

含碳氟类底物参与的羰基化反应研究进展

安大列^{a,b} 包志鹏^a 吴小锋^{*,a,b}^(a) 中国科学院大连物理化学研究所 大连 116023)^(b) 中国科学院大学 北京 101408)

摘要 含氟有机分子的合成和转化已蓬勃发展成为氟化学重要的前沿课题之一,它深刻地影响着生命科学和材料科学。其中碳氟化合物参与的羰基化反应是近几年发展起来的一类羰基化反应,它拥有诸多的挑战。介绍了过渡金属钯、镍和铜催化的碳氟化合物参与的羰基化反应研究进展。为了理解这些反应的历程,也选择了一些具有代表性的反应介绍其反应机理。

关键词 碳氟化合物; 羰基化反应; 过渡金属

Progresses on Fluorocarbon-Containing Substrates Involved Carbonylation Reactions

An, Da-Lie^{a,b} Bao, Zhi-Peng^a Wu, Xiao-Feng^{*,a,b}^(a) Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)^(b) University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408)

Abstract The synthesis and transformation of fluorine-containing organic molecules has experienced vigorously development and has become one of the most important frontier topics of fluorine chemistry, which profoundly affects life science and material science. Among them, carbonylative transformation of fluorocarbon-containing substrates is a carbonylation reaction developed in recent years which still has many challenges. This review summarized the progresses on fluorocarbon-containing substrates carbonylation reactions based on transition metal palladium, nickel and copper catalysis. In order to understand the mechanism of these reactions, representative reactions were selected for detailed discussion.

Keywords fluorocarbon; carbonylation reaction; transition metal catalysis

含氟有机分子具有特殊的物理特性和生物学性质,具体体现在溶解度、亲脂性和生物代谢等方面^[1]。因此,在含氟有机物的合成和转化方面,引起了广泛的关注。在已知方法中,通过过渡金属催化的交叉偶联氟烷基化反应^[2]将含氟单元引入有机分子中,已经成为最有效的策略之一。而过渡金属催化的氟烷基化羰基化反应是一个具有挑战的课题。尽管,自从Heck等^[3]1970年开创了通过钯催化芳基卤代物的羰基化反应以来,已经有诸多类型的羰基化反应被报道^[4]。但是,过渡金属催化的羰基化氟烷基化反应的例子还是很少。其原因是与碳氢化合物相比,氟代烷基和过渡金属之间的成键(R_F-M)更强,不容易发生羰基的插入反应^[5]。此外,从制备氟烷基金属配合物^[6]的传统技术中不难发现,过渡金属羰基烷基氟(M-C(O)R_F)配合物倾向于发生脱羰基化生成(CO)M-R_F。因此,氟化物的羰基化是非常具有挑战性

的。

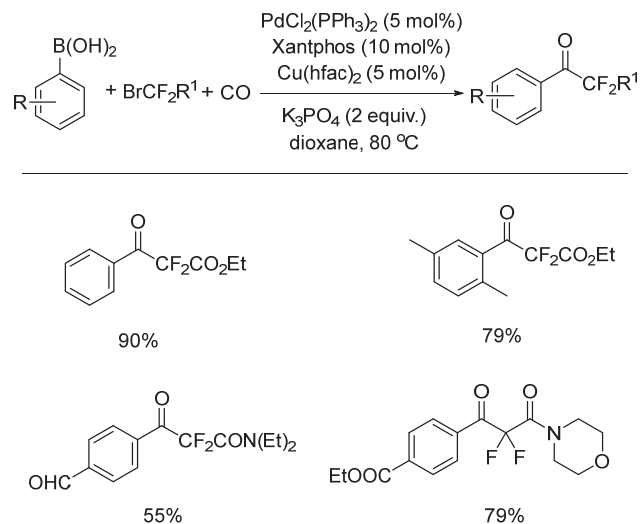
总结碳氟参与的羰基化反应发现,目前只有过渡金属钯、镍和铜作为催化剂才有所突破。本综述总结了近年来该领域的研究进展,分类介绍了这些反应的底物适用性、特点、机理等,并对该领域的未来发展进行展望。

1 钯催化的碳氟羰基化反应

尽管在过去的几十年里,过渡金属钯催化的羰基化广泛应用于制药、精细化工和功能材料,但过渡金属钯催化的羰基化氟烷基化反应迄今仍具有挑战性。2016年,张新刚^[7a]和Skrydstrup课题组^[7b]同时报道了第一例羰基化氟烷基化反应(Scheme 1)。在101 kPa CO下,钯催化 α -溴- α,α -二氟酰胺和 α -溴- α,α -二氟酯与芳基硼酸或芳基三氟硼酸钾盐反应得到二氟烷基酮。该方法具有官能团兼容性良好、底物范围广等优点。

* Corresponding author. E-mail: xwu2020@dicp.ac.cn

Received January 9, 2023; revised February 3, 2023; published online March 7, 2023.



图式 1 钯催化苯硼酸和二氟酰胺酯的羰基化反应

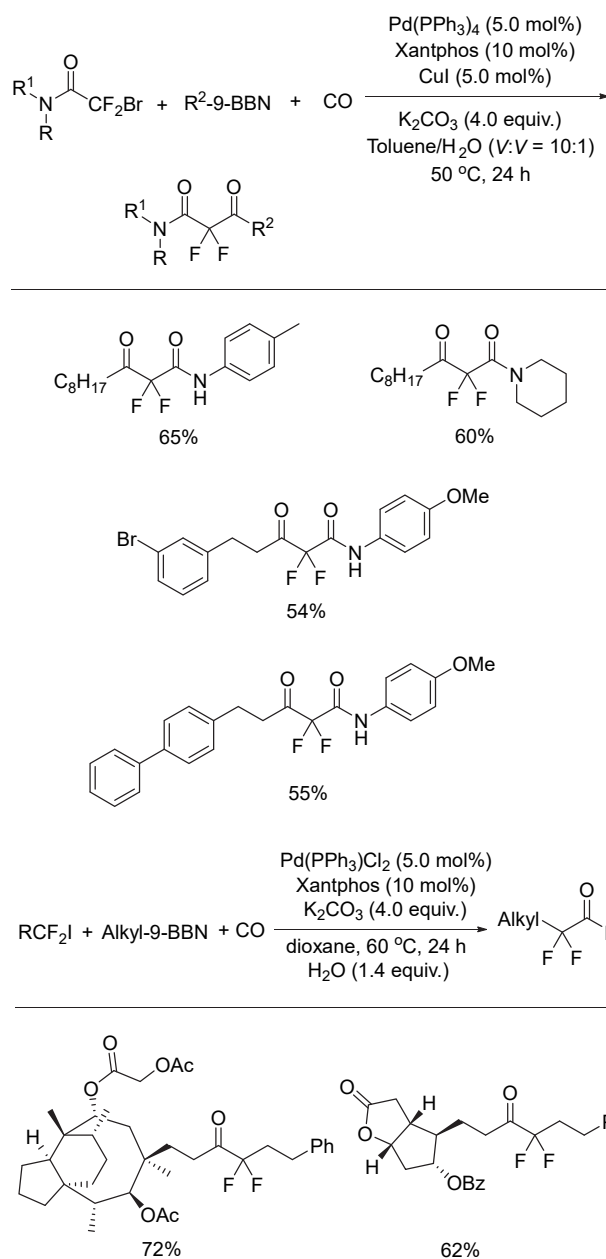
Scheme 1 Palladium-catalyzed carbonylation of phenylboronic acid and difluoroamide/ester

