

无金属条件下以酰基膦酸酯为烷基自由基受体的分子间酰化反应

方 晶^a 闵庆强^a 秦海涛^{*,a} 刘 峰^{*,a,b}^(a) 苏州大学药学院 江苏省神经精神疾病重点实验室和药物化学系 苏州 215123)^(b) 中国科学院上海有机化学研究所 有机氟化学重点实验室 上海 200032)

摘要 羰基作为有机化学中的中心官能团之一,可以通过多种途径合成,但是利用酰基膦酸酯为酰基供体进行的分子间的自由基反应还鲜有报道.分别研究了在热化学和光化学条件下,酰基膦酸酯作为自由基受体分别和烷基醛、汉斯酯及烷烃三种自由基供体之间的酰化反应.以烷基醛和烷烃作为自由基前体时,在微波加热以及氧化剂存在的条件下,分子间的酰化反应可以顺利进行;而以汉斯酯作为自由基前体时,在紫外光照射及室温条件下,即可以顺利发生分子间的酰化反应.

关键词 酰基膦酸酯;自由基受体;分子间酰化反应

Intermolecular Acylation with Acylphosphonates as Alkyl Radical Receptor under Metal-Free Conditions

Fang, Jing^a Min, Qingqiang^a Qin, Haitao^{*,a} Liu, Feng^{*,a,b}^(a) Jiangsu Key Laboratory of Neuropsychiatric Diseases and Department of Medicinal Chemistry, College of Pharmaceutical Sciences, Soochow University, Suzhou 215123)^(b) Key Laboratory of Organofluorine Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

Abstract As one of the central functional groups in organic chemistry, carbonyl skeleton can be achieved by many ways, but the intermolecular radical reaction using acyl phosphonate as acyl donor is rarely reported. The acylation reaction between acyl phosphonate as a free radical acceptor and three free radical donors, alkyl aldehyde, Hans ester and alkane, was studied under thermochemical and photochemical conditions, respectively. When alkyl aldehydes and alkanes were used as radical precursors, the intermolecular acylation reaction could proceed smoothly under the conditions of microwave heating and the presence of oxidants. When Hantzsch esters were used as the radical precursors, the intermolecular acylation reaction could take place smoothly under UV irradiation at room temperature.

Keywords acylphosphonate; radical acceptor; intermolecular acylation reaction

酰基化反应因其可以有效地在化合物中引入羰基官能团而被广泛用于各类医药化工产品的工业生产中^[1].用于香料工业的双氢茉莉酮酸甲酯合成的戊醛,可通过石油炼制中的馏分丁烯的氢甲酰化来合成;异丁烯馏分的羰基化反应则可用于合成特戊酸,可用于聚合物引发剂、增塑剂及食品添加剂等诸多领域^[2].随着化学学科的发展,越来越多的酰基化方法被科学家们所发现,如金属催化的插羰反应^[3],而这类反应又有着金属价格昂贵、有毒及残留等缺点,因此新型的酰基化试剂的开发有着重要意义.具有 5,5-二甲基-1,3,2-二氧代次膦烷基

骨架的酰基膦酸酯可以作为一种有效的酰化试剂, Hata 课题组^[4]曾经报道酰基膦酸酯可以和各种亲核试剂反应生成各种羰基化合物,如各种烷基醇、胺、格氏试剂及碳负离子试剂(Schem 1, A).在自由基反应中,尽管由于羰基具有强的 π 键键能,向羰基添加烷基自由基在能量上不利且可逆,但通过使用高效的离去基团进行分子内酰化是可行的.由于现成的羧酸酯和酰胺对烷基自由基加成不起作用,但是仍有有限的羰基自由基受体可用,例如硫酯、酰基锆^[5]、酰基硒化物^[6]以及其他少量受体^[7].同时据文献报道,用作酰基自由基源的酰基和双(酰基)

* Corresponding authors. E-mail: fliu2@suda.edu.cn; dg1824060@smail.nju.edu.cn

Received July 30, 2022; revised August 26, 2022; published online September 8, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22171200).

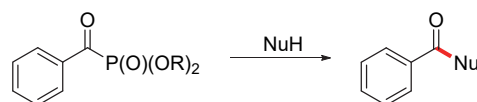
国家自然科学基金(No. 22171200)资助项目.

氧化磷也可用作聚合反应中的引发剂^[8]. 2003 年, Kim 课题组等^[9a]首次报道了使用酰基磷酸酯作为羰基等效自由基受体的分子内酰化反应. 其分子内酰化涉及脱除卤原子(尤其是碘原子)或者将亲电烷基自由基添加到烯基键上产生自由基, 然后环合到酰基磷酸基团, 随后消除二烷氧基磷酸基得到目标产物(Schem 1, B), 并证明了酰基磷酸盐是一种高效的羰基自由基受体, 且比之前已知的酰基硫化物和酰基锍等化合物更具反应性. 2013 年, 该课题组^[9b]再次报道了使用烯基酰基磷酸酯作自由基受体和酮黄原酸盐等自由基供体进行反应, 无需进一步转化即可直接且方便地获得官能化的 1,5-二酮化合物. 这是一个使用酮黄原酸盐替代 *R*-卤代酮的成功例子. 烯基酰基磷酸盐的使用使利用 1,5-二酮类化合物通过自由基级联反应构建碳环或杂环具有了更大的灵活性, 而酮基黄原酸盐可以容忍更多的官能团. 此外, 与合成 1,5-二酮类化合物所需的常见离子前体相比, 一些酮基黄原酸盐可以更容易和更快地从市售底物制备. 此外, 这些 1,5-二酮类化合物还可以进一步合成新的稠环吡啶. 2021 年, 李超忠课题组^[9c]报道了钴催化的未活化烯基和酰基磷酸酯的分子间自由基氢酰化反应(Schem 1, B), 该方法温和, 对敏感官能团具有更好的耐受性, 且适用范围广, 更重要的是, 由 5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷酰骨架组成的稳定且易于获得的酰基磷酸盐能够在分子间获取烷基, 这也将促进具有重要价值的新酰化反应的进一步发展, 这也是使用 Co 催化的未活化烯基和酰基磷酸酯进行分子间酰化反应的第一例报导. 本工作中我们使用酰基磷酸酯作为自由基受体和各类自由基前体(烷基醛、烷烃以及汉斯酯)在热化学和光化学条件下进行分子间的酰基化反应(Schem 1, C), 利用不同位置取代的芳酰基磷酸酯为酰基自由基供体, 可以合成不同位置取代的羰基化合物, 避免了以往因定位效果不好而导致的副反应.

