

有机化学

Youji Huaxue

Chinese Journal of Organic Chemistry

金属有机化学专辑

第 37 卷 第 5 期 Vol. 37 No. 5 2017



ISSN 0253-2786



中国化学会 主办
中国科学院上海有机化学研究所



安耐吉化学-缔造中国化学试剂高端品牌

- 安耐吉化学 (Energy Chemical) 是萨恩化学技术(上海)有限公司的自主试剂品牌。
- 以专业技术为主体，集化学产品的研发、制造、经营于一体。凭借强大的全球化学资源整合能力，专业的质控管理体系以及人性化的服务模式，尤其擅长小分子药物中间体、催化及反应试剂、有机膦配体等系列产品。
- 总部位于上海，建有国内首家控温、控湿、无尘化学品专业库房，在北京、上海、广州等地均设有分支机构。
- 可立即供应的常备库存达20,000余种，为科学研究乃至工业化生产的各个阶段提供品质卓越的高品质化学产品。

公司新地址：上海市浦东新区环科路515号1号楼1206室
购买试剂热线：400-005-6266
公司网址：www.energy-chemical.com



SepaBean™ machine 独特的快速液相色谱系统

三泰科技(常州)有限公司专利产品 专利号ZL2012 1032 0096.0

便捷的操作界面



可以通过平板电脑及手机等移动设备直接控制系统和功能操作

省时, 省心, 省力



色谱柱管理系统



专用的色谱柱具有唯一的RFID标识, 可通过电子标签跟踪和管理色谱柱的使用历史, 有助于多次使用

追踪相同色谱峰



试管架带彩色馏分收集显示屏方便识别追踪相同的色谱峰

应用领域: 有机合成、天然药物化学、材料化学等领域的分离纯化过程

内置化学知识库



强大的内置化学知识库, 每一次的分离纯化都可以变成经验和知识

还在使用玻璃柱做过柱分离纯化?

使用SepaBean™ machine, 解放你的双手, 帮您节省溶剂!

三种优惠方案, 还能免费试用, 更有惊喜“学院价”等你来!



SepaBean™ machine 贵吗?

有了“分离豆配额”, 实际成交价非常低了, 不要太划算啊。



SepaFlash®

高效系列
快速分离柱



iLOK系列
快速分离柱



键合相
快速分离柱



十三年专注快速分离柱
值得信赖的国际品牌
江苏省科技厅认定“高新技术产品”

标准型
快速分离柱



中国制造



试用/订购热线: 400-625-6090

在线商店: www.chembeango.com

三泰科技(常州)有限公司 成立于2004年, 是一家致力于开发和运用分离纯化技术的高科技企业。公司的产品和服务主要应用于生物医药、天然产物、精细化工和石油产品等领域。

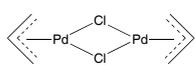




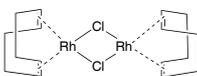
CHEMICAL SERVICE

工厂直供试剂
真实 | 优质 | 平价

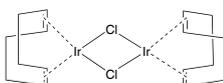
贵金属催化剂 有机配体 工厂直供



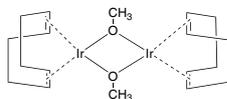
12012-95-2



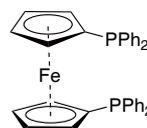
12092-47-6



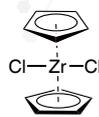
12112-67-3



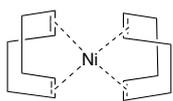
12148-71-9



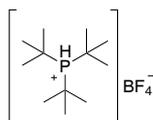
12150-46-8



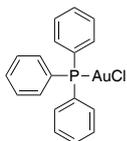
1291-32-3



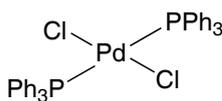
1295-35-8



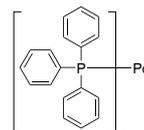
131274-22-1



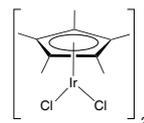
14243-64-2



13965-03-2



14221-01-3



12354-84-6

武林至尊

宝刀屠龙

号令天下

莫敢不从

倚天不出

谁与争锋

10万元现金大奖 舍我其谁

即日起

1. 发表Science, Nature期刊论文奖励10万元大奖
2. 发表JACS, Angew.Chem. Int.Ed.奖励1000元
3. Chemical Service将于每年的3、4月期间颁发10万元大奖

活动细则, 详见Chemical Service官网
或致电客服电话: 021-6070-2684

1000元优惠券 等你来拿

新用户注册即送100元×10张优惠券, 满500立减100, 减! 减! 减!