2018 年, Skrydstrup 课题组^[8]发展了在钯催化作用下 α -溴- α,α -二氟酰胺与烷基硼试剂之间的羰基化 Suzuki 偶联反应, 得到 α,α -二氟- β -烷基- β -酮酰胺, 有中等到良好的收率. 该反应以 COgen 为 CO 源, 将 ^{13}C -COgen 用于在酮碳上 ^{13}C 同位素标记. 2021 年, 张新刚课题组^[9]发展了钯催化二氟烷基碘与烷基-9-BBN 在 101 kPa CO 作用下的羰基化交叉偶联反应. 该反应具有底物范围广泛和官能团兼容性良好的特点, 对复杂的药物也适用(Scheme 2). 初步研究表明, 上述二氟卤代物的羰基化偶联反应涉及一个自由基途径(Scheme 3).

梁永民课题组^[10]分别在 2016 年、2017 年和 2018 年, 进一步实现了钯催化 α -溴- α,α -二氟酯、炔烃、亲核试剂和 CO 四组分羰基化反应的合成策略. 该反应同时构建了多个新的 C—C 键, 合成了一系列具有高区域选择性的 β -二氟烷基不饱和酯/酰胺, 并且广泛地适用于各种炔烃和亲核试剂(Scheme 4). 机理研究表明是二氟烷基自由基参与该反应的过程(Scheme 5).

2022 年以来, 我们课题组^[11]报道了钯催化 α -溴- α,α -二氟酯与苯乙烯的氟化羰基化的策略. 成功地解决了苯乙烯的氟化羰基化倾向于聚合的难题, 值得注意的是, 乙烯气作为一种简单易得的 C2 合成组分, 也可以转化为相应的产物. 该合成策略对一些天然产物或生物活性分子, 如雌激素、苯并喹啉和薄荷醇衍生物同样适用. 该反应能顺利地放大, 所得产物可进一步高效转化(Scheme 6). 控制实验表明, 该反应也经历了自由基历程(Scheme 7). 首先, α -溴- α,α -二氟酯在钯催化剂的成, 最后在钯的作用下得到目标产品.

非活化烯烃的氟化羰基化反应也是一种新的合成

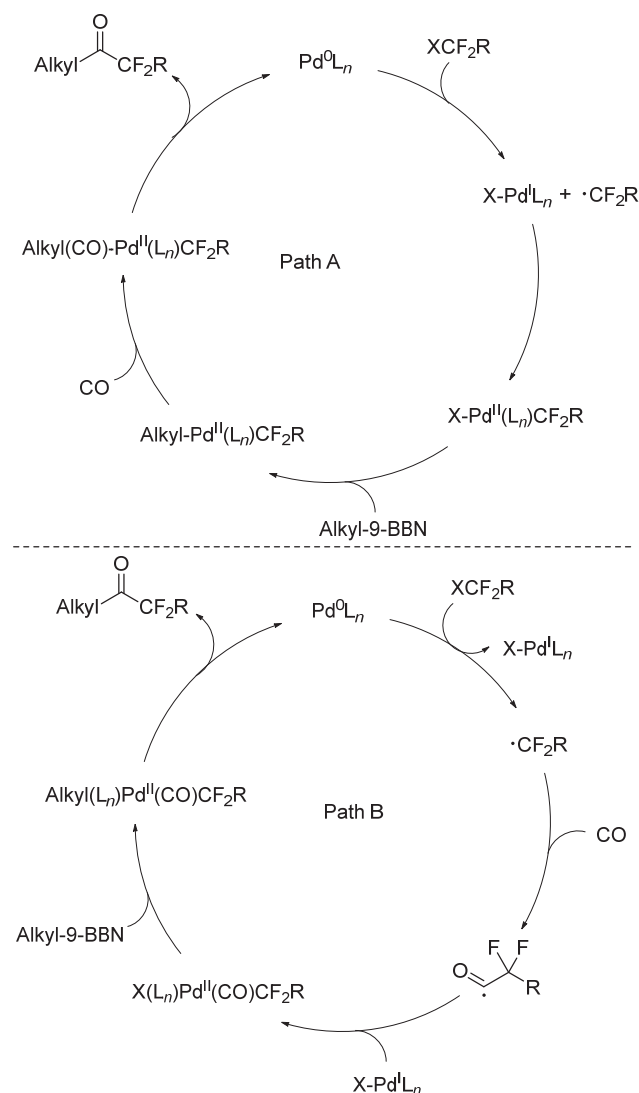


图式 2 钯催化烷基-9-BBN 与二氟化合物的羰基化反应

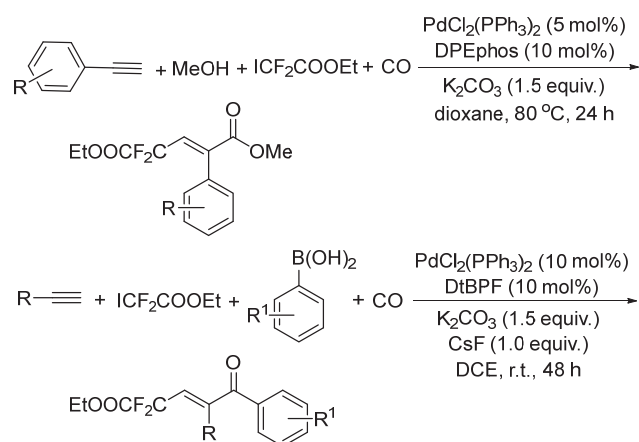
Scheme 2 Palladium-catalyzed carbonylation reaction of alkyl-9-BBN with difluoro compounds

策略. 2017 年, 刘国生课题组^[12]报道了一种在温和反应条件下, 由简单烯烃生成 β -氟羧酸衍生物的合成方法. 该反应具有良好的区域选择性及中等到良好的收率(Scheme 8). 此合成策略的关键之处在于亲电试剂 $ArIF_2$ 对烯烃的活化和钯催化羰基化是一个串联过程(Scheme 9).