1 结果与讨论

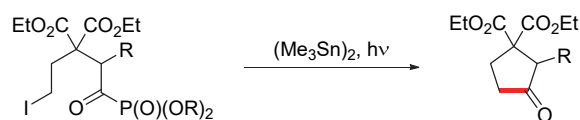
首先以酰基磷酸酯(**1a**)为酰基源, 分别和环己基甲醛、环己基汉斯酯及环烷烃反应进行条件筛选. 在最优反应条件下, 首先对酰基磷酸酯的适用性进行了拓展. 以酰基磷酸酯和环己基甲醛为底物, 二叔丁基过氧化物(DTBP)为自由基引发剂, 邻二氯苯(*o*-DCB)为溶剂, 微波 150 °C 进行反应(表 1, 条件 A), 对于 4-取代芳基酰基磷酸酯和 3-取代芳基酰基磷酸酯, 无论是吸电子基团(如卤素和三氟甲基)或者给电子基团(甲基、甲氧基及 2-萘基)都可以以中等以上的收率得到预期产物(**3aa**~**3ia**), 但是对于 2-取代芳基磷酸酯, 可能由于位阻的原因, 不管是吸电子取代基(如氯)还是给电子取代基(甲氧

(A) Previous nucleophilic reaction

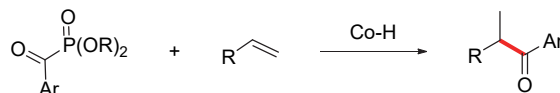


(B) Previous free radical reactions

Intramolecular reaction



Intermolecular reaction (one example)



(C) This work

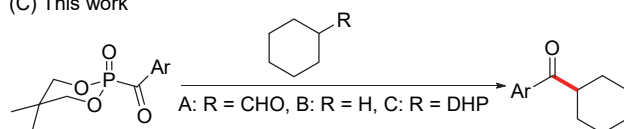


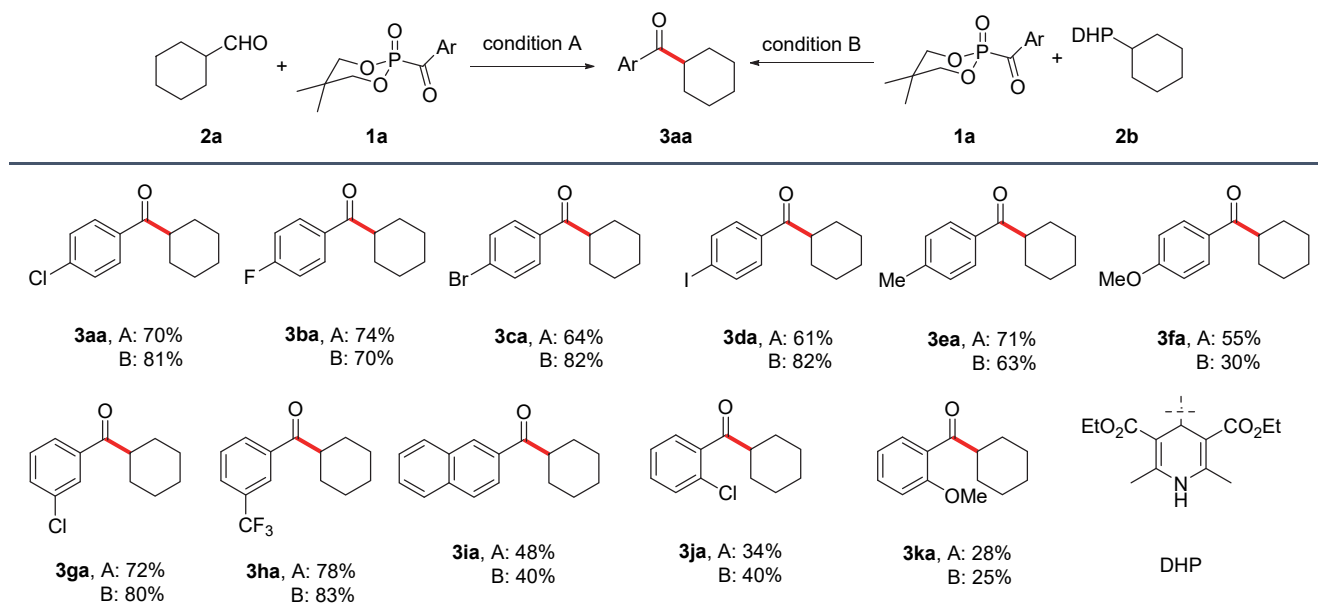
图 1 以酰基磷酸酯为底物合成羰基化合物

Scheme 1 Synthesis of carbonyl compound with acylphosphonates

基)取代的底物的只能以较低的收率得到目标产物(**3ja**, **3ka**). 值得一提的是, 微波反应条件的使用, 可大大提高反应的效率. 在以环己基汉斯酯为底物时, 在 6 W 的 395 nm 紫外灯照射, 室温条件下进行反应(表 1, 条件 B), 反应的情况大多都和条件 A 下的反应效果相当, 甚至有些收率更高. 值得一提的是, 易被氧化的甲氧基在两种方法下都可以兼容.