SINOCOMPOUND

Metal Catalysts & Ligands

国内领先 国际品质

专注金属催化剂及膦配体10年

Ru	Rh	Pd	Ir	N
Au	Pt	P	S	Li

50^亩

生产基地，公斤到吨级生产能力



LC



洁净车间



ICP-MS

江苏欣诺科催化剂有限公司

021-60702176

sales@sinocompound.com

www.sinocompound.com

前 言

中国化学会第十九届全国金属有机化学学术讨论会于2016年10月28~31日在浙江大学紫金港校区体育馆成功举行。本届会议由中国化学会主办，浙江大学化学系、浙江省化学会和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共同承办，并得到国家自然科学基金委与浙江省科协的资助。本届会议云集了我国金属有机化学界的著名专家学者以及广大研究生约1500人，其中包括8位院士、25位国家杰青等著名专家学者，另外，还邀请了美国、香港以及新加坡的著名化学家。与会代表围绕金属有机化学研究的前沿科学问题展开热烈交流，展示最新研究成果、展望学科未来，极大地促进了我国金属有机化学研究的进一步发展。

本届会议共收到会议论文549篇，参会代表们围绕金属有机化学研究的前沿科学问题，以大会报告、邀请报告、口头报告和墙报展等进行了形式多样、丰富多彩交流。会议共安排了5个大会报告、1个黄耀曾金属有机化学终身成就奖获奖报告、2个黄耀曾金属有机化学奖获奖报告、25个邀请报告、24个口头报告以及317个墙报展。会议的成功举办，也获得中国化学会的赞誉，并授予本次会议承办单位“优秀学术交流组织奖”。本届会议还得到了国家自然科学基金委员会、浙江省科协和26家相关领域企业和公司的赞助与支持，在此表示衷心地感谢！

为了支持我国金属有机化学的发展，集中展示我国金属有机化学研究的最新成果，《有机化学》编辑部于2017年5月出版一期“金属有机化学专辑”。该专辑共录用稿件29篇，其中综述与进展8篇，研究论文14篇，研究简报6篇，研究通讯1篇。感谢《有机化学》编辑部对本专辑按时出版所付出的辛劳！萨恩化学技术(上海)有限公司、苏州欣家园化学科技有限公司、江苏欣诺科催化剂有限公司、三泰科技(常州)有限公司对本专辑印刷出版提供了大力支持，在此也深表感谢！



中国化学会第十九届全国金属有机
化学学术讨论会组委会主席



《有机化学》主编

水相催化碳氢活化反应

杨军 付婷 龙洋 周向葛*

(四川大学化学学院 成都 610064)

摘要 碳氢键的功能化反应是近年来有机化学的研究热点之一,选择性碳氢活化是其研究难点.在此类反应中,一般以有机溶剂为反应介质,而利用廉价、环境友好的水作为反应溶剂符合当前所倡导的“绿色”化学和低碳可持续发展的理念.综述了近年来水相催化的碳氢活化反应,包括含有 sp^- 、 sp^2^- 、 sp^3^- 杂化的 C—H 键的功能化反应.

关键词 催化; 碳氢活化; 水相; 绿色化学

Progress in Catalytic C—H Activation Reactions in Water

Yang, Jun Fu, Ting Long, Yang Zhou, Xiangge*

(College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract C—H bond functionalization is one of the hot spots in the research field of organic chemistry, and selective C—H activation is a challenging project. Among these reactions, organic solvent is normally used as reaction media. Using cheap, environmentally friendly water as reaction solvent would be in line with the requirements of “green chemistry” and low-carbon sustainable development. This paper reviews the recent progress of aqueous catalyzed C—H functionalization reactions, including hybridized sp^- , sp^2^- , and sp^3^- C—H bonds.

Keywords catalysis; C—H activation; water; green chemistry

偶联反应是有机合成中形成 C—C 键的重要方法之一,人们熟知的 Stille、Suzuki-Miyaura 和 Negishi 等偶联反应具有良好的底物兼容性,以及高效、条件温和等优点,使它们具有很大的应用价值.但这类反应也存在一些不足.比如,步骤繁琐,需要对反应物的 C—H 键进行预先活化,以此来降低反应的难度.而预先活化就对底物有一定的要求,这就极大地限制了反应底物的拓展.同时,繁琐的步骤还导致了反应的原子经济性不好.反之,如果省略预先活化的过程,直接活化 C—H 键进行偶联反应,就可以减少实验步骤,提高反应的原子经济性.近年来,金属催化的直接 C—H 键的功能化反应成为了有机化学的研究热点之一.诸如钯^[1-9]、铑^[10-16]、钌^[17-26]等过渡金属已成功应用于多种反应.

另一方面,随着社会的发展,绿色环保和可持续发展的理念逐渐得到人们的认可,发展对环境友好的“绿色”化学是化学研究的一个重要方向.目前,在大多数的碳氢活化反应中,通常使用的是有机溶剂,而水作为一种廉价、无毒无害、蕴藏丰富的反应介质来代替毒性

大、易挥发的有机溶剂,进行 C—H 键功能化反应是符合当前所倡导的“绿色”化学和低碳可持续发展的理念.由于反应底物和催化剂的水溶性,对水的敏感性,以及产物的分离纯化等问题,水相中进行 C—H 键的功能化仍然是一个挑战.本文对近年来的水相中的 C—H 活化(包括底物配位导向和非导向的 sp^- 、 sp^2^- 、 sp^3^- 杂化的 C—H 键的活化)进展进行介绍.

1 sp 杂化的碳氢键活化

针对水相中的 sp 杂化的碳氢键活化的研究,也就是对端炔的 C—H 键功能化,主要是 Li 课题组进行的.