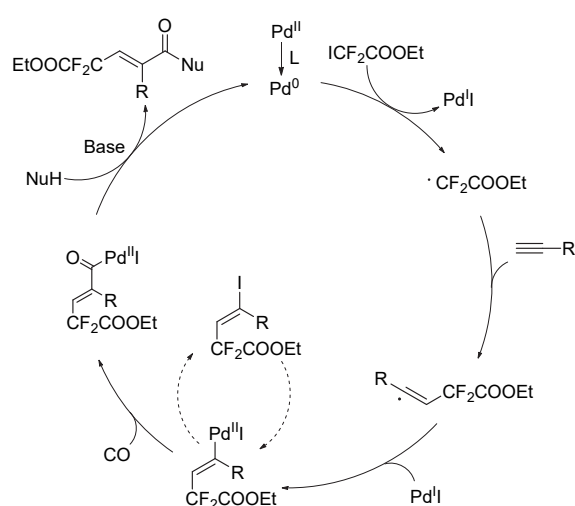
2021 年, 我们课题组^[13]发展了非活化烯烃在钯催化下全氟烷基化羰基化的合成策略. 该合成策略具有良好的官能团兼容性和化学选择性, 一些药物和生物活性



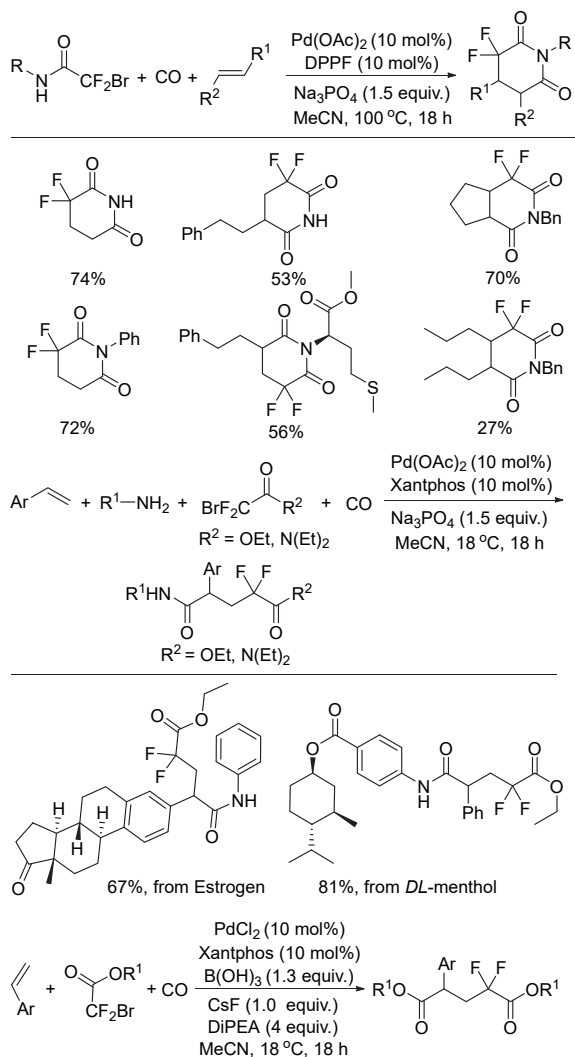
图式 3 钯催化烷基-9-BBN 与二氟化合物的羰基化反应机理
Scheme 3 Palladium-catalyzed carbonylation reaction mechanism of alkyl-9-BBN with difluoro compounds



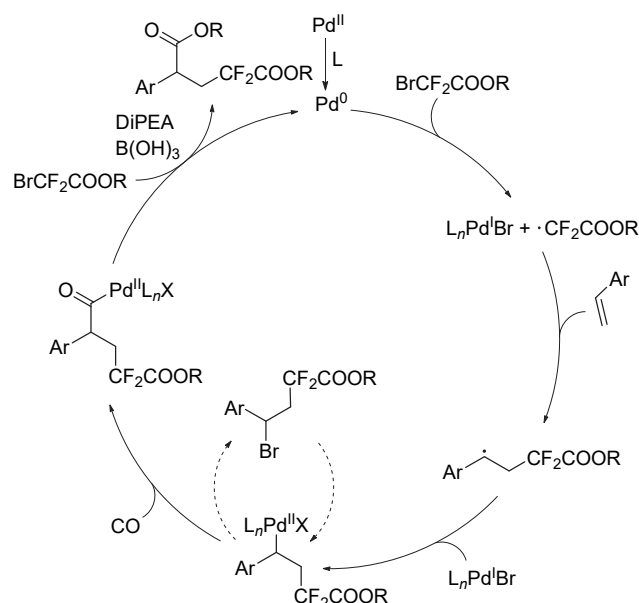
图式 4 钯催化炔烃、二氟酯和亲核试剂的羰基化反应
Scheme 4 Palladium-catalyzed carbonylation of alkynes, difluoroesters and nucleophiles



图式 5 钯催化炔烃、二氟酯和亲核试剂的羰基化反应机理
Scheme 5 Palladium-catalyzed carbonylation reaction mechanism of alkynes, difluoroesters and nucleophiles

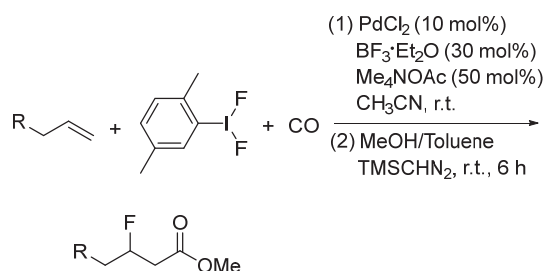


图式 6 钯催化烯烃和二氟化合物的羰基化反应
Scheme 6 Palladium-catalyzed carbonylation of alkenes and difluoro compounds



图式 7 钯催化烯烃和二氟化合物的羰基化反应机理

Scheme 7 Mechanism for Palladium-catalyzed carbonylation of alkenes and difluoro compounds



图式 8 钯催化烯烃和 ArIF_2 的羰基化反应

Scheme 8 Palladium-catalyzed carbonylation of alkenes and ArIF_2

分子也适用于此合成方法. 广泛的酚类和醇类都可以以高收率转化为相应的 β -全氟烷基酯, 其中烷基卤代物也可以作为烷氧基源. 芳香胺、脂肪胺、磺酰胺和胍等底物可以得到相应的 β -全氟烷基酰胺(Scheme 10). 控制实验的机理研究表明此类反应经过自由基机理(Scheme 11). 反应开始于钯催化剂对卤代全氟烷烃的活化, 得

到的全氟烷基自由基随后对烯烃进行加成, 最后在钯的作用下得到目标产品.

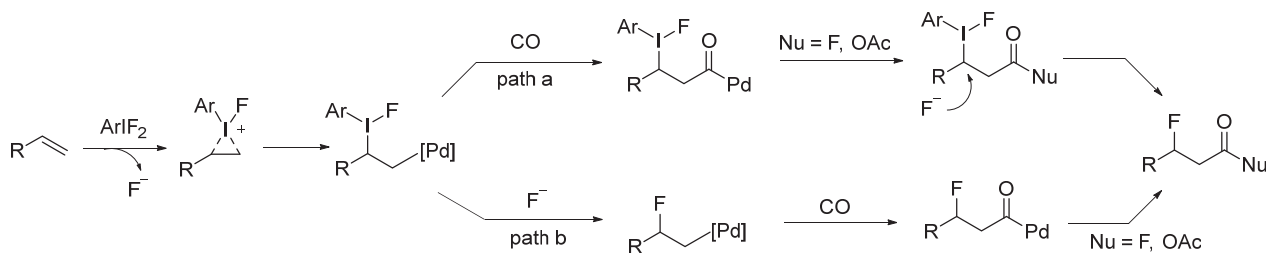
2022 年, 我们课题组^[14]实现了 2-烯丙基芳基三氟甲磺酸酯选择性合成 β -全氟烷基酰胺. 该反应在不同碱的作用下, 最终可以得到不同的产物. 在碳酸铯、磷酸钾和氢氧化钠作为碱的条件下, 将分别得到环状二羰基类化合物、开环二羰基类化合物和单羰基类化合物(Scheme 12).

