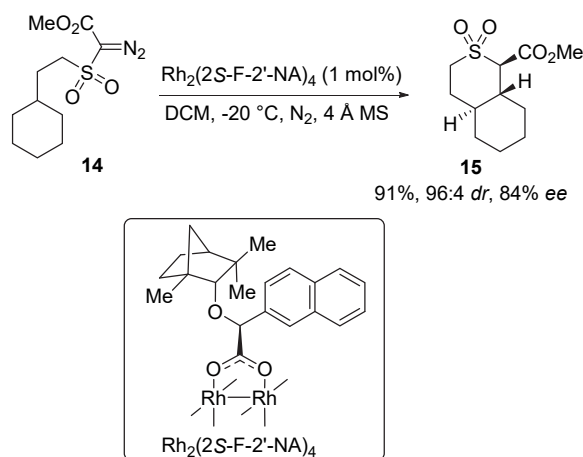
图式5 铑催化 α -烷基- α -重氮酯化合物的去对称化C—H插入反应

Scheme 5 Rh-catalyzed desymmetrization of C—H insertion reaction of α -alkyl- α -diazoesters

2021 年, Maguire 课题组^[11]发展了一类新颖的手性双铑催化剂, 并成功应用于 C—H 插入反应. 当使用 α -重氮- β -氧代酮化合物 **14** 作为底物时, 可以通过分子内不对称 C—H 插入反应实现底物的去对称化, 以优异的产率、高非对映选择性和良好的对映选择性合成六并硫吡喃双环化合物 **15**, *ee* 值可达 84% (Scheme 6).

1.2 铜催化的金属卡宾参与的去对称化 C—H 插入反应

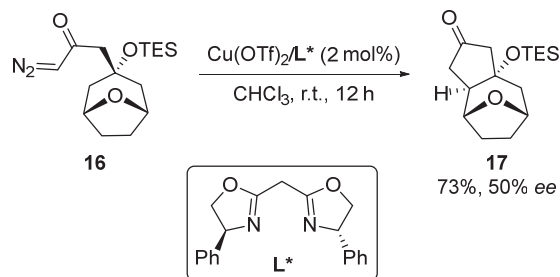
铜催化分解重氮化合物产生金属卡宾的方法在不对称 C—H 插入反应中也有着重要的应用. 2011 年, Chiu 课题组^[12]报道了一例使用手性双噁唑啉铜催化剂催化



图式6 铑催化 α -重氮- β -氧代酮化合物的去对称化C—H插入反应

Scheme 6 Rh-catalyzed desymmetrization of C—H insertion reaction of α -diazo- β -oxosulfones

内消旋氧杂双环重氮羰基化合物 **16** 的去对称化 C—H 插入反应. 虽然反应的对映选择性控制不是很理想, 产物 **17** 的 *ee* 值只有 50%, 但该反应为去对称化 C—H 插入反应的发展和完善提供了新的思路 (Scheme 7).



图式7 铜催化内消旋氧杂双环重氮羰基化合物的去对称化C—H插入反应

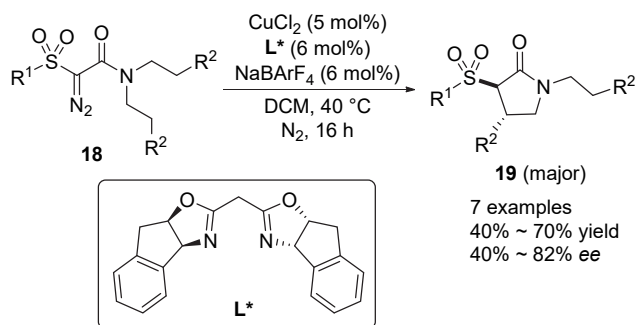
Scheme 7 Copper-catalyzed desymmetrization of C—H insertion reaction of *meso*-oxabicyclo diazoketones

2014 年, Maguire 课题组^[13]通过对配体的筛选发现, 使用手性茛苕骨架双噁唑啉铜作为催化剂, 实现了 2-酮基-2-重氮酰胺化合物 **18** 的去对称化 C—H 插入反应. 该反应能以 82% 的 *ee* 值得到 γ -内酰胺化合物 **19** (Scheme 8).