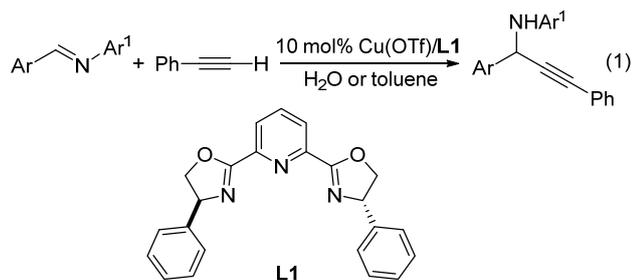
2002 年,该课题组^[27]使用苯乙炔和亚胺作为底物,三氟甲磺酸铜作为催化剂,手性二苯基噁唑啉吡啶为配体,水作为溶剂,进行了 C—H/C—H 的功能化反应,形成新的 $C(sp^2)-C(sp)$ 键.该反应采用了手性氮配体.将端炔加成到亚胺,取得了较高的对映选择性, *ee* 值可达 96% (Eq. 1).

* Corresponding author. E-mail: zhouxiangge@scu.edu.cn

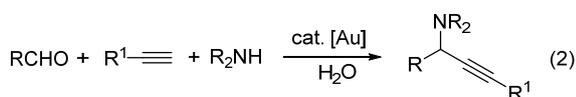
Received February 27, 2017; revised March 22, 2017; published online March 31, 2017.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21472128, J1310008).

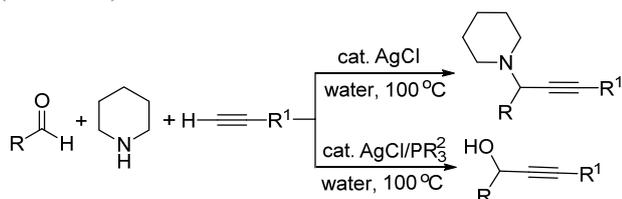
国家自然科学基金(Nos. 21472128, J1310008)资助项目.



2003年,他们^[28]在前期工作基础上,使用苯乙炔、醛和二级胺作为底物,三组分“一锅法”合成了相应的产物.该反应使用金盐作为催化剂,水作为溶剂,不需要配体的辅助,以接近百分之百的转化率,得到外消旋产物(Eq. 2).



2005年,该课题组^[29]继续以哌啶代替二级胺,和苯甲醛以及苯乙炔进行水相中的银催化三组分反应,在没有膦配体的情况下,仍然可以得到醛-炔-胺偶联的产物(Scheme 1).



图式 1 磷配体对于醛-炔-胺三组分反应的影响

Scheme 1 Effects of phosphorus ligands on the three component reaction of aldehyde-alkyne-amine

同时,他们还进行了苯甲醛和苯乙炔的偶联反应,使用银作为催化剂,有机膦为配体,水作为溶剂,得到了相应的醇炔产物.这个反应进一步扩展了端炔的偶联反应.

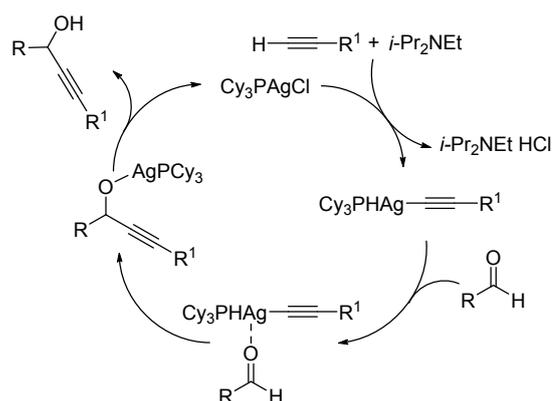
在反应机理研究中,他们还使用苯乙炔银和醛在水相中进行反应,得到相应产物,证实了反应的机理是银先活化端炔的 C—H 键(Scheme 2).

2006年该课题组^[30]使用邻烷基苯甲醛和苯乙炔成功进行了成环反应,该反应使用了带有膦配体的金配合物作为催化剂,水作为溶剂.根据反应机理,金先和苯乙炔配位,然后进攻醛基的碳原子.同时,醛基的氧原子和邻位的炔基关环,形成新的 C—O 键,完成反应(Eq. 3).

2 sp² 杂化的碳氢键活化

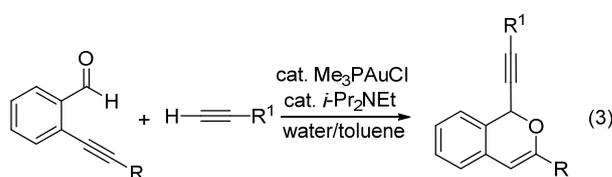
2.1 配位导向的 sp² 杂化的碳氢键活化

2010年, Dixneuf 等^[31]使用钌配合物为催化剂,吡

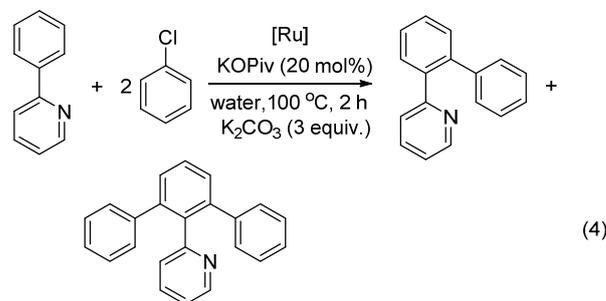


图式 2 银催化三组分反应的机理.

