

一氧化碳参与的过渡金属催化的插羰环加成反应研究进展

李晨龙 余志祥*

(北京大学化学与分子工程学院 北京分子科学国家研究中心 生物有机与分子工程教育部重点实验室
北京 100871)

摘要 作为一种高效构建环状分子的方法, 环加成反应一直以来备受合成化学家的青睐. 一氧化碳(CO)气体是一种商业易得且廉价的原料, 常作为“一碳”组分参与各种过渡金属催化的环加成反应. 近几十年来, 得益于金属有机化学的深入研究, CO 气体参与的过渡金属催化的环加成反应得到了迅速发展. 此类插羰环加成反应之所以成为有机化学的研究前沿, 是因为它们不仅可以用于构建复杂的环状骨架, 还可以引入具有广泛衍生化能力的羰基官能团. 这篇文章旨在详细介绍 CO 气体参与的过渡金属催化的插羰环加成反应, 并按照不同反应类型进行梳理和总结.

关键词 环状分子; 一氧化碳(CO)气体; 过渡金属催化; 插羰反应; 环加成反应

Progress in Transition-Metal-Catalyzed Carbonylative Cycloadditions Using Carbon Monoxide

Li, Chen-Long Yu, Zhi-Xiang*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Bioorganic Chemistry and Molecular Engineering of Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Transition-metal-catalyzed cycloadditions have been evolved as important and efficient methods to construct cyclic molecules. Among them, transition-metal-catalyzed cycloadditions using carbon monoxide (CO) gas as the 1C synthon provide their unique and powerful approaches to build various cyclic molecules within a carbonyl group, which either acts as an important functional group within the cycloadducts, or can be further elaborated to other functional groups. The tremendous advances in this field are introduced.

Keywords cyclic molecule; carbon monoxide (CO) gas; transition metal catalysis; carbonylation; cycloaddition

含有不同环系结构的功能分子广泛存在于自然界中; 许多人工制备的功能分子也具有复杂的多环骨架. 因此, 发展高效合成环状分子的方法和策略是有机化学研究的重要方向之一. 其中发展金属催化的 $[m+n]$ 、 $[m+n+o]$ 等环加成反应显得特别重要^[1-6]. 主要原因是金属催化的环加成反应可以利用不同的组分(m , n , o)、金属(M)、配体(L)等进行组合, 得到不同大小和组成的环状分子. 组分 m 、 n 和 o 一般指在最终环系的原子个数, 图 1 列举了一些纯碳的合成子. 例如, 一氧化碳是“一碳”组分, 乙烯和乙炔是“二碳”组分, 丁二烯是“四碳”组分; 乙烯基环丙烷一般是“五碳”组分, 余志祥课题组^[1]发现该合成子也可作为“三碳”组分参与金属催化的环加成反应, 如 $[3+2]$ 、 $[3+2+1]$ 反应.

作为一种商业易得且廉价的气体, CO 被广泛运用于化学合成中, 如费托合成^[7-9]和烯烃的氢甲酰化反应^[10-12]. 同时, 在环加成反应中, CO 也是一种比较常用的“一碳”组分. 近些年, 虽然一些综述已经总结了 CO 参与的环化反应^[13-15], 但并没有对环加成反应进行系统性归纳; 除此之外, 另一些综述只涉及 CO 参与的某些类型的环加成反应^[16-20], 对该方向发展的综述还不全面. 因此, 在这里, 作者将对 CO 参与的过渡金属催化的环加成反应进行较为系统和全面的综述, 其主要目的是希望了解以下问题: 目前已有多少不同类型的插羰环加成反应? 可以催化插羰环加成反应的过渡金属有哪些? 这一领域未来可能面临的挑战? 在回答这些问题的同时, 作者还希望读者在他们的合成中应用到这些反

* Corresponding author. E-mail: yuzx@pku.edu.cn

Received October 5, 2023; revised November 28, 2023; published online December 8, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21933003).

国家自然科学基金(No. 21933003)资助项目.

应来解决合成问题. 作者还希望这篇综述能激发更多化学家在这个领域开展创新工作, 发现和发展更多的环加成反应, 以推动合成化学向原子经济性^[21-22]和步骤经济性^[23-25]方向发展. 有时为了方便或安全考虑, 一些插羰反应使用 CO 的替代物, 如甲酸苯酯; 本综述不包括这些反应, 相关综述可参考文献^[26-30]. 在本文中, 作者将主要依照反应类型来介绍这些过渡金属催化的插羰环加成反应.

1C synthon: CO, RNC, CH₂X₂, R¹R²CN₂, ...