随后在 2019 年, Maguire 课题组^[14]通过对底物的改造, 利用环烷基连接的具有前手性的 α -重氮- β -氧代酮化合物 **20** 作为底物, 使用手性双噁唑啉铜作为催化剂, 通过分子内去对称化 C—H 插入反应, 以高对映选择性和非对映选择性实现了四氢-2*H*-硫吡喃并环化合物 **21** 的构建, *ee* 值可达 98% (Scheme 9).

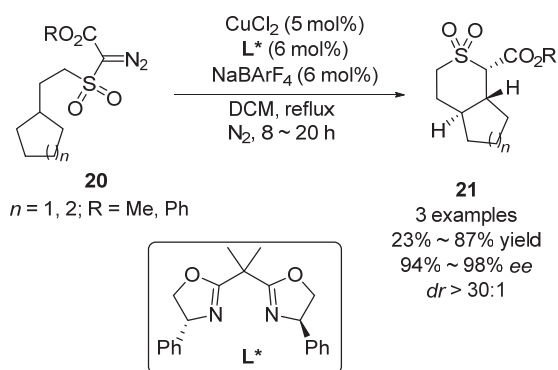
2 金属卡宾参与的去对称化 Buchner 反应

在过去的几十年里, 不少的课题组已经报道了过渡



图式 8 铜催化 2-磺基-2-重氮酰胺化合物的去对称化 C—H 插入反应

Scheme 8 Copper-catalyzed desymmetrization of C—H insertion reaction of 2-sulfonyl-2-diazoacetamides



图式 9 铜催化 α -重氮- β -氧代磺化合物的去对称化 C—H 插入反应

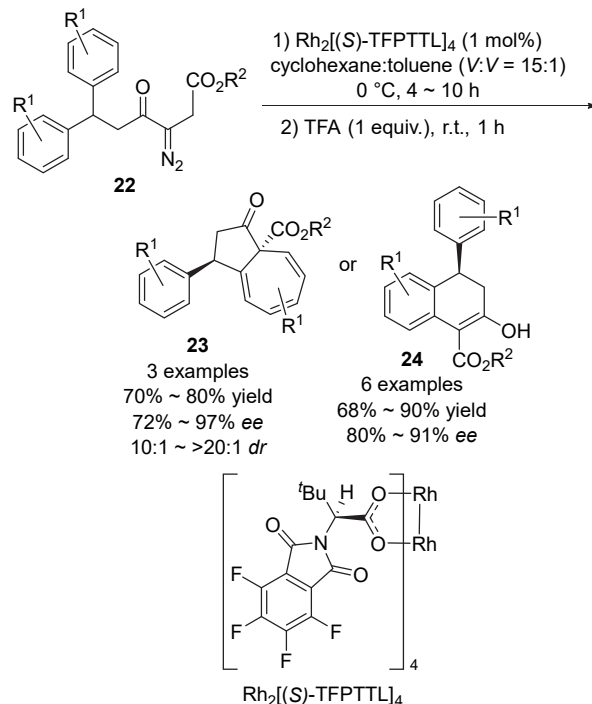
Scheme 9 Copper-catalyzed desymmetrization of C—H insertion reaction of α -diazo- β -oxosulfones

金属催化的分子内 Buchner 反应^[15]。在天然产物合成中, 这种独特的策略可以高效地直接构建七元碳环化合物。

2015 年, Doyle 课题组^[16]报道了使用手性铑催化剂 $\text{Rh}_2[(S)\text{-TFPTTL}]_4$ 催化 δ,δ -二芳基重氮羰基酯化合物 **22** 的去对称化 Buchner 反应, 反应可以构建环庚三烯化合物 **23**, 同时在路易斯酸或三氟乙酸的存在下可以两步一锅法合成 4-芳基四氢萘酮化合物 **24**。该反应基于 acceptor-acceptor 金属卡宾实现了相关产物的高对映选择性合成, *ee* 值可达 97% (Scheme 10)。

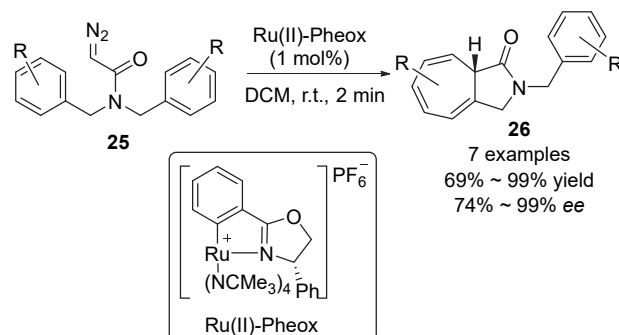
2019 年, Iwasa 课题组^[17]报道了首例手性钌催化剂 Ru(II)-Pheox 催化重氮酰胺化合物 **25** 的去对称化 Buchner 反应。该反应实现了很好的区域选择性, 以优异的产率和高对映选择性构建了 γ -内酰胺并环庚三烯双环化合物 **26**, 产率和 *ee* 值都可达 99% (Scheme 11)。