烯烃参与的羰基化转化是一种成熟的方法, 近些年在催化剂活性、催化剂选择性和 CO 替代品方面均取得了显著的进展. 但是, 在功能化烯烃方面报道还很少. 2019 年, Beller 课题组^[15]报道了偕二氟烯烃的烷氧羰基化催化转化, 可得到一系列二氟甲基化酯. 该反应具有收率高、区域选择性高等特点. 通过对催化剂的设计, 成功地避免了竞争反应 β -氟消除得到副产物(Scheme 13).

2021 年, 我们课题组^[16]成功地实现了偕二氟烯烃去氟羰基化转化的挑战. 该反应以偕二氟烯烃和芳基碘化物为底物, 在 Pd/Cu 协同催化体系的作用下, 顺利得到 α -氟代的 α,β -不饱和酮, 该反应条件温和, 有中等到优异的收率(Scheme 14). 机理研究表明, 催化循环的关键步骤是钯和铜中间体之间的转金属化(Scheme 15).

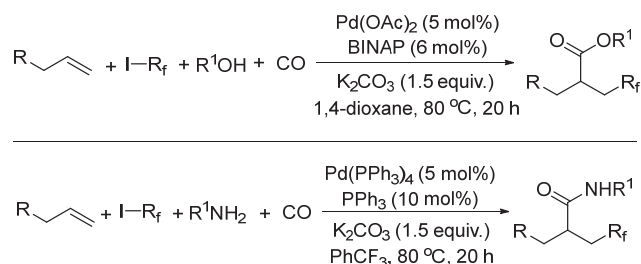
2021 年, Beller 课题组^[17]发展了氟化烯烃、苯胺和 CO 合成 α -三氟甲基- β -内酰胺. 该合成策略在钯催化体系能选择性环氨基化羰基化转化, 能以高收率生成各种氟化 β -内酰胺(Scheme 16). 作者给出了可能的反应机理, 反应开始于钯催化剂对烯基溴的氧化加成, 在得到羰基化产品后, 由于三氟甲基取代基的存在而发生分子内氢酰胺化反应得到最终产品(Scheme 17).

2019 年, 张新刚课题组基于其发展的金属二氟卡宾催化偶联反应^[18a,18b], 发展了可控催化氟烷基化的策略^[18c], 通过变换钯中心的价态(分别为 Pd^0 和 Pd^{II}), 使形成的二氟卡宾钯物种具有独特的亲核性和亲电性. 在反应条件的控制下, 二氟卡宾转换可以获得四种类型的产物: 二氟甲基化和四氟乙基化芳烃及其相应的氟化烷基

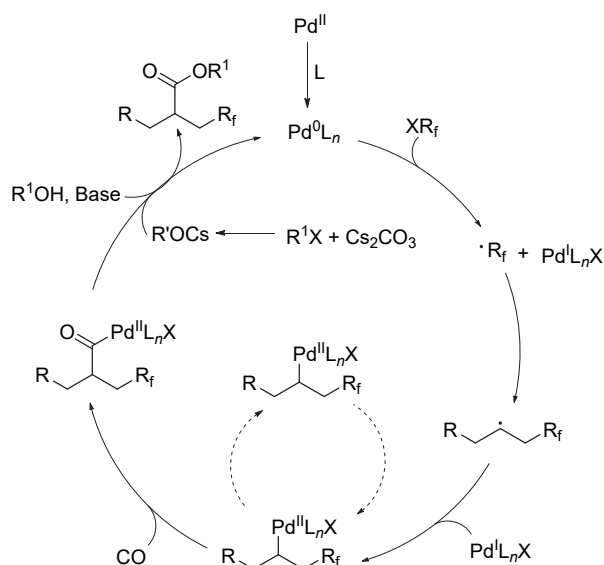


图式 9 钯催化烯烃、 ArIF_2 和亲核试剂的羰基化反应机理

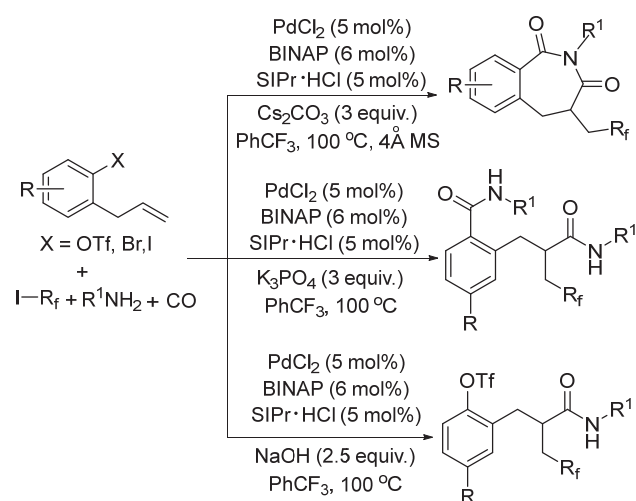
Scheme 9 Palladium-catalyzed carbonylation reaction mechanism of alkenes, ArIF_2 and nucleophiles



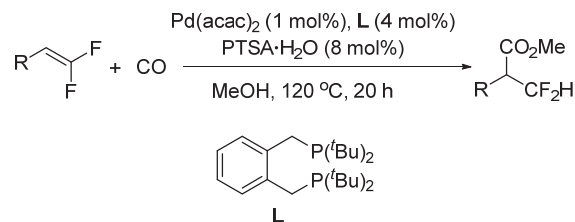
图式 10 钯催化烯烃和全氟烷烃和亲核试剂的羰基化反应
Scheme 10 Palladium-catalyzed carbonylation of alkenes and perfluoroalkanes with nucleophiles



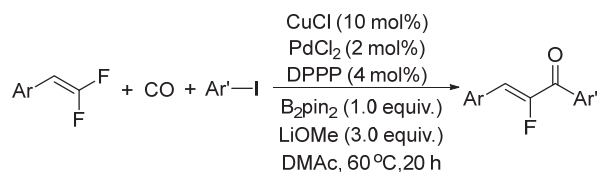
图式 11 钯催化烯烃和全氟烷烃和亲核试剂的羰基化反应机理
Scheme 11 Palladium-catalyzed carbonylation reaction mechanism of alkenes and perfluoroalkanes with nucleophiles



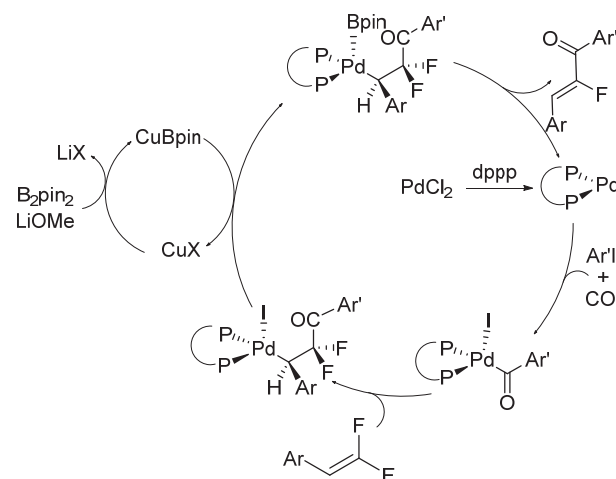
图式 12 钯催化 2-烯丙基芳基三氟甲磺酸酯的羰基化反应
Scheme 12 Palladium-catalyzed carbonylation of 2-allylaryl triflate