2C synthon: =, ≡, =•=, =•=O, , ...

3C synthon: =•=, , , , , , ...

4C synthon: , , , ...

5C synthon: , , , , ...

6C synthon: , , , ...

7C synthon: , ...

8C synthon: to be discovered, ...

9C synthon: to be discovered, ...

图 1 一些不同碳合成子列举
Figure 1 Several selected carbon synthons

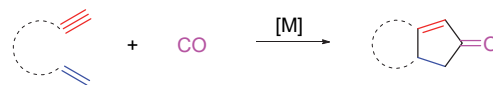
1 [2+2+1]环加成反应

1.1 过渡金属催化的 Pauson-Khand 反应及相关的 [2+2+1]反应

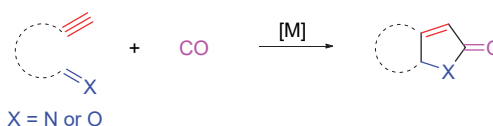
1973 年, 八羰基二钴介导的炔烃、烯烃与 CO 的 [2+2+1]环加成反应首次由 Pauson, P. L. 和 Khand, I. U. 报道. 之后, 这一类反应被广泛研究, 并被称为 Pauson-Khand 反应(Scheme 1a) (详见近期综述^[31-35]). 虽然, 最初的 Pauson-Khand 反应需要同等化学计量的金属钴, 但是, 随着研究的深入, 人们发现该反应在钛、钽、钼、铈、钇、铋等金属的催化条件下也能发生^[31-35]. 当烯烃组分替换成亚胺、醛或酮后, 这类 [2+2+1]反应可以用来构建内酰胺或内酯化合物, 也被称为 hetero Pauson-Khand 反应(Scheme 1b)^[36-38]. 由于已有大量的综述涉及催化的 Pauson-Khand 反应^[31-35]、hetero Pauson-Khand 反应^[36-38]及相关的 [2+2+1]反应^[33-34,38], 本文将不再逐一介绍这些反应及进展, 但在这篇综述中会对一些

比较特殊的 [2+2+1]反应进行介绍.

(a) Pauson-Khand reaction:



(b) Hetero Pauson-Khand reaction:



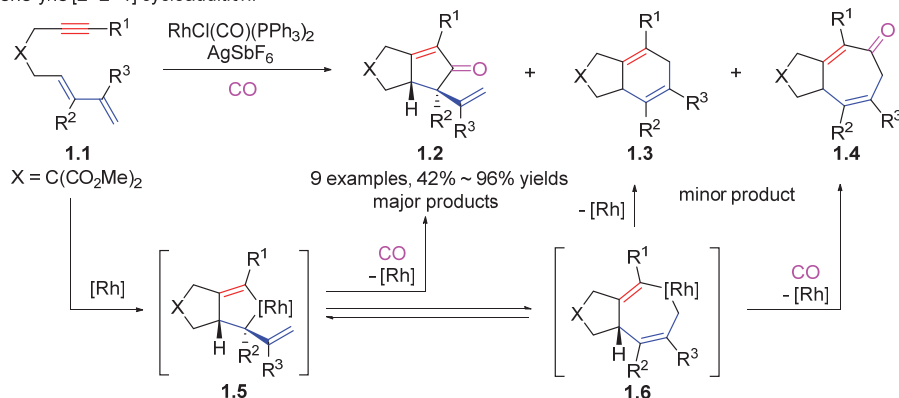
图式 1 Pauson-Khand 反应和 hetero Pauson-Khand 反应
Scheme 1 Pauson-Khand reaction and hetero Pauson-Khand reaction