2021 年, Maguire 课题组^[11]发展了一类新颖的手性双铑催化剂并成功应用于不对称的 Buchner 反应。当使用 α -重氮- β -氧代腈化合物 **27** 作为底物时, 该反应能以 90% 的产率和 73% 的 *ee* 值通过去对称化策略合成氮杂萘酮类化合物 **28** (Scheme 12)。



图式 10 铑催化 δ,δ -二芳基重氮羰基酯化合物的去对称化 Buchner 反应

Scheme 10 Rh-catalyzed desymmetrization of Buchner reaction of δ,δ -diaryl diazoacetoacetates



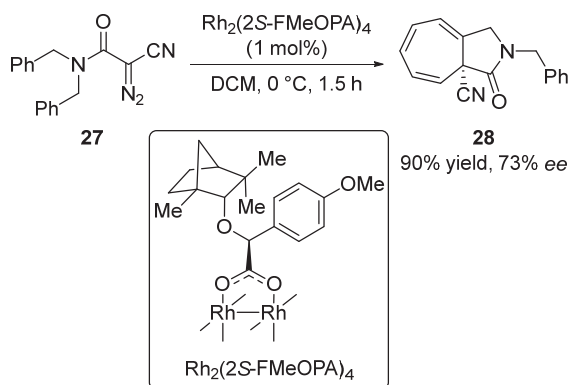
图式 11 钌催化重氮酰胺化合物的去对称化 Buchner 反应

Scheme 11 Ru-catalyzed desymmetrization of Buchner reaction of diazoacetamides

3 金属卡宾参与的去对称化 Si—H 插入反应

在过去的近几十年中, 过渡金属催化重氮化合物的不对称 Si—H 插入反应已得到广泛的关注和长足的发展^[14,18], 在有机合成化学中具有重要的意义。同时查阅文献可以发现, 将去对称化策略引入到不对称的 Si—H 插入反应中时, 反应可以同时构建碳手性中心和硅手性中心, 为手性有机硅化合物的合成提供一个全新的方法^[19]。

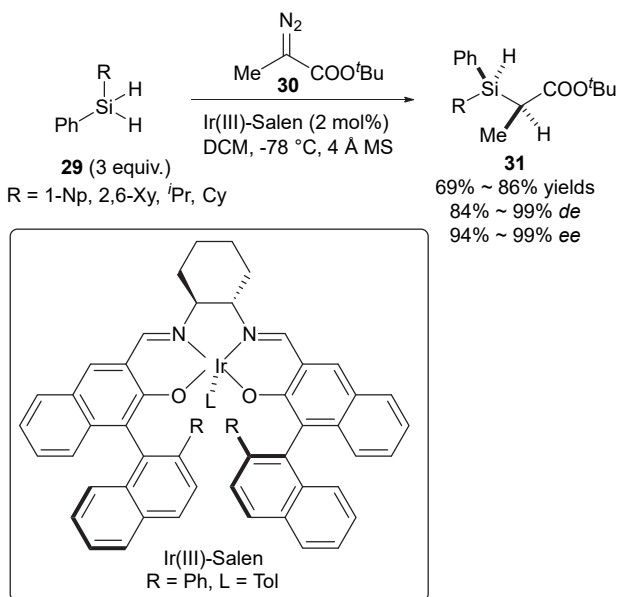
2010 年, Katsuki 课题组^[20]将铱(III)-席夫碱型手性复合物应用于催化重氮乙酸酯与硅烷发生不对称 Si—H



图式 12 铑催化 α -氰基- α -重氮酰胺化合物的去对称化 Buchner 反应

Scheme 12 Rh-catalyzed desymmetrization of Buchner reaction of α -cyano- α -diazoacetamides