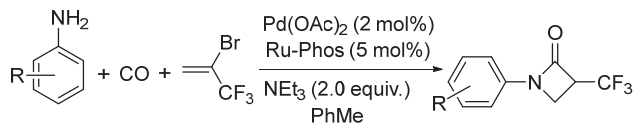
图式 13 钯催化偕二氟烯烃氢化的羰基化反应
Scheme 13 Palladium-catalyzed carbonylation reaction for hydrogenation of *gem*-difluoroalkenes



图式 14 钯催化偕二氟烯烃脱氟的羰基化反应
Scheme 14 Palladium-catalyzed carbonylation reaction for defluorination of *gem*-difluoroalkenes

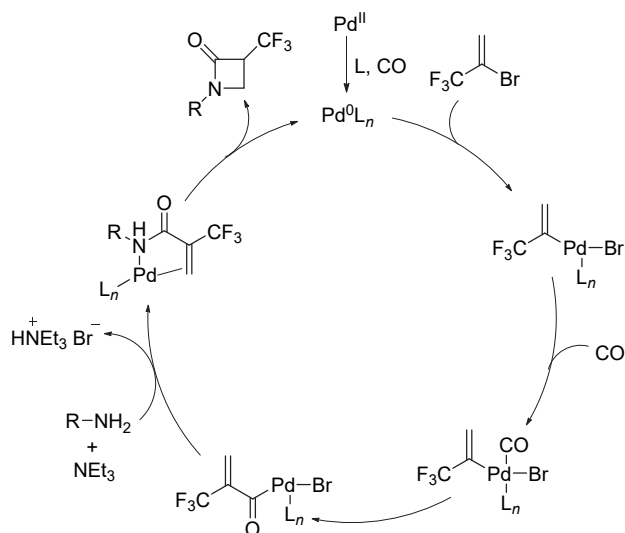


图式 15 钯催化偕二氟烯烃脱氟的羰基化反应机理
Scheme 15 Palladium-catalyzed carbonylation reaction mechanism for defluorination of *gem*-difluoroalkenes



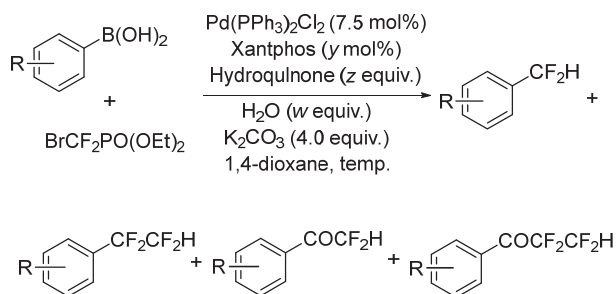
图式 16 钯催化氟化烯烃和苯胺的羰基化反应
Scheme 16 Palladium-catalyzed carbonylation of fluorinated alkenes and anilines

酮(Scheme 18). 控制实验和理论计算研究一致表明二氟卡宾钯的亲核性和亲电性之间的竞争是控制二氟卡宾转化的关键因素(Scheme 19).



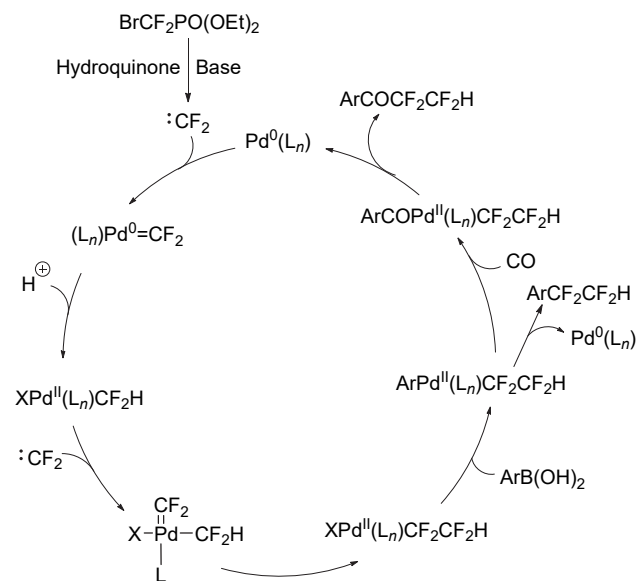
图式 17 钯催化氟化烯烃和苯胺的羰基化反应机理

Scheme 17 Palladium-catalyzed carbonylation reaction mechanism of fluorinated alkenes and anilines



图式 18 钯催化二氟卡宾的可控性转化

Scheme 18 Palladium-catalyzed controllable conversion of difluorocarbene



图式 19 钯催化二氟卡宾的可控性转化机理

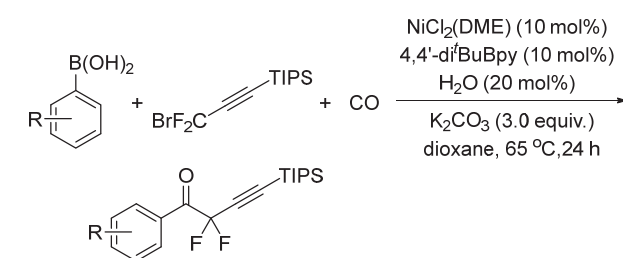
Scheme 19 Palladium-catalyzed controllable conversion mechanism of difluorocarbene

此外,以三氟甲基铜为偶联试剂的羰基化反应也有报道.2016年,我们及合作者^[18d]报道了钯催化的以碘苯类化合物为原料的三氟甲基苯乙酮类化合物的合成.随后,Skrydstrup 团队^[18c]报道了以 TMSCF₃ 为三氟甲基源的三氟甲基苯乙酮类化合物的合成.在这个反应中,除了原位释放一氧化碳的策略,底物也可以被拓展到更加惰性的溴苯类化合物.

2 镍催化的碳氟羰基化反应

在过去几十年里,通过贵金属钯催化的羰基化反应已经取得了令人印象深刻的成就.在实际应用中,开发具有低成本、地球含量丰富的金属催化羰基化转化是十分必要的.特别是基于第一过渡期金属(如镍)用于羰基交叉偶联的催化剂是非常必要的.与钯催化的羰基化反应相比,镍催化的羰基化反应的反应活性低.同时, Ni(0)易与 CO 形成 Ni(CO)₄ 从而抑制催化循环也是一个重要因素.因此使用镍催化剂的羰基化反应还没有得到很好的发展.尽管,已经有一些镍催化的羰基化反应的例子.但对于镍催化的羰基化氟烷基化反应,还存在巨大的挑战.这是因为氟烷基基团的强吸电子效应,使得羰基的迁移插入不易发生.因此至今为止,使用镍催化的羰基化氟烷基化反应都很少见.