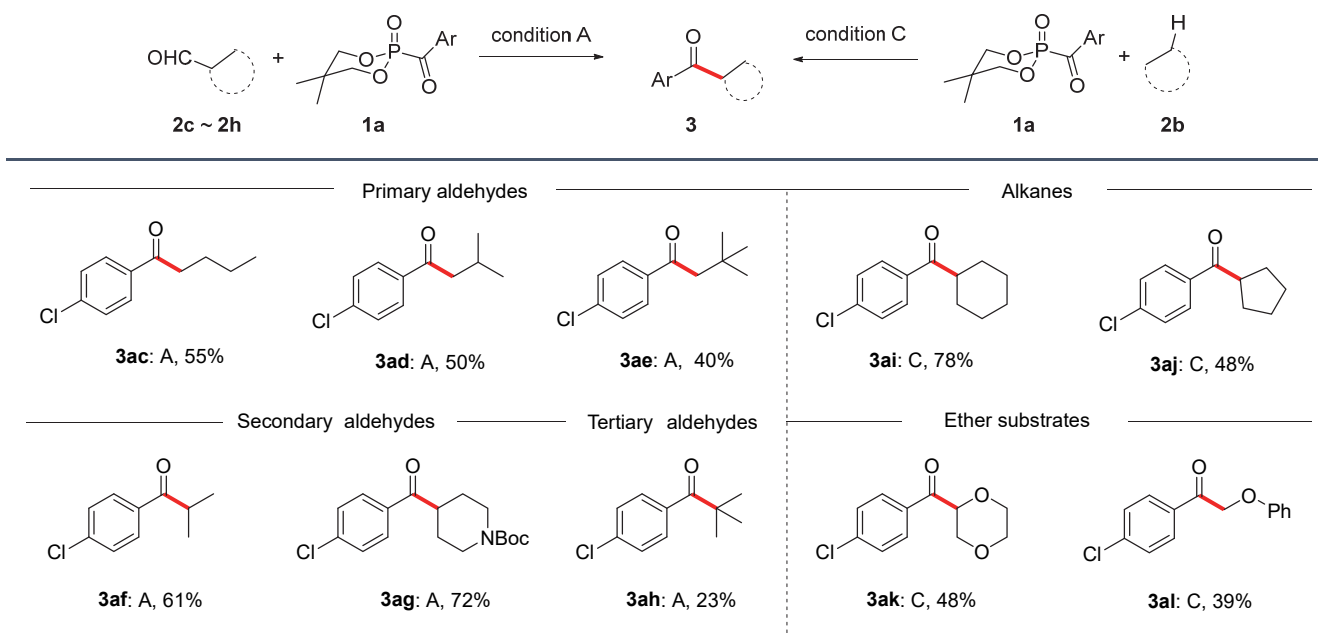
随后, 对自由基供体(烷基醛和烷烃)适用性进行了拓展, 在最优条件 A 的情况下, 一级烷基醛、二级烷基醛和三级烷基醛都可以顺利进行反应(表 2). 一级以及二级烷基醛均能以中等以上收率得到预期产物(**3ac**~**3ag**), 而空间位阻较大的三级烷基醛仅能以 23% 的收率得到预期产物(**3ah**). 当以烷烃为自由基供体, 以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂, 1,2-二氯乙烷(DCE)为溶剂, 微波 120 °C 下进行反应时(条件 C), 仍能以 78% 的收率得到目标产物(**3ai**). 同时, 该反应条件下, 反应对醚类底物也具兼容性, 如 1,4-二氧六环和苯甲醚, 可以以中等收率得到预期产物(**3ak**, **3al**).

表 1 酰基膦酸酯为底物的适用性拓展^{a,b}
Table 1 Substrate scope with acylphosphonates



^a Reaction condition A: **1a** (0.2 mmol), **2a** (0.6 mmol), DTBP (0.4 mmol), *o*-DCB (1 mL), MW (150 °C), air, 1 h; Reaction condition B: **1a** (0.3 mmol), **2b** (0.2 mmol), 395 nm UV, 6W, dichloromethane (DCM) (1 mL), r.t., Ar, 12 h. ^b Isolated yields.

表 2 自由基前体的适用性拓展
Table 2 Substrate scope with free radical precursor



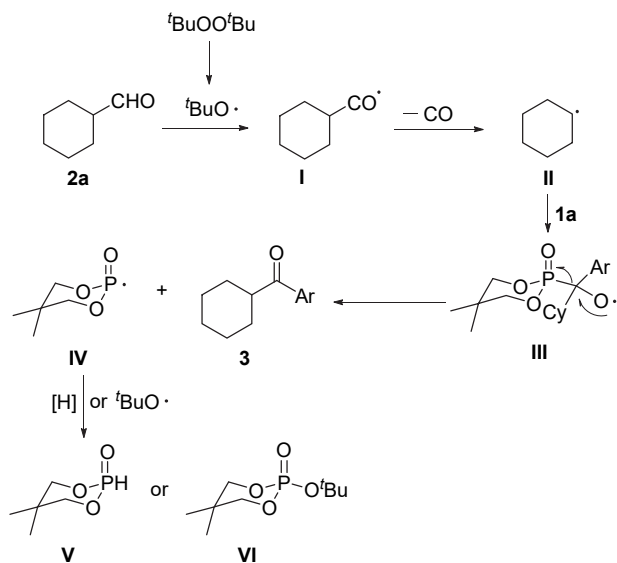
^a Reaction conditions A: **1a** (0.2 mmol), **2a** (0.6 mmol), DTBP (0.4 mmol), *o*-DCB (1 mL), MW (150 °C), air, 1 h; Reaction conditions C: **1a** (0.2 mmol), **2i** (0.6 mmol), BPO (0.4 mmol), DCE (1 mL), MW (120 °C) for 1 h. ^b Isolated yields.

基于历史文献调研以及实验结果, 提出了一种可能的反应机理(Scheme 2). 以环己基甲醛和酰基膦酸酯反应为例进行说明, 首先二叔丁基过氧化物在加热条件下均裂形成叔丁氧自由基, 随后攫取环己基甲醛的醛基氢形成羰基自由基 I, 随后脱除 CO 得到烷基自由基 II, 亲核性的烷基自由基 II 进攻酰基膦酸酯的羰基形成烷氧

基自由基 III, 自由基断裂得到目标产物和磷酰基自由基 IV, 随后和溶液中氢结合得到亚磷酸二烷基酯 V 或者和产出的叔丁氧自由基结合得到 VI.

2 结论

发展了一种以酰基膦酸酯为酰基供体分别和烷基



图式 2 可能的反应机理
Scheme 2 Proposed mechanism

醛、汉斯酯和烷烃等自由基前体在热化学和光化学条件下的分子间酰基化反应。利用不同位置取代的芳酰基磷酸酯为酰基自由基受体时，可以合成不同位置取代的羰基化合物，避免了以往因定位效果不好而导致的副反应。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振谱在 Agilent-400 MHz 或 600 MHz 核磁共振波谱仪上测定， ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 化学位移采用 TMS 为内标；高分辨质谱由 GCT PremierTM (CI) 质谱仪测定；微波合成仪是美国 CEM DISCOVER SP 环形聚焦单模微波合成仪。快速柱层析硅胶均使用 300~400 目硅胶。薄层色谱硅胶板均购自(烟台江友硅胶开发有限公司)，由 200~400 目硅胶制成。所有反应溶剂和试剂均为国产分析纯试剂，未经处理均直接使用。实验中使用的石油醚、乙酸乙酯及二氯甲烷由江苏强盛功能化学股份有限公司提供，未进一步处理。