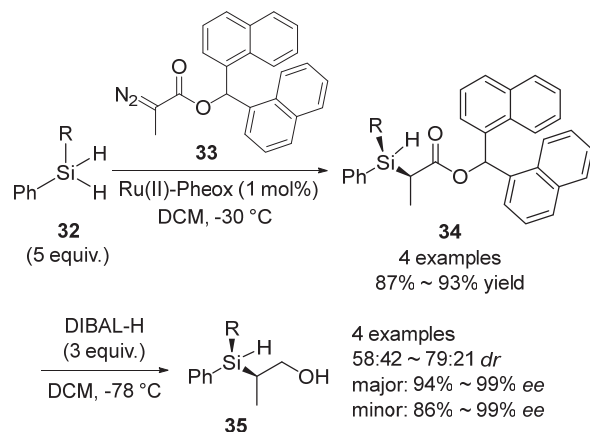
插入反应. 当使用前手性的硅烷 **29** 与 α -甲基- α -重氮乙酸叔丁酯(**30**)反应时, 可以高对映选择性地构建含硅手性中心化合物 **31**, 并且具有良好的产率和非对映选择性. 值得指出的是, 这也是首例基于不对称 Si—H 插入反应高对映选择性地构建硅手性中心的报道(Scheme 13).



图式 13 铱催化重氮酯化合物的去对称化 Si—H 插入反应
Scheme 13 Ir-catalyzed desymmetrization of Si—H insertion reaction of diazoacetates

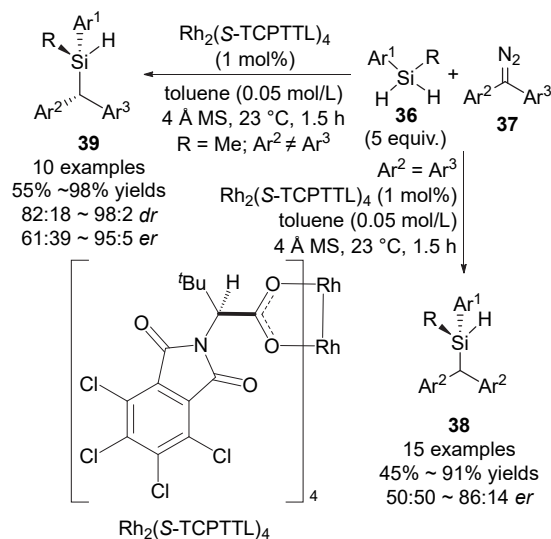
2017 年, Iwasa 课题组报道了使用手性钌催化剂 Ru(II)-Pheox 催化前手性硅烷 **32** 和重氮酯化合物 **33** 的去对称化 Si—H 插入反应^[21]. 该反应能最高以 93% 的产率得到手性硅化合物 **34**, 经过一步还原, 化合物 **34** 可以转化为含有手性硅的醇类化合物 **35**, ee 值可达 99%(Scheme 14).

2020 年, Franz 课题组运用同样的去对称化策略, 使



图式 14 钌催化重氮酯化合物的去对称化 Si—H 插入反应
Scheme 14 Ru-catalyzed desymmetrization of Si—H insertion reaction of diazoacetates

用手性铑催化剂 $\text{Rh}_2(\text{S-TCPTTL})_4$ 实现了硅烷 **36** 和二芳基重氮化合物 **37** 的去对称化 Si—H 插入反应^[22]. 当重氮化合物上的两个芳基相同时, 该反应能最高以 86 : 14 的 *er* 值得到手性硅化合物 **38**; 当重氮化合物上的两个芳基不相同, 该反应可同时构建碳手性中心和硅手性中心, 手性硅化合物 **39** 的 *dr* 值可达 98 : 2, *er* 值可达 95 : 5 (Scheme 15).



图式 15 铑催化二芳基重氮化合物的去对称化 Si—H 插入反应

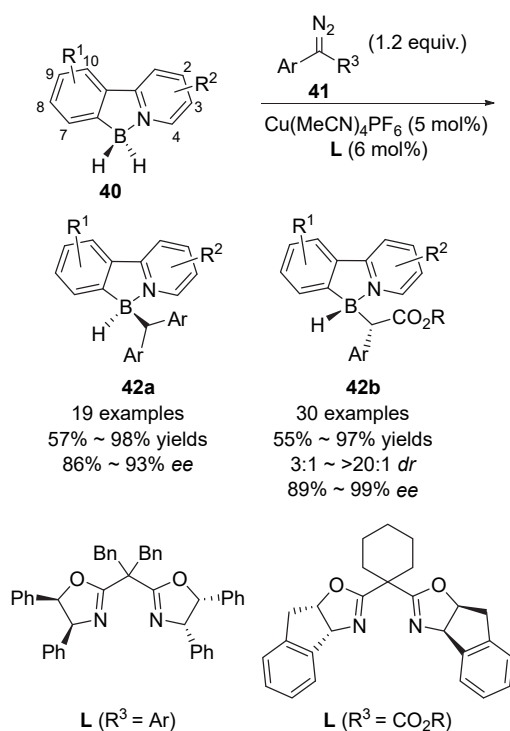
Scheme 15 Rh-catalyzed desymmetrization of Si—H insertion reaction of diaryl-diazo compounds