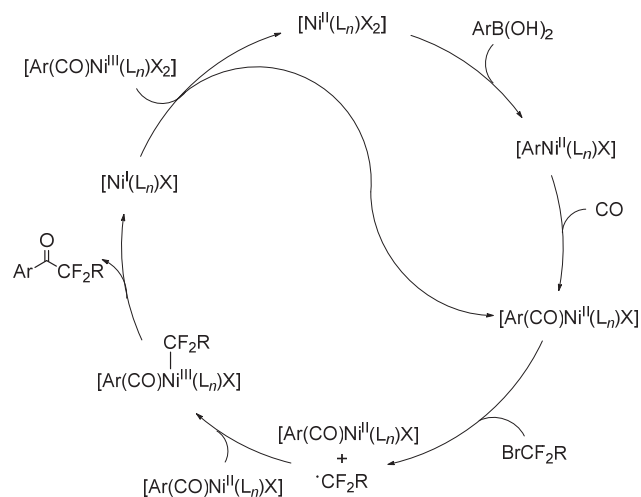
2019 年,张新刚课题组^[19]实现了在 101 kPa CO 条件下,镍催化芳基苯硼酸与二氟烷基溴羰基化反应.反应条件温和,官能团的容忍性强(Scheme 20).机理研究表明,芳基羰基镍配合物是回避生成不稳定氟烷基镍配合物的关键中间体,双金属氧化加成可能是促进催化循环的关键步骤(Scheme 21).



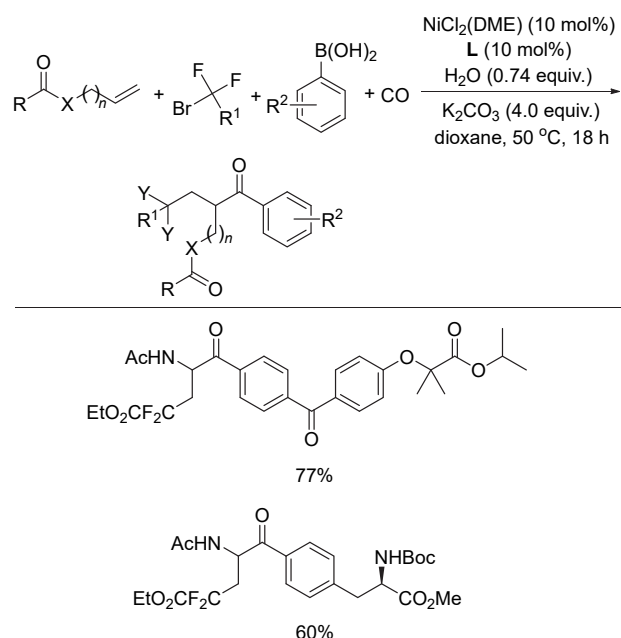
图式 20 镍催化芳基苯硼酸与二氟烷基溴的羰基化反应

Scheme 20 Nickel-catalyzed carbonylation of arylphenylboronic acid with difluoroalkyl bromide

2020 年,张新刚课题组^[20]发展了在 101 kPa CO 气体下,高选择性的镍催化烯烃四组分羰基化反应,有效地获得一系列复杂羰基化合物,包括在药物化学和化学生物学中具有重要意义的氟化氨基酸和寡肽.该反应依赖于镍催化的一锅法串联反应,将 CO、芳基硼酸和二氟烷基亲电试剂组装在烯烃的碳碳双键上,为廉价金属催化的羰基化串联反应开辟了新途径(Scheme 22).



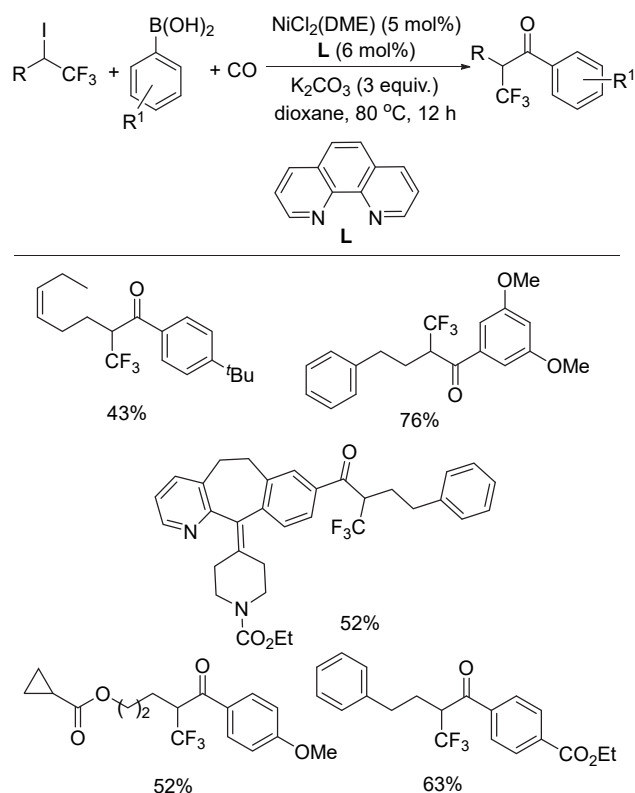
图式 21 镍催化芳基苯硼酸与二氟烷基溴的羰基化反应机理
Scheme 21 Nickel-catalyzed carbonylation reaction mechanism of arylphenylboronic acid and difluoroalkyl bromide



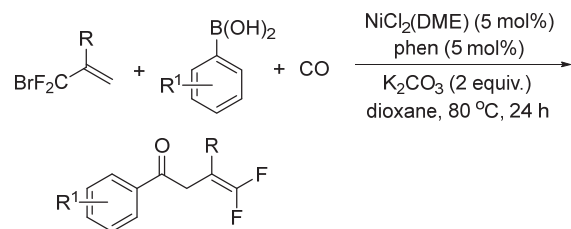
图式 22 镍催化烯烃与二氟烷基溴的羰基化反应
Scheme 22 Nickel-catalyzed carbonylation of alkenes with difluoroalkyl bromides

2020 年, 张新刚课题组^[21]报道了在 101 kPa CO 条件下, 镍催化的仲烷基卤代物与芳基苯硼酸羰基化反应, 得到三氟甲基化、二氟甲基化和二氟乙酰化的烷基酮。特别是为在药物化学中 α -三氟甲基化烷基酮的合成提供了经济有效的方法。该反应的官能团兼容性强, 底物适用性广。机理研究表明, 该反应可能经历了双金属氧化加成(Scheme 23)。

2021 年, 张新刚课题组^[22]报道了在温和的反应条件下, 镍催化 3-溴-3,3-二氟丙烯芳基化羰基化反应, 得到了具有偕二氟烯烃片段结构的酮类化合物(Scheme 24)。



图式 23 镍催化仲烷基卤代物与芳基苯硼酸的羰基化反应
Scheme 23 Nickel-catalyzed carbonylation of secondary alkyl halides with arylphenylboronic acids