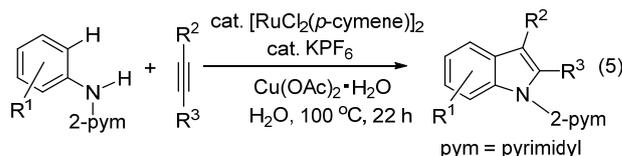
Scheme 2 Mechanism of Ag-catalyzed three component reaction



啶作为配位导向基,氯苯作为芳基来源,碳酸钾作为碱,行邻位 C—H 键活化芳基化反应.反应在水相中取得了很好的效果,对于单、双的取代选择性也比在有机溶剂中的效果好.同时,对于该反应对于其它多种含氮导向基团也有良好的兼容性(Eq. 4).

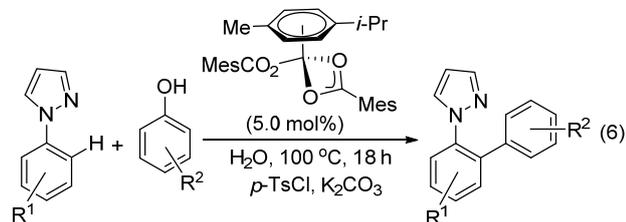


2012年, Ackermann 等^[32]使用含膦配体的钌催化剂在水相中催化嘧啶苯胺类化合物和二苯乙炔进行的炔基化关环反应,成功合成了咪唑衍生物.嘧啶基团的引入实现了导向作用,提高反应的选择性.反应中,导向基先和钌形成六元环,随后炔基插入,以及催化剂的脱除.作者成功地将炔基化和成环反应以及水相结合在一起(Eq. 5).

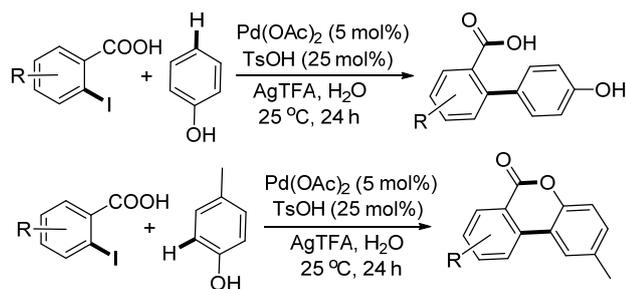


同年,该课题组^[33]还使用吡啶作为导向基,苯酚作为芳基来源,钌配合物作为催化剂,碳酸钾为碱,在水

相中实现邻位 C—H 功能化芳基化. 这个反应在钯催化剂中引入羧酸配体, 有助于增加其水溶性. 此外, 吡啶和噁唑等导向基以及芳基来源苯酚也具有一定的水溶性, 促进了该反应在水相中的进行(Eq. 6).



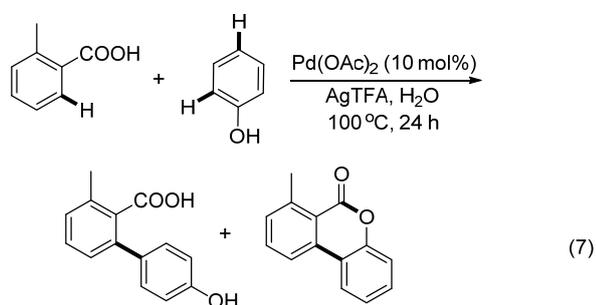
2013 年 Zhou 课题组^[34]使用邻碘苯甲酸作为底物, 苯酚作为芳基来源, 在水相中反应得到苯甲酸的邻位芳基化产物. 该工作以碘代苯甲酸的羧基作为导向基, 醋酸钯作为催化剂, 三氟乙酸银在反应中同时作为氧化剂和碘的淬灭剂. 反应条件温和, 25 °C 就可以得到良好的收率. 当采用对甲基苯酚时, 可以得到关环的内酯产物(Scheme 3).



图式 3 钯催化邻碘苯甲酸与苯酚反应.

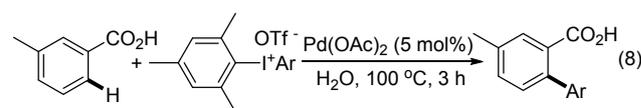
Scheme 3 Pd-catalyzed the reaction between 2-iodobenzoic acid and phenol

另外, 当直接使用邻甲基苯甲酸和苯酚反应时, 可以直接对 C—H/C—H 键进行功能化, 得到两种产物, 一种是邻位芳基化的产物, 另一种是关环的产物(Eq. 7).