4 金属卡宾参与的去对称化 B—H 插入反应

硼元素作为元素化学中的重要组成部分, 有机硼化合物可被用作多用途合成砌块, 在有机合成中具有重要的应用价值. 通过金属卡宾参与的不对称 B—H 插入反应可以简单、高效地引入硼元素, 构建手性有机硼化合

物。然而,这类方法往往局限于构建碳手性中心,无法实现硼手性中心的构建。此外,由于硼的原子半径较小(相比于 C、N、S、P 等),这就使得在硼原子上直接构建手性中心具有极大的挑战性^[23]。其中,去对称化的 B—H 插入反应是一种非常有效的策略。

近期,宋秋玲课题组^[24]使用前手性的 2-芳基吡啶硼烷 **40** 和重氮化合物 **41** 作为原料,在手性铜催化下发生不对称的去对称化 B—H 插入反应,成功实现直接构建硼手性中心,多样性和高对映选择性地合成了系列含硼手性类化合物 **42** (Scheme 16)。实验结果和理论计算结果指出在 2-芳基吡啶硼烷的 7 号位的取代基团,对产物的立体选择性控制有着重要的影响。



图式 16 铜催化重氮化合物的去对称化 B—H 插入反应
Scheme 16 Cu-catalyzed desymmetrization of B—H insertion reaction of diazo compounds

5 结论与展望

金属卡宾参与的去对称化反应在不对称有机合成中是一类非常有效的方法,可以高效高对映选择性地构建含一个或多个立体中心的手性分子,在制药业、材料科学和化学生物学等领域中具有重要的潜在应用。本文围绕金属卡宾参与的不同反应类型,介绍了去对称化的 C—H 插入反应、Buchner 反应、Si—H 插入反应和 B—H 插入反应。使用手性铑、钌和铜等催化剂,反应能高效合成手性碳环化合物、杂环化合物、有机硅化合物和有机硼化合物,大大丰富了基于金属卡宾化学和去对称化反应的不对称催化。

尽管金属卡宾参与的去对称化反应在过去的几十年中已取得了系列重要进展,但去对称化的反应类型还是比较受限,主要受限于 X—H 插入反应。因此,如何运用去对称化的策略实现卡宾化学更多的反应类型将一直吸引着化学工作者,同时,去对称化反应的金属卡宾来源目前主要局限于过渡金属分解重氮化合物这一途径。探索出更多的金属卡宾产生方式并实现其对称化将是未来这一领域的重要研究方向。