3.2 实验方法

3.2.1 酰基磷酸酯试剂 1 的合成

向相应的芳基醛(1.0 equiv.)的丙酮(2 mol/L)溶液中分别加入 5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷杂-2-氧化合物(1.1 equiv.)和三乙胺(0.5 equiv.)，然后将反应液升温至回流并搅拌 2~3 h，待反应完全后，冷却至室温，减压浓缩，残留物溶于乙醚/乙醇($V:V=100:1$)，搅拌时伴随着沉淀析出，过滤得到相应的中间体醇。将中间体醇溶于二氯甲烷(0.25 mol/L)，加入戴斯-马丁氧化剂(1.5 equiv.)后在室温下搅拌 2 h 左右，待反应完全后，用饱和

的亚硫酸钠溶液淬灭反应，二氯甲烷萃取三次，有机相分别用饱和碳酸氢钠溶液、氯化钠溶液和水清洗，并用无水硫酸钠干燥，减压浓缩得到粗品，并通过快速柱层析方式得到相应的酰基磷酸酯。

(4-氯苯基)(5,5-二甲基-2-氧化-1,3,2-二氧磷杂-2-基)甲酮(**1a**)^[9c]: 产率 90%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.32 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.48 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 4.39 (d, $J=10.6$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{eq}}/\text{H}_{\text{eq}}$), 4.07 (d, $J=11.2$ Hz, 1H, H_{ax}), 4.02 (d, $J=10.8$ Hz, 1H, H_{ax}), 1.38 (s, 3H), 0.89 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 199.5 (d, $J_{\text{C-P}}=169.8$ Hz), 142.2, 133.8 (d, $J_{\text{C-P}}=64.1$ Hz), 131.6, 129.5, 79.4 (d, $J_{\text{C-P}}=7.8$ Hz), 32.9 (d, $J_{\text{C-P}}=8.1$ Hz), 22.1, 20.5.

(5,5-二甲基-2-氧化-1,3,2-二氧磷杂-2-基)(4-氟苯基)甲酮(**1b**)^[9c]: 产率 91%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.48~8.34 (m, 2H), 7.17 (t, $J=7.0$ Hz, 2H), 4.39 (d, $J=10.4$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{eq}}/\text{H}_{\text{eq}}$), 4.06 (d, $J=11.2$ Hz, 1H, H_{ax}), 4.01 (d, $J=10.4$ Hz, 1H, H_{ax}), 1.37 (s, 3H), 0.89 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 198.8 (d, $J_{\text{C-P}}=169.5$ Hz), 167.1 (d, $J_{\text{C-F}}=259.2$ Hz), 133.3 (d, $J_{\text{C-F}}=9.8$ Hz), 132.1 (dd, $J_{\text{C-P,C-F}}=64.4$, 2.5 Hz), 116.4 (d, $J_{\text{C-F}}=22.1$ Hz), 79.4 (d, $J_{\text{C-P}}=7.7$ Hz), 32.9 (d, $J_{\text{C-P}}=8.2$ Hz), 22.1, 20.5.

(4-溴苯基)(5,5-二甲基-2-氧化-1,3,2-二氧磷杂-2-基)甲酮(**1c**)^[9c]: 产率 88%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.23 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.65 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 4.38 (d, $J=10.4$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{eq}}/\text{H}_{\text{eq}}$), 4.07 (d, $J=10.8$ Hz, 1H, H_{ax}), 4.02 (d, $J=10.8$ Hz, 1H, H_{ax}), 1.37 (s, 3H), 0.89 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 199.7 (d, $J_{\text{C-P}}=169.6$ Hz), 134.2 (d, $J_{\text{C-P}}=63.9$ Hz), 132.5, 131.6, 131.2, 79.4 (d, $J_{\text{C-P}}=7.7$ Hz), 32.9 (d, $J_{\text{C-P}}=8.1$ Hz), 22.1, 20.5.

(5,5-二甲基-2-氧化-1,3,2-二氧磷杂-2-基)(4-碘苯基)甲酮(**1d**): 产率 89%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.06 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.88 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 4.37 (d, $J=10.7$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{eq}}/\text{H}_{\text{eq}}$), 4.06 (d, $J=10.8$ Hz, 1H, H_{ax}), 4.02 (d, $J=10.8$ Hz, 1H, H_{ax}), 1.37 (s, 3H), 0.89 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 200.1 (d, $J_{\text{C-P}}=169.4$ Hz), 138.5, 134.7 (d, $J_{\text{C-P}}=63.8$ Hz), 131.3 (d, $J_{\text{C-P}}=0.7$ Hz), 104.6, 79.4 (d, $J_{\text{C-P}}=7.7$ Hz), 32.9 (d, $J_{\text{C-P}}=8.4$ Hz), 22.1, 20.5.

(5,5-二甲基-2-氧化-1,3,2-二氧磷杂-2-基)(对甲苯基)甲酮(**1e**): 产率 85%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.26 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.31 (d, $J=7.1$ Hz, 2H), 4.39 (d, $J=10.4$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{eq}}/\text{H}_{\text{eq}}$), 4.06 (d, $J=10.4$ Hz, 1H, H_{ax}), 4.01 (d, $J=10.8$ Hz, 1H, H_{ax}), 2.43 (s, 3H), 1.38 (s, 3H), 0.89 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 199.7 (d, $J_{\text{C-P}}=166.5$ Hz), 146.8, 133.3 (d, $J_{\text{C-P}}=63.6$ Hz), 130.4 (d,

$J_{C-P}=1.1$ Hz), 129.8, 79.2 (d, $J_{C-P}=7.8$ Hz), 32.9 (d, $J_{C-P}=8.0$ Hz), 22.2, 22.1, 20.6.

(5,5-二甲基-2-氧化-1,3,2-二氧杂磷-2-基)(4-甲氧基苯基)甲酮(**1f**): 产率 84%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.35 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 6.96 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 4.40 (d, $J=10.6$ Hz, 2H, $H_{\text{eq}}/H_{\text{eq}}$), 4.04 (d, $J=10.8$ Hz, 1H, H_{ax}), 3.99 (d, $J=10.8$ Hz, 1H, H_{ax}), 3.88 (s, 3H), 1.36 (s, 3H), 0.87 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 197.9 (d, $J_{C-P}=167.0$ Hz), 165.4, 133.0 (d, $J_{C-P}=2.0$ Hz), 129.0 (d, $J_{C-P}=65.0$ Hz), 114.4, 79.2 (d, $J_{C-P}=8.1$ Hz), 55.8, 32.9 (d, $J_{C-P}=8.5$ Hz), 22.2, 20.5.