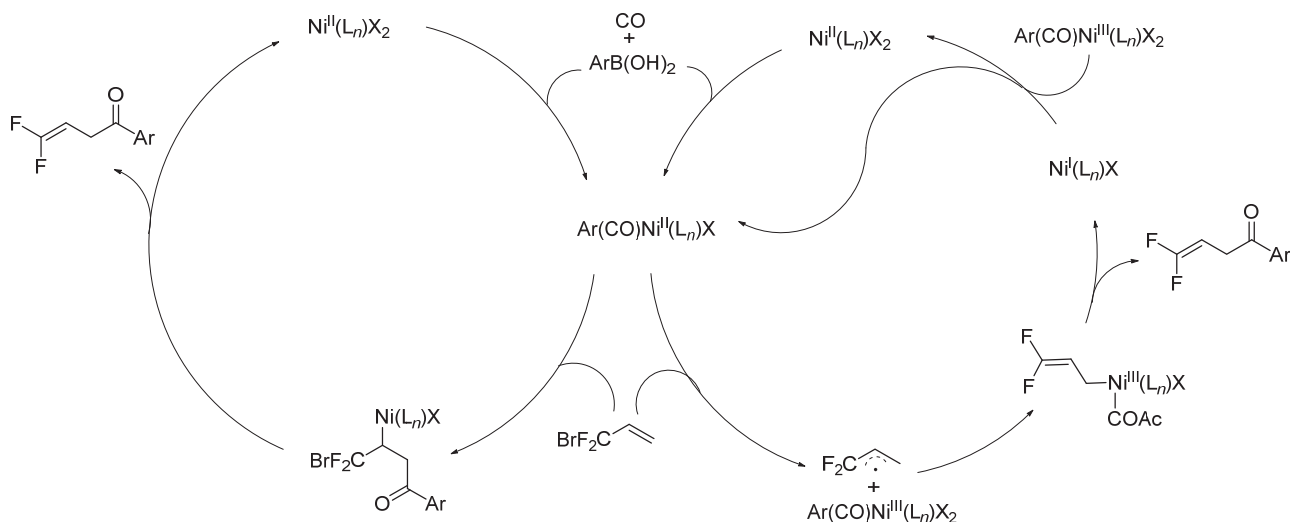
图式 24 镍催化 3-溴-3,3-二氟丙烯与芳基苯硼酸的羰基化反应

Scheme 24 Nickel-catalyzed carbonylation of 3-bromo-3,3-difluoropropene with arylphenylboronic acid

该反应具有高的区域选择性和官能团兼容性。高的区域选择性是由于 β -溴化物对烷基镍物种的还原消除, 为镍催化羰基化反应提供了新方法。该反应起始于镍催化剂和苯硼酸的反应, 在得到酰基镍中间体之后再和 3-溴-3,3-二氟丙烯反应得到目标产品(Scheme 25)。

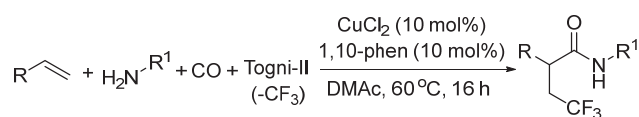
3 铜催化的碳氟羰基化反应

2021 年, 我们课题组^[23]实现了铜催化非活化烯烃的三氟甲基化羰基化反应, 为合成 β -三氟甲基化羧酸衍生物提供了新策略, 该合成策略具有很好的区域选择性及中等到优异的收率。值得注意的是, 乙烯气作为最简单的烯烃, 也可得到相应的产物(Scheme 26)。机理研究



图式 25 镍催化 3-溴-3,3-二氟丙烯与芳基硼酸的羰基化反应的机理

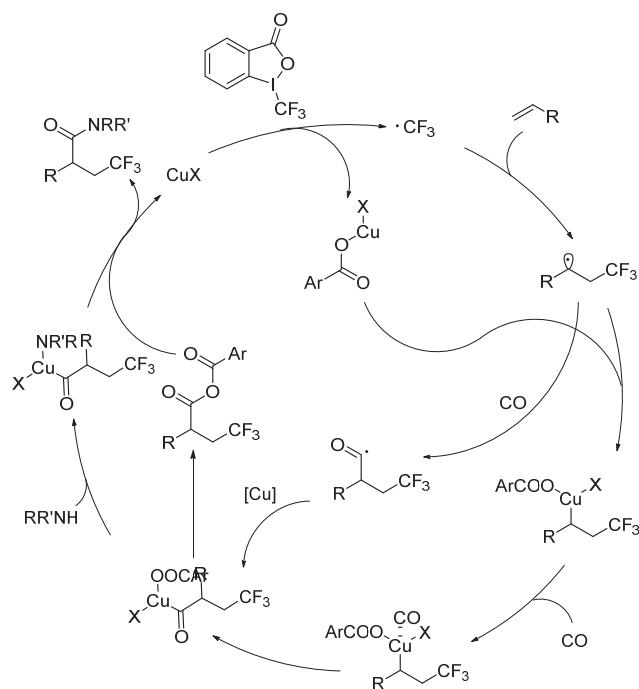
Scheme 25 Mechanism of nickel-catalyzed carbonylation of 3-bromo-3,3-difluoropropene with arylphenylboronic acid



图式 26 铜催化烯烃、Togni-II 试剂与胺的羰基化反应

Scheme 26 Copper-catalyzed carbonylation of alkenes, Togni-II reagents and amines

表明, 该反应涉及自由基的历程(Scheme 27). 反应由三氟甲基自由基开始, 紧接着是其对烯烃的自由基的加成进而生成新的碳自由基, 最后在铜催化剂的作用下得到

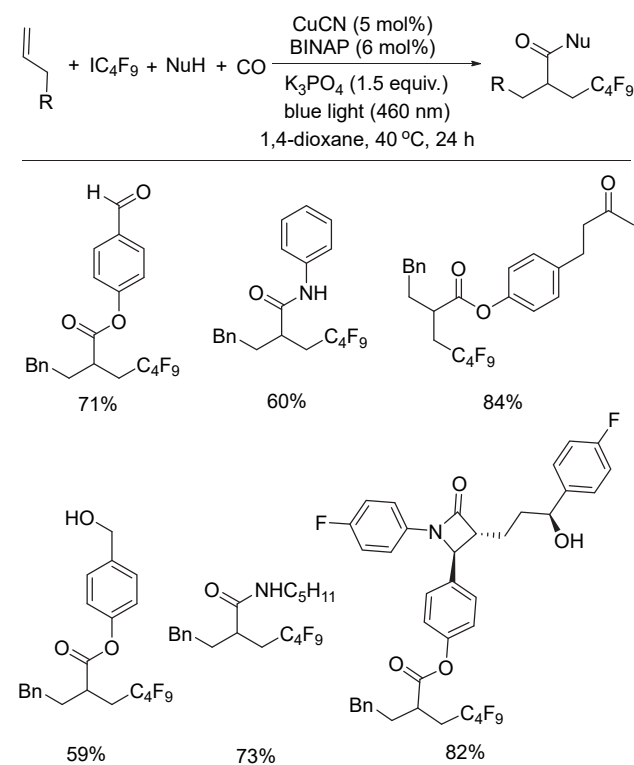


图式 27 铜催化烯烃、Togni-II 试剂与胺的羰基化反应机理

Scheme 27 Copper-catalyzed carbonylation reaction mechanism of alkenes, Togni-II reagents and amines

目标产品.

2022 年, 我们课题组^[24]基于铜的光催化体系, 发展了可见光介导的非活化烯烃全氟烷基化羰基化反应, 实现了光促进全氟烷基自由基加成-一氧化碳插入-交叉偶联的级联反应. 该方法具有良好的官能团兼容性和优异的区域选择性, 此外, 一些药物和生物活性分子也能实现相应的转化(Scheme 28).