References

- [1] For selected reviews on metal carbenes from diazo compounds, see: (a) Dong, S.; Liu, X.; Feng, X. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 415. (b) Wang, F.; Zhang, Z.; Huang, F. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 144 (in Chinese). (王飞雨, 张志朋, 黄菲, 有机化学, **2021**, *41*, 144.) (c) Zhu, D.; Chen, L.; Fan, H.; Yao, Q.; Zhu, S. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 908. (d) Wei, F.; Song, C.; Ma, Y.; Zhou, L.; Tung, C.-H.; Xu, Z. *Sci. Bull.* **2015**, *60*, 1479. (e) Ford, A.; Miel, H.; Ring, A.; Slattery, C. N.; Maguire, A. R.; McKervy, M. A. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9981. (f) Zhao, X.; Zhang, Y.; Wang, J. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10162. (g) Michael, P. D.; Richard, D.; Maxim, R.; Zhou, L. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 704. (h) Zhang, Z.; Wang, J. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6577. (i) Davies, H. M. L.; Beckwith, R. E. *J. Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2861. (j) Michael, P. D.; David, C. F. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 911. (k) Ye, T.; McKervy, M. A. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1091.
- [2] For selected reviews on metal carbenes from alkynes, see: (a) Hong, F.-L.; Ye, L.-W. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 2003. (b) Ye, L.-W.; Zhu, X.-Q.; Sahani, R. L.; Xu, Y.; Qian, P.-C.; Liu, R.-S. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 9039. (c) Sahani, R. L.; Ye, L.-W.; Liu, R.-S. *Adv. Organomet. Chem.* **2020**, *73*, 195. (d) Chen, L.; Chen, K.; Zhu, S. *Chem* **2018**, *4*, 1208. (e) Liao, Y.; Zhu, L.; Yu, Y.; Chen, G.; Huang, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 2785 (in Chinese). (廖云, 朱磊, 俞颖华, 陈贵, 黄学良, 有机化学, **2017**, *37*, 2785.) (f) Zi, W.; Toste, F. D. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 4567. (g) Harris, R. J.; Widenhoefer, R. A. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 4533. (h) Zheng, Z.; Wang, Z.; Wang, Y.; Zhang, L. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 4448. (i) Jia, M.; Ma, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 9134.
- [3] Brooks, W. H.; Guida, W. C.; Daniel, K. G. *Curr. Top. Med. Chem.* **2011**, *11*, 760.
- [4] For selected reviews on desymmetrization reactions, see: (a) Xu, Y.; Zhai, T.-Y.; Xu, Z.; Ye, L.-W. *Trends Chem.* **2022**, *4*, 191. (b) Marcos, E.; Daniel, G.; Javier, T.; Santiago, D.-O.; Carlos del, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *21*, 2923. (c) Liu, W.; Yang, X. *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 692. (d) Wang, C.; Zhou, F.; Zhou, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 3065 (in Chinese). (王才, 周锋, 周剑, 有机化学, **2020**, *40*, 3065.) (e) Kimberly, S. P. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 6523.
- [5] Kennedy, M.; McKervy, M. A.; Maguire, A. R.; Roos, G. H. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 361.
- [6] For selected examples, see: (a) Shintani, R.; Sannohe, Y.; Tsuji, T.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16038. (b) Doyle, M. P.; Wang, Y.; Ghorbani, P.; Bappert, E. *Org. Lett.*