(3-氯苯基)(5,5-二甲基-2-氧化-1,3,2-二氧杂磷-2-基)甲酮(**1g**): 产率 80%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.33 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 8.25 (s, 1H), 7.62 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.47 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 4.38 (d, $J=10.5$ Hz, 2H, $H_{\text{eq}}/H_{\text{eq}}$), 4.08 (d, $J=10.8$ Hz, 1H, H_{ax}), 4.03 (d, $J=10.4$ Hz, 1H, H_{ax}), 1.38 (s, 3H), 0.90 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 199.7 (d, $J_{C-P}=170.5$ Hz), 136.9 (d, $J_{C-P}=63.7$ Hz), 135.5 (d, $J_{C-P}=2.2$ Hz), 135.2, 130.5, 129.5 (d, $J_{C-P}=2.2$ Hz), 128.8, 79.4 (d, $J_{C-P}=7.8$ Hz), 33.0 (d, $J_{C-P}=8.2$ Hz), 22.1, 20.5.

(5,5-二甲基-2-氧化-1,3,2-二氧杂磷-2-基)(3-(三氟甲基)苯基)甲酮(**1h**): 产率 86%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.68 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 8.52 (s, 1H), 7.90 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.68 (t, $J=7.7$ Hz, 1H), 4.41 (d, $J=10.6$ Hz, 2H, $H_{\text{eq}}/H_{\text{eq}}$), 4.10 (d, $J=11.2$ Hz, 1H, H_{ax}), 4.05 (d, $J=10.8$ Hz, 1H, H_{ax}), 1.39 (s, 3H), 0.92 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 200.0 (d, $J_{C-P}=171.5$ Hz), 135.9 (d, $J_{C-P}=63.9$ Hz), 134.0, 131.7, 131.5 (d, $J_{C-F}=3.4$ Hz), 129.9, 126.4, 123.6 (q, $J_{C-F}=272.7$ Hz), 79.5 (d, $J_{C-P}=7.7$ Hz), 33.0 (d, $J_{C-P}=8.5$ Hz), 22.1, 20.5.

(5,5-二甲基-2-氧化-1,3,2-二氧杂磷-2-基)(萘-2-基)甲酮(**1i**): 产率 85%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.21 (s, 1H), 8.10 (d, $J=8.6$ Hz, 1H), 8.04 (d, $J=8.1$ Hz, 1H), 7.94~7.81 (m, 2H), 7.64 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.56 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 4.43 (d, $J=10.6$ Hz, 2H, $H_{\text{eq}}/H_{\text{eq}}$), 4.08 (d, $J=10.8$ Hz, 1H, H_{ax}), 4.03 (d, $J=10.8$ Hz, 1H, H_{ax}), 1.40 (s, 3H), 0.89 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 200.1 (d, $J_{C-P}=167.4$ Hz), 136.6, 135.3, 132.9 (d, $J_{C-P}=63.3$ Hz), 132.6, 130.7, 129.9, 129.0, 127.9, 127.2, 123.1 (d, $J_{C-P}=4.6$ Hz), 79.3 (d, $J_{C-P}=7.7$ Hz), 32.9 (d, $J_{C-P}=8.4$ Hz), 22.2, 20.5.

(2-氯苯基)(5,5-二甲基-2-氧化-1,3,2-二氧杂磷-2-基)甲酮(**1j**): 产率 91%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.34 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.54~7.43 (m, 2H), 7.43~7.34 (m,

1H), 4.43 (d, $J=10.5$ Hz, 2H, $H_{\text{eq}}/H_{\text{eq}}$), 4.07 (d, $J=10.4$ Hz, 1H, H_{ax}), 4.02 (d, $J=10.0$ Hz, 1H, H_{ax}), 1.35 (s, 3H), 0.89 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 201.5 (d, $J_{C-P}=172.5$ Hz), 134.3 (d, $J_{C-P}=64.7$ Hz), 134.2, 133.1, 132.8 (d, $J_{C-P}=6.0$ Hz), 131.7 (d, $J_{C-P}=2.7$ Hz), 127.0, 79.5 (d, $J_{C-P}=7.8$ Hz), 32.9 (d, $J_{C-P}=8.4$ Hz), 22.1, 20.4.

(5,5-二甲基-2-氧化-1,3,2-二氧杂磷-2-基)(2-甲氧基苯基)甲酮(**1k**): 产率 85%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.00 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.56 (t, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.09~6.98 (m, 2H), 4.43 (d, $J=10.6$ Hz, 2H, $H_{\text{eq}}/H_{\text{eq}}$), 4.05 (d, $J=10.8$ Hz, 1H, H_{ax}), 4.01 (d, $J=10.4$ Hz, 1H, H_{ax}), 3.95 (s, 3H), 1.37 (s, 3H), 0.89 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 201.1 (d, $J_{C-P}=171.4$ Hz), 160.1 (d, $J_{C-P}=2.6$ Hz), 135.9, 131.6, 126.4 (d, $J_{C-P}=61.8$ Hz), 120.8, 112.3, 78.9 (d, $J_{C-P}=7.8$ Hz), 56.0, 32.6 (d, $J_{C-P}=7.9$ Hz), 22.1, 20.4.

3.2.2 分子间酰化反应的一般操作

一般操作 A: 向 10 mL 微波管中加入酰基磷酸酯试剂 **1a** (0.4 mmol)、脂肪醛 **2a** (0.2 mmol)、二叔丁基过氧化物 (0.4 mmol) 和溶剂 $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (1 mL), 微波加热 150 $^\circ\text{C}$, 反应 1 h 后, 薄层色谱(TLC)监测反应, 反应完全后, 快速柱层析分离(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=30:1$)得到目标产物.

一般操作 B: 向 10 mL 微波管中加入酰基磷酸酯试剂 **1a** (0.2 mmol)、汉斯酯 **2b** (0.6 mmol) 及溶剂二氯甲烷 (1 mL), 在 6W 395 nm 的紫外灯照射下 12 h 后, TLC 监测反应, 反应完全后, 快速柱层析分离(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=30:1$)得到目标产物.