图式 28 铜催化烯烃与全氟烷基碘的羰基化反应

Scheme 28 Copper-catalyzed carbonylation of alkenes with perfluoroalkyl iodides

4 总结和展望

本文分别对过渡金属钯、镍和铜催化的碳氟化合物参与的羰基化反应做了简要的总结, 对同一过渡金属不同的催化体系的可能催化循环进行了讨论, 并且对相应底物的适用性进行了说明. 总的来说, 钯催化的碳氟参与的羰基反应相对较多, 主要集中在含氟烷基自由基的生成和串联转化策略上. 廉价金属催化的碳氟参与的羰基化反应的例子较少, 目前只有过渡金属镍和铜实现了催化转化.

从上述简要的总结中, 不难发现碳氟参与的羰基化领域还存在许多的局限和挑战. 例如: (1)碳氟参与的羰基化反应的底物种类少, 其中 α -溴- α,α -二氟酰胺和 α -溴- α,α -二氟酯的反应底物居多. 开发新的碳氟底物是十分有必要的. (2)廉价金属催化的碳氟参与的羰基化反应例子较少. (3)目前为止, 该领域有关立体选择性还未得到有效解决. 基于上述的局限和挑战, 该领域值得后续进一步地深入研究.

References

- [1] (a) Hagmann, W. K. *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 4359.
(b) Muller, K.; Faeh, C.; Diederich, F. *Science* **2007**, *317*, 1881.
(c) Liang, T.; Neumann, C. N.; Ritter, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 8214.
- [2] (a) Furuya, T.; Kamlet, A. S.; Ritter, T. *Nature* **2011**, *473*, 470.
(b) Tomashenko, O. A.; Grushin, V. V. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 4475.
(c) Besset, T.; Schneider, C.; Cahard, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 5048.
(d) Belhomme, M.-C.; Besset, T.; Poisson, T.; Pannecoucke, X. *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 12836.
(e) Feng, Z.; Xiao, Y.-L.; Zhang, X. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2264.
(f) Gao, X.; He, X.; Zhang, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 215 (in Chinese).
(高兴, 何旭, 张新刚, 有机化学, **2019**, *39*, 215.)
(g) Cheng, R.; Xu, C.; Zhang, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 3307 (in Chinese).
(程然, 徐畅, 张新刚, 有机化学, **2020**, *40*, 3307.)
- [3] (a) Schoenberg, A.; Bartoletti, I.; Heck, R. F. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3318.
(b) Schoenberg, A.; Heck, R. F. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3327.
(c) Schoenberg, A.; Heck, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7761.
- [4] (a) Brennfürer, A.; Neumann, H.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4114.
(b) Grigg, R.; Mutton, S. P. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 5515.
(c) Wu, X.-F.; Neumann, H.; Beller, M. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4986.
(d) Wu, X.-F.; Neumann, H.; Beller, M. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1.
- [5] (a) King, R. B.; Stafford, S. L.; Treichel, P. M.; Stone, F. G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3604.
(b) Klabunde, K. J.; Campostrini, R. *J. Fluorine Chem.* **1989**, *42*, 93.
(c) Cordaro, J. G.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16912.
(d) Fuchikami, T.; Yamanouchi, A.; Ojima, I. *Synthesis* **1984**, 766.
(e) Amii, H.; Kishikawa, Y.; Kageyama, K.; Uneyama, K. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3404.
(f) Kobayashi, T.; Nakagawa, T.; Amii, H.; Uneyama, K. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4297.
- [6] (a) McClellan, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 598.
(b) Kin, R. B.; Bisnette, M. B. *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 15.
(c) Brothers, P. J.; Burrell, A. K.; Clark, G. R.; Rickard, C. E. F.; Roper, W. R. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 615.
(d) Huang, H.; Hughes, R. P.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2010**, *29*, 1948.
- [7] (a) Zhao, H.-Y.; Feng, Z.; Luo, Z.; Zhang, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 10401.
(b) Andersen, T. L.; Frederiksen, M. W.; Domino, K.; Skrydstrup, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 10396.
- [8] Yin, H.; Kumke, J.-J.; Domino, K.; Skrydstrup, T. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 3853.
- [9] Zhao, H.-Y.; Zhou, M.; Zhang, X. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 9106.
- [10] (a) Wang, Q.; He, Y.-T.; Zhao, J.-H.; Qiu, Y.-F.; Zheng, L.; Hu, J.-Y.; Yang, Y.-C.; Liu, X.-Y.; Liang, Y.-M. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2664.
(b) Wang, Q.; Zheng, L.; He, Y.-T.; Liang, Y.-M. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2814.
(c) Wang, Q.; Jin, J.-N.; Chen, X.; Wang, X.-G.; Zhang, B.-S.; Ma, J.-W.; Liang, Y.-M. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 14626.
- [11] (a) Bao, Z.-P.; Zhang, Y.; Wu, X.-F. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 9387.
(b) Bao, Z.-P.; Zhang, Y.; Wu, X.-F. *J. Catal.* **2022**, *41*, 163.
(c) Bao, Z.-P.; Zhang, Y.; Wang, L.-C.; Wu, X.-F. *Sci. China: Chem.* **2023**, *66*, 139.
- [12] Qi, X.; Yu, F.; Chen, P.; Liu, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 12692.
- [13] (a) Zhang, Y.; Geng, H.-Q.; Wu, X.-F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 24292.
(b) Zhang, Y.; Geng, H.-Q.; Wu, X.-F. *Chem.-Eur. J.* **2021**, *27*, 17682.
- [14] Zhang, Y.; Bao, Z.-P.; Xu, J.-X.; Wu, X.-F. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 6845.
- [15] Liu, J.; Yang, J.; Ferretti, F.; Jackstell, R.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 4690.
- [16] Wu, F.-P.; Yuan, Y.; Liu, J.; Wu, X.-F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 8818.
- [17] Li, Y.; Zhang, C.-L.; Huang, W.-H.; Sun, N.; Hao, M.; Neumann, H.; Beller, M. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 10467.
- [18] (a) Feng, Z.; Min, Q.-Q.; Zhang, X. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 44.
(b) Feng, Z.; Min, Q.-Q.; Fu, X.-P.; An, L.; Zhang, X. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 918.
(c) Fu, X.-P.; Xue, X.-S.; Zhang, X.-Y.; Xiao, Y.-L.; Zhang, S.; Guo, Y.-L.; Leng, X.; Houk, K.-N.; Zhang, X. *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 948.
(d) Zhu, F.; Yang, G.; Zhou, S.; Wu, X.-F. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 57070.
(e) Johansen, M. B.; Gedde, O. R.; Mayer, T. S.; Skrydstrup, T. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 4068.
- [19] Zhao, H.-Y.; Gao, X.; Zhang, S.; Zhang, X. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 1031.
- [20] Zhou, M.; Zhao, H.-Y.; Zhang, S.; Zhang, Y.; Zhang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 18191.
- [21] Cheng, R.; Zhao, H.-Y.; Zhang, S.; Zhang, X. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 36.
- [22] Cheng, R.; Sang, Y.; Gao, X.; Zhang, S.; Xue, X.-S.; Zhang, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 12386.
- [23] Wu, F.-P.; Yuan, Y.; Wu, X.-F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 25787.
- [24] Zhang, Y.; Yuan, Y.; Geng, H.-Q.; Xu, J.-X.; Wu, X.-F. *J. Catal.* **2022**, *413*, 214.

(Cheng, F.)