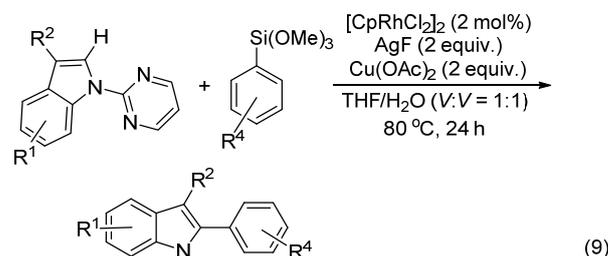


同年, Zhou 等^[35]还使用苯甲酸为底物, 具有水溶性的二芳基碘盐作为芳基来源, 醋酸钯作为催化剂, 在水相中进行邻位芳基化反应. 该反应的特点是使用了具有水溶性的芳基来源, 对不同阴离子的高价碘盐均具有良好的效果. 反应不需要额外使用氧化剂, 也避免了昂贵

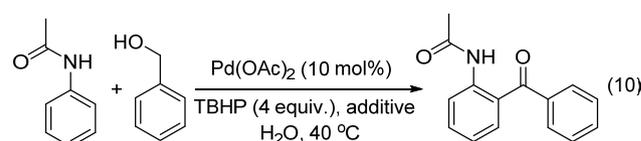
的银盐的使用(Eq. 8).



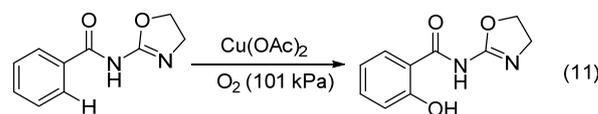
2014 年, Loh 等^[36]使用吡啶作为底物, 带有环戊二烯基配体的铈作为催化剂, 三甲氧基苯基硅作为芳基来源, 选择性实现吡啶 2 位的芳基化. 吡啶导向基的加入提高了反应的选择性. 氟化银在反应中起到了活化 C—Si 键的作用. 当使用纯水作为溶剂时, 可以得到 65% 的产率, 当使用四氢呋喃和水的体积比为 1 : 1 的混合溶剂, 可以得到 92% 的产率(Eq. 9).



2015 年, Zhou 课题组^[37]使用具有一定水溶性的乙酰苯胺作为底物, 苯甲醇作为酰基来源, TBHP 作为氧化剂, 醋酸钯作为催化剂, 在水相中进行邻位酰基化反应. 三氟乙酸的加入可能有利于钯中间体的稳定, 促进反应的进行(Eq. 10).

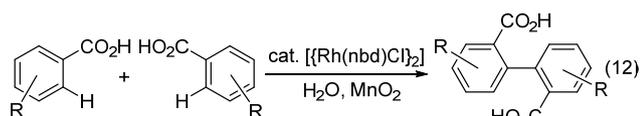


2015 年, Yu 课题组^[38]使用噁唑啉导向基进行邻位羟基化反应, 碳酸钠作为碱, 乙酸铜作为催化剂, 在 DMSO 和水的混合溶剂中进行. 氧气作为氧化剂, 促进铜完成催化循环(Eq. 11).

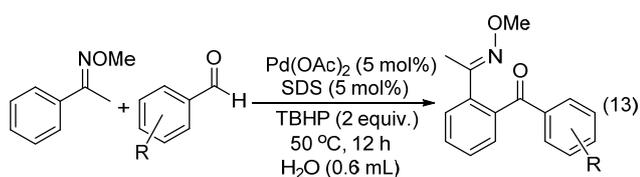


同年, Li 课题组^[39]在水相中进行了苯甲酸的自偶联反应. 反应中使用了降冰片烯铈配合物催化剂. 二氧化锰氧化剂的加入, 使铈完成一价到三价的催化循环. 该方法为抗癌药物鞣花酸的合成提供了一种新的思路(Eq. 12).

2015 年, Deng 课题组^[40]使用酮肟等含氮基团底物,

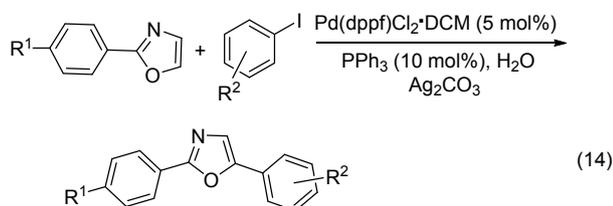


苯甲醛作为酰基来源, 醋酸钯作为催化剂, 过氧化叔丁醇(TBHP)作为氧化剂, 在水相中进行邻位的酰基化反应. 相转移试剂十二烷基硫酸钠(SDS)的加入促进了反应在水相中的进行. 该反应兼容性较好, 采用酮肟、偶氮苯、2-苯基吡啶等多种含氮导向基均取得了良好的催化效果, 反应条件也相对温和. 为二芳基酮化合物的合成提供了一种有效方法(Eq. 13).