一般操作 C: 向 10 mL 微波管中加入酰基磷酸酯试剂 **1a** (0.2 mmol)、烷烃 **2i** (4 mmol)、二苯甲酰过氧化物 BPO (0.4 mmol) 和溶剂 DCE (1 mL), 微波加热 120 $^\circ\text{C}$, 反应 1 h 后, TLC 监测反应, 反应完全后, 快速柱层析分离(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=30:1$)得到目标产物.

(氯苯基)(环己基)甲酮(**3aa**)^[10]: 产率 70%(条件 A), 81%(条件 B), 无色油状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.88 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.42 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 3.20 (t, $J=11.1$ Hz, 1H), 1.95~1.79 (m, 4H), 1.78~1.69 (m, 1H), 1.55~1.32 (m, 4H), 1.32~1.21 (m, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 202.7, 139.2, 134.7, 129.8, 129.0, 45.8, 29.5, 26.1, 25.9.

环己基(4-氟苯基)甲酮(**3ba**)^[10]: 产率 74%(条件 A), 70%(条件 B), 黄色油状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.96 (d, $J=5.5$ Hz, 2H), 7.12 (t, $J=8.1$ Hz, 2H), 3.21 (t, $J=10.8$ Hz, 1H), 1.95~1.79 (m, 4H), 1.79~1.68 (m, 1H), 1.56~1.32 (m, 4H), 1.32~1.21 (m, 1H); ^{13}C NMR (151

MHz, CDCl₃) δ : 202.4, 165.7 (d, J_{C-F} =254.1 Hz), 132.8 (d, J_{C-F} =2.8 Hz), 131.0 (d, J_{C-F} =9.2 Hz), 115.8 (d, J_{C-F} =21.8 Hz), 45.7, 29.6, 26.1, 26.0.

(溴苯基)(环己基)甲酮(**3ca**)^[10]: 产率 64%(条件 A), 82%(条件 B), 黄色固体. m.p. 73~75 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.76 (d, J =8.3 Hz, 2H), 7.55 (d, J =8.2 Hz, 2H), 3.15 (t, J =11.0 Hz, 1H), 1.93~1.74 (m, 4H), 1.74~1.63 (m, 1H), 1.52~1.27 (m, 4H), 1.28~1.14 (m, 1H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 202.9, 135.2, 132.0, 123.0, 127.9, 45.8, 29.5, 26.0, 25.9.

环己基(4-碘苯基)甲酮(**3da**)^[10]: 产率 A: 61%, B: 82%, 黄色固体. m.p. 67~69 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.82 (d, J =8.1 Hz, 2H), 7.65 (d, J =8.1 Hz, 2H), 3.18 (t, J =10.9 Hz, 1H), 1.94~1.78 (m, 4H), 1.78~1.66 (m, 1H), 1.55~1.32 (m, 4H), 1.31~1.23 (m, 1H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 203.2, 138.0, 135.7, 129.9, 100.7, 45.7, 29.5, 26.0, 25.9.

环己基(对甲苯基)甲酮(**3ea**)^[10]: 产率 71%(条件 A), 63%(条件 B), 黄色固体. m.p. 55~56 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.85 (d, J =8.1 Hz, 2H), 7.25 (d, J =8.5 Hz, 2H), 3.29~3.19 (m, 1H), 2.41 (s, 3H), 1.92~1.80 (m, 4H), 1.78~1.69 (m, 1H), 1.55~1.44 (m, 2H), 1.44~1.33 (m, 2H), 1.32~1.19 (m, 2H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ : 203.7, 143.6, 133.9, 129.4, 128.5, 45.7, 29.6, 26.1, 26.0, 21.7.

环己基(4-甲氧基苯基)甲酮(**3fa**)^[11]: 产率 55%(条件 A), 30%(条件 B), 无色油状物. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.93 (d, J =8.9 Hz, 2H), 6.93 (d, J =8.9 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 3.25~3.18 (m, 1H), 1.90~1.80 (m, 4H), 1.76~1.70 (m, 1H), 1.54~1.45 (m, 2H), 1.43~1.33 (m, 2H), 1.31~1.26 (m, 1H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ : 202.6, 163.4, 130.6, 129.4, 113.9, 55.6, 45.5, 29.7, 26.1, 26.1.

(3-氯苯基)(环己基)甲酮(**3ga**)^[12]: 产率 72%(条件 A), 80%(条件 B), 黄色油状物. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.89 (s, 1H), 7.80 (d, J =7.5 Hz, 1H), 7.51 (d, J =7.6 Hz, 1H), 7.40 (t, J =7.8 Hz, 1H), 3.19 (t, J =10.8 Hz, 1H), 1.96~1.79 (m, 4H), 1.79~1.68 (m, 1H), 1.56~1.32 (m, 4H), 1.32~1.17 (m, 1H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 202.6, 138.1, 135.1, 132.8, 130.0, 128.5, 126.5, 45.9, 29.4, 26.0, 25.9.

环己基(3-(三氟甲基)苯基)甲酮(**3ha**)^[13]: 产率 78%(条件 A), 83%(条件 B), 无色油状物. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.18 (s, 1H), 8.11 (d, J =7.6 Hz, 1H), 7.80 (d, J =7.4 Hz, 1H), 7.60 (t, J =7.6 Hz, 1H), 3.25 (t, J =

10.9 Hz, 1H), 1.87 (t, J =10.7 Hz, 4H), 1.75 (d, J =12.4 Hz, 1H), 1.55~1.36 (m, 4H), 1.32~1.26 (m, 1H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ : 202.6, 137.0, 131.6, 131.5 (q, J_{C-F} =32.7 Hz), 129.4, 129.3 (q, J_{C-F} =3.5 Hz), 125.2 (q, J_{C-F} =3.7 Hz), 123.9 (q, J_{C-F} =272.4 Hz), 45.9, 29.4, 26.0, 25.9.

环己基(萘-2-基)甲酮(**3ia**)^[14]: 产率 48%(条件 A), 40%(条件 B), 无色油状物. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.46 (s, 1H), 8.05~7.95 (m, 2H), 7.89 (t, J =8.5 Hz, 2H), 7.63~7.52 (m, 2H), 3.49~3.38 (m, 1H), 2.02~1.84 (m, 4H), 1.82~1.73 (m, 1H), 1.62~1.43 (m, 4H), 1.37~1.28 (m, 1H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 204.01, 135.6, 133.8, 132.8, 129.7, 129.7, 128.6, 128.4, 127.9, 126.8, 124.5, 45.8, 29.7, 26.1, 26.1.