- 2005, 7, 5035.
- (c) Doyle, M. P.; Hu, W.; Wee, A. G. H.; Wang, Z.; Duncan, S. C. *Org. Lett.* **2003**, 5, 407.
- (d) Doyle, M. P.; Phillips, I. M. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3155.
- (e) Doyle, M. P.; Van Oeveren, A.; Westrum, L. J.; Protopopova, M. N.; Clayton, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8982.
- [7] For selected examples on Hashimoto's work, see:
- (a) Natori, Y.; Anada, M.; Nakamura, S.; Nambu, H.; Hashimoto, S. *Heterocycles* **2006**, 70, 635.
- (b) Hashimoto, S.-i.; Watanabe, N.; Sato, T.; Shiro, M.; Ikegami, S. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 5109.
- (c) Hashimoto, S.-i.; Watanabe, N.; Ikegami, S. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 5173.
- [8] For selected examples on asymmetric C—H insertion reactions of diazo compounds, see:
- (a) Li, N.; Yang, X.; Zhu, Y.; Wang, F.; Gong, J.; Song, M. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, 33, 2437.
- (b) Fu, J.; Ren, Z.; Bacsa, J.; Musaev, D. G.; Davies, H. M. L. *Nature* **2018**, 564, 395.
- (c) Liao, K.; Negretti, S.; Musaev, D. G.; Bacsa, J.; Davies, H. M. L. *Nature* **2016**, 533, 230.
- (d) Davies, H. M. L.; Hansen, T.; Churchill, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3063.
- [9] Doyle, M. P.; Dyatkin, A. B.; Roos, G. H. P.; Cañas, F.; Pierson, D. A.; van Basten, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4507.
- [10] Miyazawa, T.; Minami, K.; Ito, M.; Anada, M.; Matsunaga, S.; Hashimoto, S. *Tetrahedron* **2016**, 72, 3939.
- [11] Buckley, A. M.; Crowley, D. C.; Brouder, T. A.; Ford, A.; Khandavilli, U. B. R.; Lawrence, S. E.; Maguire, A. R. *ChemCatChem* **2021**, 13, 4318.
- [12] Zhang, X.; Li, Z.; Chu, J. C. K.; Chiu, P. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 6763.
- [13] Clarke, L. A.; Ring, A.; Ford, A.; Sinha, A. S.; Lawrence, S. E.; Maguire, A. R. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 7612.
- [14] Brouder, T. A.; Slattery, C. N.; Ford, A.; Khandavilli, U. B. R.; Škořepová, E.; Eccles, K. S.; Lusi, M.; Lawrence, S. E.; Maguire, A. R. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 7543.
- [15] For selected examples on transition-metal catalyzed Buchner reactions, see:
- (a) Crowley, D. C.; Lynch, D.; Maguire, A. R. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 3794.
- (b) Fleming, G. S.; Beeler, A. B. *Org. Lett.* **2017**, 19, 5268.
- (c) McNamara, O. A.; Buckley, N. R.; O'Leary, P.; Harrington, F.; Kelly, N.; O'Keeffe, S.; Stack, A.; O'Neill, S.; Lawrence, S. E.; Slattery, C. N.; Maguire, A. R. *Org. Lett.* **2017**, 19, 5268.
- (d) Slattery, C. N.; Clarke, L.-A.; O'Neill, S.; Ring, A.; Ford, A.; Maguire, A. R. *Synlett* **2012**, 765.
- (e) Kane, J. L.; Shea, K. M.; Crombie, A. L.; Danheiser, R. L. *Org. Lett.* **2011**, 13, 1081.
- (f) O'Neill, S.; O'Keeffe, S.; Harrington, F.; Maguire, A. R. *Synlett* **2009**, 2312.
- (g) O'Keeffe, S.; Harrington, F.; Maguire, A. R. *Synlett* **2007**, 2367.
- (h) Maguire, A. R.; O'Leary, P.; Harrington, F.; Lawrence, S. E.; Blake, A. J. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7166.
- (i) Doyle, M. P.; Phillips, I. M. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3155.
- (j) Doyle, M. P.; Hu, W.; Timmons, D. J. *Org. Lett.* **2001**, 3, 933.
- (k) Merlic, C. A.; Zechman, A. L.; Miller, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11101.
- (l) Cordi, A. A.; Lacoste, J. M.; Hennig, P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 3.
- (m) Padwa, A.; Austin, D. J.; Price, A. T.; Semones, M. A.; Doyle, M. P.; Protopopova, M. N.; Winchester, W. R.; Tran, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8669.
- (n) Doyle, M. P.; Ene, D. G.; Forbes, D. C.; Pillow, T. H. *Chem. Commun.* **1999**, 1691.
- (o) Duddeck, H.; Kennedy, M.; Mckerver, M. A.; Twohig, F. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 24, 1586.
- (p) Buchner, E.; Curtius, T. *Ber. Dtsch. Chem.* **1885**, 18, 2377.
- [16] Liu, Y.; Deng, Y.; Zavalij, P. Y.; Liu, R.; Doyle, M. P. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 565.
- [17] Thanh, N. P. T.; Tone, M.; Inoue, H.; Fujisawa, I.; Iwasa, S. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 13398.
- [18] For selected reviews on transition-metal catalyzed enantioselective Si—H insertion reactions, see:
- (a) Keipour, H.; Keipour, V.; Ollevier, T. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 5441.
- (b) Gurmessa, G. T.; Singh, G. S. *Res. Chem. Intermed.* **2017**, 43, 6447.
- (c) Gillingham, D.; Fei, N. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 4918.
- (d) Zhu, S.-F.; Zhou, Q.-L. *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 1365.
- [19] Zhang, X.; Fang, J.; Zhu, Y.; Cai, C.; Lu, G. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, 32, 1280.
- [20] Yasutomi, Y.; Suematsu, H.; Katsuki, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4510.
- [21] Nakagawa, Y.; Chanthamath, S.; Fujisawa, I.; Shibatomi, K.; Iwasa, S. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 3753.
- [22] Jagannathan, J. R.; Fetting, J. C.; Shaw, J. T.; Franz, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 11674.
- [23] (a) Zu, B.; Guo, Y.; He, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 16302.
- (b) Yang, J.; Zhang, J.-W.; Bao, W.; Qiu, S.-Q.; Li, S.; Xiang, S.-H.; Song, J.; Zhang, J.; Tan, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 12924.
- (c) Yang, K.; Mao, Y.; Xu, J.; Wan, H.; He, Y.; Li, W.; Song, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 10048.
- [24] Zhang, G.; Zhang, Z.; Hou, M.; Cai, X.; Yang, K.; Yu, P.; Song, Q. *Nat. Commun.* **2022**, 13, 2624.

(Li, L.)