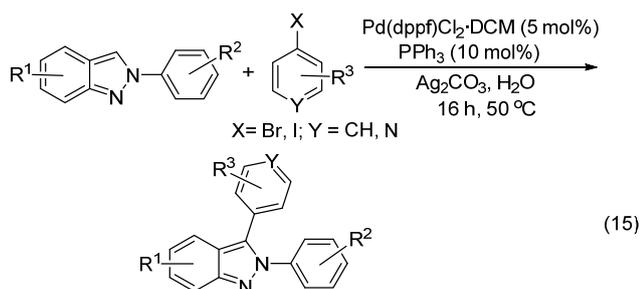


2.2 非导向的 sp^2 杂化的碳氢键活化

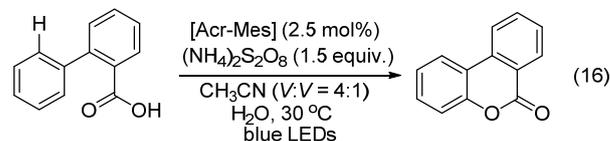
2008年, Greaney等^[41]使用一定水溶性的2-苯基噁唑作为底物, 碘苯作为芳基来源, 钯作为催化剂, 碳酸银作为氧化剂, 对噁唑环上的C—H键进行芳基化反应, 合成2,5-二取代的噁唑. 该反应中的底物、催化剂、氧化剂等均具有一定的水溶性, 该反应可以在水相中进行. 银离子同时作为氧化剂和碘离子淬灭剂, 促进反应进行(Eq. 14).



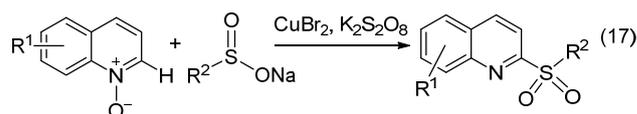
2010年, 该课题组^[42]使用苯基-2H-吡啶作为底物, 碘苯作为芳基来源, 钯作为催化剂, 银盐作为氧化剂, 在水相中实现杂环的芳基化. 银离子同样促进反应进行. 苯基的作用在于保护N—H键, 抑制副反应的发生(Eq. 15).



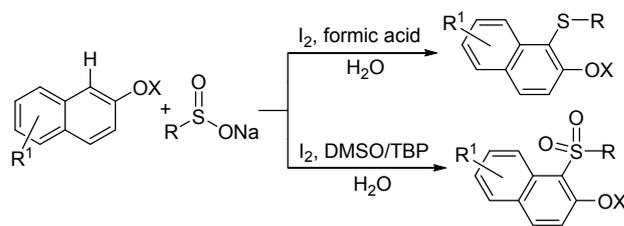
2015年, Gonzalez-Gomez等^[43]使用2-苯基苯甲酸进行光催化脱氢偶联关环形成内酯. 反应使用了乙腈与水混合溶剂, 过硫酸铵作为氧化剂. 该工作具有非金属催化及反应条件温和等优点(Eq. 16).



2016年, Pan课题组^[44]使用喹啉氮氧化物和亚磺酸钠作为底物, 溴化铜作为催化剂, 在过硫酸钾作为氧化剂, 在过硫酸钾作为氧化剂的条件下, 得到喹啉邻位磺酰化的产物. 反应最终选用的溶剂是硝基甲烷与二氯乙烷的混合溶剂, 当加入0.1 mL水时可以提高产率. 作者认为水的加入有助于提高催化剂和过硫酸钾的溶解度. 作者提出的机理是, 亚磺酸钠在铜和过硫酸钾的作用下产生磺酰基自由基, 和喹啉氮氧化物结合, 最后脱去与氮相连的氧, 得到产物(Eq. 17).



同年, Deng等^[45]使用2-萘酚和苯亚磺酸钠作为底物, 通过反应条件尤其是酸碱性的控制, 分别生成硫醚和磺酰化两种不同的产物. 在作者提出的机理中, 酸性条件下, 苯亚磺酸钠会脱去氧, 最后得到硫醚化产物; 在碱性条件下, 则会得到苯磺酰化产物. 碘的作用是和硫结合, 形成硫碘键, 促进反应的进行(Scheme 4). 该方法的特点是无金属催化, 而且使用了环境友好的水作为溶剂.

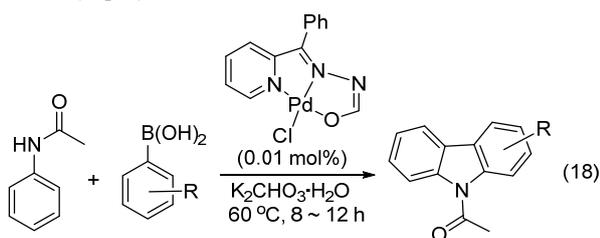


图式4 无金属催化2-萘酚与苯亚磺酸钠的反应.

Scheme 4 Reaction between 2-naphthol and sodium benzenesulfinate without metal catalyst

2016年, Nallasamy等^[46]采用钯催化剂, 将乙酰苯胺的邻位芳基化反应和2-苯基苯胺的关环形成吡啶的反应结合在一起. 这个反应只需0.01%催化剂用量, 碳酸钾作为碱. 多种溶剂经过对比, 发现水相的反应效果最好, 收率为93%. 反应条件也很温和, 只需要60 °C. 而且后处理十分简单, 只需萃取和洗涤, 即可得到纯净

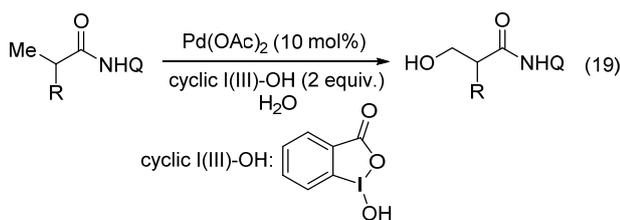
固体产物(Eq. 8).