(2-氯苯基)(环己基)甲酮(**3ja**)^[10]: 产率 34%(条件 A), 40%(条件 B), 黄色油状物. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.45~7.23 (m, 4H), 3.05 (t, J =10.9 Hz, 1H), 1.88 (dd, J =47.1, 11.4 Hz, 4H), 1.68 (d, J =8.2 Hz, 1H), 1.48~1.40 (m, 2H), 1.35~1.22 (m, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 207.6, 140.2, 131.1, 130.6, 130.3, 128.5, 126.9, 50.1, 28.5, 26.0, 25.8.

环己基(2-甲氧基苯基)甲酮(**3ka**)^[15]: 产率 28%(条件 A), 25%(条件 B), 无色油状物. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.48 (d, J =7.3 Hz, 1H), 7.41 (t, J =7.5 Hz, 1H), 7.00~6.92 (m, 2H), 3.88 (s, 3H), 3.18 (t, J =10.8 Hz, 1H), 1.91~1.66 (m, 5H), 1.43~1.21 (m, 5H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ : 207.6, 157.7, 132.5, 130.0, 129.4, 120.8, 111.5, 55.7, 50.2, 28.9, 26.2, 26.1.

(2-氯苯基)戊烷-1-酮(**3ac**)^[16]: 产率 55%(条件 A), 黄色油状物. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.90 (d, J =8.2 Hz, 2H), 7.43 (d, J =8.2 Hz, 2H), 2.93 (t, J =7.3 Hz, 2H), 1.75~1.67 (m, 2H), 1.45~1.36 (m, 2H), 0.95 (t, J =7.3 Hz, 3H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ : 199.5, 139.4, 135.5, 129.6, 129.0, 38.5, 26.5, 22.6, 14.1.

1-(4-氯苯基)-3-甲基丁烷-1-酮(**3ad**)^[17]: 产率 50%(条件 A), 无色油状物. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.89 (d, J =8.3 Hz, 2H), 7.43 (d, J =8.3 Hz, 2H), 2.80 (d, J =6.8 Hz, 2H), 2.28 (dt, J =13.3, 6.7 Hz, 1H), 0.99 (d, J =6.6 Hz, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 199.1, 139.4, 135.8, 129.7, 129.0, 47.6, 25.3, 22.9.

1-(4-氯苯基)-3,3-二甲基丁烷-1-酮(**3ae**)^[17]: 产率 40%(条件 A), 无色油状物. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.88 (d, J =8.3 Hz, 2H), 7.42 (d, J =8.3 Hz, 2H), 2.83 (s, 2H), 1.05 (s, 9H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ : 199.3, 139.3, 137.0, 129.8, 128.9, 50.2, 31.6, 30.2.

1-(4-氯苯基)-2-甲基丙烷-1-酮(**3af**)^[18]: 产率 72% (条件 A), 无色油状物. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.89 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 3.55~3.45 (m, 1H), 1.21 (d, $J=6.8$ Hz, 6H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ : 203.3, 139.3, 134.6, 129.9, 129.1, 35.6, 19.2.

4-(4-氯苯甲酰基)哌啶-1-羧酸叔丁酯(**3ag**)^[19]: 产率 61%(条件 A), 无色油状物. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.88 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 4.32~4.02 (m, 2H), 3.34 (t, $J=11.1$ Hz, 1H), 3.02~2.79 (m, 2H), 1.93~1.75 (m, 2H), 1.73~1.64 (m, 2H), 1.46 (s, 9H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ : 201.0, 154.8, 139.7, 134.2, 129.8, 129.2, 79.8, 43.6, 43.1 (br), 28.6, 28.5 (br).

1-(4-氯苯基)-2,2-二甲基丙烷-1-酮(**3ah**)^[20]: 产率 23%(条件 A), 无色油状物. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.67 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 1.34 (s, 9H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ : 207.9, 137.4, 136.7, 129.7, 128.5, 44.3, 28.1.

(2-氯苯基)(环戊基)甲酮(**3aj**)^[17]: 产率 48%(条件 B), 无色油状物. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.91 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 3.72~3.59 (m, 1H), 2.01~1.83 (m, 4H), 1.79~1.62 (m, 4H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ : 201.7, 139.2, 135.4, 130.0, 129.0, 46.5, 30.1, 26.4.

(4-氯苯基)(1,4-二氧六环-2-基)甲酮(**3ak**): 产率 48%(条件 B), 无色油状物. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.94 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 4.87 (dd, $J=9.2, 2.8$ Hz, 1H), 4.07 (dd, $J=11.9, 2.6$ Hz, 1H), 3.95 (d, $J=11.7$ Hz, 1H), 3.90~3.86 (m, 1H), 3.79 (d, $J=11.8$ Hz, 1H), 3.75~3.68 (m, 3H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ : 195.1, 140.4, 133.3, 130.6, 129.14, 77.6, 68.1, 66.9, 66.5; ESI-HRMS calcd for C₁₁H₁₃ClO₃ [M+H]⁺ 227.0469, found 227.0463.

1-(4-氯苯基)-2-苯氧基乙烷-1-酮(**3al**)^[21]: 产率 39%(条件 B), 黄色固体. m.p. 93~95 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.96 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.29 (dd, $J=8.4, 7.6$ Hz, 2H), 6.99 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 6.93 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 5.21 (s, 2H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ : 193.9, 158.0, 140.5, 133.0, 129.9, 129.8, 129.3, 122.0, 114.9, 71.1.