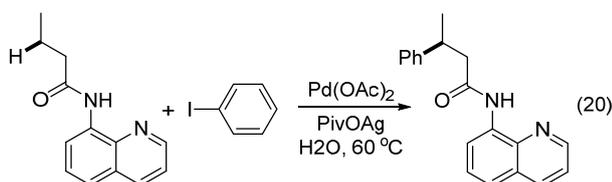
3 sp^3 杂化的碳氢键活化

3.1 配位导向的 sp^3 杂化的碳氢活化

关于水相 sp^3 的碳氢功能化例子较少. 在 2015 年, Rao 等^[47]报道了首例水作为羟基来源, 钯催化的 $C(sp^3)-H$ 键羟基化的反应. 该反应使用高价碘盐作为氧化剂, 对 8-氨基喹啉酰胺化衍生物的 β 位 $C-H$ 键进行羟基化反应. 根据同位素实验显示, 产物中的氧原子来自于溶剂水. 机理研究表明, 钯催化剂首先和双齿导向基配位, 随后经历高价钯过渡态, 最后, 通过还原消去, 羟基转移至 β 位(Eq. 19).



2016 年, Zhou 课题组^[48]使用 8-氨基喹啉的丁酰化衍生物和碘苯在水相中进行羰基 β 位的 sp^3-C-H 活化芳基化反应. 发现通过筛选不同银盐可以提高产率, 研究表明脂肪族银盐中特戊酸银效果较好, 可以得到 93% 的收率. 特戊酸银起到了碘离子淬灭剂以及可能的相转移试剂的功能(Eq. 20).

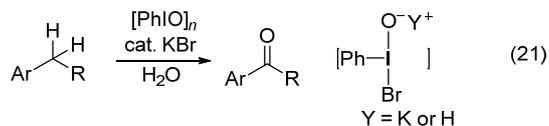


3.2 非导向的 sp^3 杂化的碳氢活化

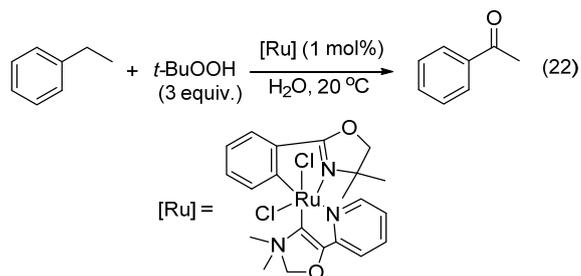
目前, 水相中非导向的 sp^3-C-H 功能化反应主要集中于苯基的氧化反应.

2008 年, Kita 等^[49]对乙苯的苯基位进行氧化反应, 使乙基苯转化为苯乙酮. 反应所使用的氧化剂为高价碘盐, 水作为溶剂. 该反应具有良好的兼容性, 对含杂原子的化合物亦有良好的反应效果. 该反应可能的机理是, 高价碘盐作为自由基引发剂, 引发苯基生成自由基,

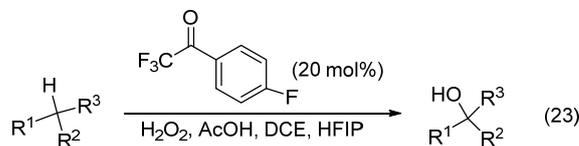
和同时产生的溴的自由基结合, 随后在水的作用下, 进行水解反应, 得到相应的酮类产物(Eq. 21).



2009 年, Lee 课题组^[50]使用钌的配合物作为催化剂, TBHP 为氧化剂, 在水相中进行苯基位的氧化反应, 将乙基苯转化为苯乙酮. 和之前的催化反应相比较, 反应条件更为温和(Eq. 21).



2014 年, Hilinski 等^[51]使用三氟甲基苯甲酮作为催化剂对叔碳进行氧化反应. 该反应使用 16 equiv. 过氧化氢作为氧化剂. 如果使用水和有机溶剂的混合溶剂进行反应, 可以得到 30% 的收率(Eq. 23).



4 结论与展望

综上所述, 水相中的碳氢功能化反应在近年来取得了一些成果, 这些反应大多采用具有一定水溶性的底物或者催化剂, 或者在反应体系中加入相转移试剂. 但是距离在工业中有实际应用价值的绿色的水相催化体系仍然还有相当的距离, 也有许多的问题需要解决. 比如, 酰胺导向基团在水中的水解, 反应的后处理经常还需要大量的有机溶剂等问题. 此外, 一些底物以及金属催化剂对水的敏感性, 造成许多在有机相能正常进行的反应不能拓展至水相中. 因此能在水相中进行的反应类型较少, 能进行催化剂的回收和循环利用的体系也很少. 因此, 发展更加高效、可循环利用的、后处理简单的催化体系仍然是目前水相催化的重要任务.