辅助材料(Supporting Information) 条件筛选、¹H NMR 和 ¹³C NMR 谱图. 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Beller, M. *Catalytic Carbonylation Reactions*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2006.
(b) Kollár, L. *Modern Carbonylation Methods*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
(c) Beller, M.; Bolm, C. *Transition Metals for Organic Synthesis: Building Blocks and Fine Chemicals*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [2] Xu, Z. Z. *Fine Chem Raw Mater. Intermed.* **2012**, 2, 11 (in Chinese). (徐兆瑜, 精细化工原料及中间体, **2012**, 2, 11.)
- [3] (a) Li, Y. H.; Hu, Y. Y.; Wu, X. F. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 172.
(b) You, C.; Li, S. L.; Li, X. X.; Lan, J. L.; Yang, Y. H.; Chung, L. W.; Lv, H.; Zhang, X. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 4977.
(c) Zhao, S. L.; Mankad, N. P. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, 9, 3603.
(d) Peltier, J. L.; Tomás-Mendivil, E.; Tolentino, D. R.; Hansmann, M. M.; Jazzar, R.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 18336.
(e) Bhattacharjee, D.; Rahman, M.; Ghosh, S.; Bagdi, A. K.; Zyryanov, G. V.; Chupakhin, O. N.; Das, P.; Hajra, A. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, 363, 1597.
(f) Yin, Z. P.; Shi, W. D.; Wu, X. F. *J. Org. Chem.* **2022**, 54, 13941.
- [4] (a) Sekine, M.; Satoh, M.; Yamagata, H.; Hata, T. *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4162.
(b) Sekine, M.; Kume, A.; Nakajima, M.; Hata, T. *Chem. Lett.* **1981**, 1087.
(c) Sekine, M.; Kume, A.; Hata, T. *Tetrahedron Lett.* **1981**, 37, 3617.
(d) Maeda, H.; Takahashi, K.; Ohmori, H. *Tetrahedron* **1988**, 54, 12233.
(e) Takenaka, N.; Abell, J. P.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 742.
(f) Martín, V. L.; Río-Rodríguez, R. D.; Díaz-Tendero, S.; Fernández-Salas, J. A.; Alemán, J. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 13941.
(g) Chang, X. F.; Wang, Q. F.; Wang, Y. M.; Song, H. B.; Zhou, Z. H.; Tang, C. C. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2013, 2164.
- [5] (a) Kim, S.; Jon, S. Y. *Chem. Commun.* **1996**, 1335.
(b) Neshchadin, D.; Rosspeintner, A.; Griesser, M.; Lang, B.; Mosquera-Vazquez, S.; Vauthey, E.; Gorelik, V.; Liska, R.; Hametner, C.; Ganster, B.; Saf, R.; Moszner, N.; Gescheidt, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 17314.
- [6] (a) Kiyooka, S.; Kaneko, Y.; Matsue, H.; Hamada, M.; Fujiyama, R. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 5562.
(b) Curran, D. P.; Liu, H. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3463.
(c) Curran, D. P.; Palovich, M. *Synlett* **1992**, 631.
(d) Curran, D. P.; Diederichsen, U.; Palovich, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4797.
(e) Diederichsen, U.; Curran, D. P. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 531, 9.
(f) Pandey, G.; Tiwari, S. K.; Singh, B.; Vankab, K.; Jain, S. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 12337.
(g) Pandey, G.; Tiwari, S. K.; Singh, P.; Mondal, P. K. *Org. Lett.* **2021**, 23, 7730.
- [7] For other carbonyl equivalent radical acceptors, see: (a) Iserloh, U.; Curran, D. P. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 4711.
(b) Kim, S.; Lee, I. Y.; Yoon, J.-Y.; Oh, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5138.
(c) Clive, D. L. J.; Beaulieu, P. L.; Set, L. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1313.
(d) Benitude, W. G.; Darnall, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 3588.
(e) Kim, S.; Lim, K. C.; Kim, S.; Ryu, I. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 527.
(f) Zhu Y. C.; Wen, X. J.; Song, S.; Jiao, N. *ACS Catal.* **2016**, 6, 6465.
(g) Zeng, X. B.; Wang, X.; Zhang, Y. N.; Zhu, L.; Zhao, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, 18, 3734.

- (h) Wang, X. M.; Yu, M.; Song, H. J.; Liu, Y. X.; Wang, Q. M. *Org. Lett.* **2021**, 23, 8353.
- [8] (a) Kajiwar, A.; Konishi, Y.; Morishima, Y.; Schnabel, W.; Kuwata, K.; Kamachi, M. *Macromolecules* **1993**, 26, 1656.
(b) Jockusch, S.; Koptuyg, I. V.; McGarry, P. F.; Sluggett, G. W.; Turro, N. J.; Watkins, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11495.
(c) Rees, M. T. L.; Russell, G. T.; Zammit, M. D.; Davis, T. P. *Macromolecules* **1998**, 31, 1763.
- [9] (a) Kim, S.; Cho, C. H.; Lim, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9574.
(b) Goh, K. K. K.; Kim, S.; Zard, S. Z. *Org. Lett.* **2013**, 15, 4818.
(c) Zhang, B. X.; He, J. Y.; Li, Y.; Song, T.; Fang, Y. W.; Li, C. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 4955.
- [10] Bonet, Á. G.; Gaspar, A. F.; Martin, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 12576.
- [11] Johannes, C. L. W.; Martin, O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 15386.
- [12] Zhang, X. Y.; Wang, Z. X.; Fan, X. S.; Wang, J. J. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 10660.
- [13] Wang, L.; Wang, T.; Cheng, G. J.; Li, X. B.; Wei, J. J.; Guo, B.; Zheng, C. J.; Chen, G. Y.; Ran, C. Z.; Zheng, C. *ACS Catal.* **2020**, 10, 7543.
- [14] Wang, C. A.; Rahman, M. M.; Bisz, E.; Dziuk, B.; Szostak, R.; Szostak, M. *ACS Catal.* **2022**, 12, 2426.
- [15] Li, X. J.; Zou, G. *J. Organomet. Chem.* **2015**, 794, 136.
- [16] Pang, Y. B.; Liu, G. T.; Huang, C. C.; Yuan, X.-A.; Li, W. P.; Xie, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 12789.
- [17] Allwood, D. M.; Blakemore, D. C.; Ley, S. V. *Org. Lett.* **2014**, 16, 3064.
- [18] Polidano, K.; Allen, B. D. W.; Williams, J. M. J.; Morrill, L. C. *ACS Catal.* **2018**, 8, 6440.
- [19] Dingwall, P.; Greb, A.; Crespin, L. N. S.; Labes, R.; Musio, B.; Poh, J.-S.; Pasau, P.; Blakemore, D. C.; Ley, S. V. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 11685.
- [20] Sasano, Y.; Murakami, K.; Nishiyama, T.; Kwon, E.; Iwabuchi, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 12624.
- [21] Gao, K. C.; Xu, M.; Cai, C.; Ding, Y. H.; Chen, J. H.; Liu, B. S.; Xia, Y. Z. *Org. Lett.* **2020**, 22, 6055.

(Zhao, C.)