References

- [1] Liao, G.; Shi, B. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 1283 (in Chinese). (廖港, 史炳锋, 化学学报, **2015**, *73*, 1283.)
- [2] Zhang, B.; Guan, H.; Liu, B.; Shi, B. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*,

- 1487 (in Chinese).
(张博, 管晗曦, 刘斌, 史炳锋, 有机化学, **2014**, *34*, 1487.)
- [3] Hull, K.; Sanford, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11904.
- [4] Desai, L.; Stowers, K.; Sanford, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13285.
- [5] Joo, J.; Guo, P.; Sames, D. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 738.
- [6] Tan, J.; Chen, Y.; Li, H.; Yasuda, N. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8871.
- [7] Batchu, H.; Bhattacharyya, S.; Kant, R.; Batra, S. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 7360.
- [8] Brahim, M.; Smari, I.; Ammar, H.; Hassine, B.; Soulé, J.; Doucet, H. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 917.
- [9] Testa, C.; Roger, J.; Scheib, S.; Fleurat-Lessard, P.; Hierso, J. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 2913.
- [10] Umeda, N.; Hirano, K.; Satoh, T.; Miura, M. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7094.
- [11] Kim, M.; Kwak, J.; Chang, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 8935.
- [12] Gong, T.; Xiao, B.; Cheng, W.; Su, W.; Xu, J.; Liu, Z.; Liu, L.; Fu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10630.
- [13] Reddy, V.; Qiu, R.; Iwasaki, T.; Kambe, N. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1290.
- [14] Wang, H.; Schröder, N.; Glorius, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 5386.
- [15] Xie, F.; Qi, Z.; Yu, S.; Li, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4780.
- [16] Zhang, P.; Hong, L.; Li, G.; Wang, R. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 345.
- [17] Asaumi, T.; Matsuo, T.; Fukuyama, T.; Ie, Y.; Kakiuchi, F.; Chatani, N. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4433.
- [18] Ackermann, L.; Althammer, A.; Born, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2619.
- [19] Oi, S.; Sasamoto, H.; Funayama, R.; Inoue, Y. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 994.
- [20] Kumar, P.; Jeyachandran, R.; Ackermann, L. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4145.
- [21] Ackermann, L.; Vicente, R.; Potukuchi, H.; Pirovano, V. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5032.
- [22] Arockiam, P.; Fischmeister, C.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. *Green Chem.* **2011**, *13*, 3075.
- [23] Muralirajan, K.; Parthasarathy, K.; Cheng, C. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4262.
- [24] Hashimoto, Y.; Hirano, K.; Satoh, T.; Kakiuchi, F.; Miura, M. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 638.
- [25] Schinkel, M.; Marek, I.; Ackermann, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 3977.
- [26] Gonell, S.; Peris, E. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2811.
- [27] Wei, C.; Li, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5638.
- [28] Wei, C.; Li, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9584.
- [29] Yao, X.; Li, C. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4395.
- [30] Yao, X.; Li, C. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1953.
- [31] Arockiam, P.; Fischmeister, C.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6629.
- [32] Ackermann, L.; Lygin, A. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 764.
- [33] Ackermann, L.; Pospech, J.; Potukuchi, H. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2146.
- [34] Wu, Z.; Luo, F.; Chen, S.; Li, Z.; Xiang, H.; Zhou, X. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7653.
- [35] Wu, Z.; Chen, S.; Hu, C.; Li, Z.; Xiang, H.; Zhou, X. *Chem-CatChem* **2013**, *5*, 2839.
- [36] Lu, M.; Lu, P.; Xu, Y.; Loh, T. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2614.
- [37] Luo, F.; Yang, J.; Li, Z.; Xiang, H.; Zhou, X. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 2463.
- [38] Sun, S.; Shang, M.; Wang, H.; Lin, H.; Dai, H.; Yu, J. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 8843.
- [39] Gong, H.; Zeng, H.; Zhou, F.; Li, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 5718.
- [40] Xiao, F.; Chen, S.; Huang, H.; Deng, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 7919.
- [41] Ohnmacht, S.; Mamone, P.; Culshaw, A.; Greaney, M. *Chem. Commun.* **2008**, 1241.
- [42] Ohnmacht, S.; Culshaw, A.; Greaney, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 224.
- [43] Ramirez, N.; Bosque, I.; Gonzalez-Gomez, J. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4550.
- [44] Du, B.; Qian, P.; Wang, Y.; Mei, H.; Han, J.; Pan, Y. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4144.
- [45] Xiao, F.; Chen, S.; Tian, J.; Huang, H.; Liu, Y.; Deng, G. *Green Chem.* **2016**, *18*, 1538.
- [46] Arumugam, V.; Kaminsky, W.; Nallasamy, D. *Green Chem.* **2016**, *18*, 3295.
- [47] Hu, J.; Lan, T.; Sun, Y.; Chen, H.; Yao, J.; Rao, Y. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14929.
- [48] Luo, F.; Long, Y.; Li, Z.; Zhou, X. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 805 (in Chinese).
(罗飞华, 龙洋, 李正凯, 周向葛, 化学学报, **2016**, *74*, 805.)
- [49] Dohi, T.; Takenaga, N.; Goto, A.; Fujioka, H.; Kita, Y. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7365.
- [50] Yi, C.; Kwon, K.; Lee, D. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1567.
- [51] Pierce, C.; Hilinski, M. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 6504.

(Li, L.)