1.2 几类特殊的 [2+2+1]反应

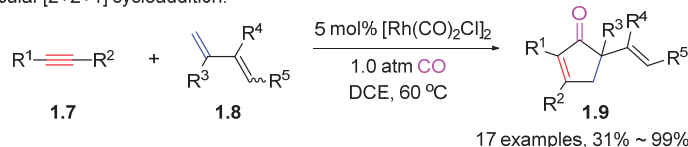
作为一类重要的不饱和分子, 1,3-二烯化合物常被用于插羰环加成反应中. 例如, 2003 年, Wender 课题组^[39]研究了炔-二烯化合物 **1.1** 在铈催化剂下的 Pauson-Khand 反应(Scheme 2a). 最初, 他们预期 CO 会被 [4+2]反应中间体 **1.6** 捕获后发生 [4+2+1]反应, 而在实验中, 他们同时得到了 [2+2+1]反应产物 **1.2**、[4+2]反应产物 **1.3** 和 [4+2+1]反应产物 **1.4**. 经过条件优化, [2+2+1]环加成产物 **1.2** 可以成为主要产物. 因此, 该 [2+2+1]反应也被他们发展成一种构建 5/5 并环化合物的方法. 2004 年, 他们^[40]将此 [2+2+1]环加成反应拓展成分子间的反应(Scheme 2b). 随后, 他们^[41]发现该反应中烯-二烯化合物 **1.10** 在铈催化剂作用下也能与 CO 发生 [2+2+1]反应(Scheme 2c). Baik^[42]和 Wender^[43]课题组经过详细的机理研究, 认为最后的还原消除步骤是上述 [2+2+1]反应的决速步. 在 [2+2+1]还原消除步骤的过渡态中, 羰基与额外的烯烃可以为催化剂提供二齿配位, 从而稳定过渡态; 相反, 在 [4+2+1]还原消除的过渡态中, 无额外烯烃的配位作用. 因此, 相对于 [4+2+1]反应, [2+2+1]反应更占优势. 这与实验上主要产物是 [2+2+1]反应产物 **1.2** 的结果一致. 2006 年, 他们将炔烃或烯烃片段换成联烯后, 发现化合物 **1.12** 的 [2+2+1]反应也能发生(Scheme 2d)^[44]. 2022 年和 2023 年, 余志祥课题组在研究 [4+2+1]环加成时, 也对该反应机理进行了研究(详见 6.1 部分).

联二烯作为常用的不饱和体系, 也可被用于 Pauson-Khand 反应, 这类 [2+2+1]反应被称为 allenic Pauson-Khand 反应^[31,35]. 例如, 利用含有联二烯片段化合物 **1.14** 的 Pauson-Khand 反应, 李桂根、施敏等^[45]合成了具有 6/5 并环骨架的分子 **1.15** (Scheme 3a). 在该反应中, 底物中的环丙烷片段并未发生开环. 除此之外, 在 2013 年, 施敏课题组^[46]运用铈催化的串联 Pauson-Khand 反应得到了酚类产物 **1.17** (Scheme 3b). 对于该反

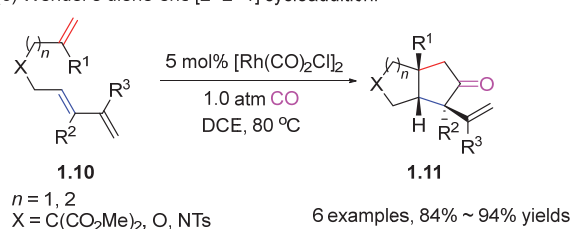
(a) Wender's diene-yne [2+2+1] cycloaddition:



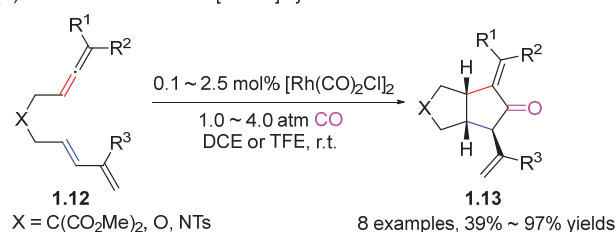
(b) Wender's intermolecular [2+2+1] cycloaddition:



(c) Wender's diene-ene [2+2+1] cycloaddition:



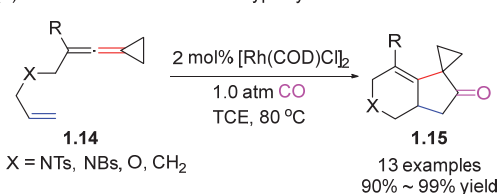
(d) Wender's diene-allene [2+2+1] cycloaddition:



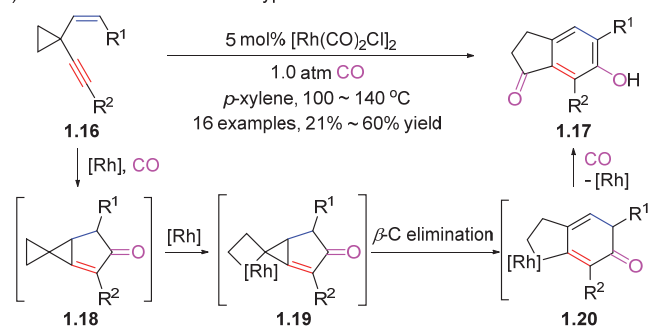
图式 2 Wender 课题组报道的铑催化的[2+2+1]反应

Scheme 2 Rhodium-catalyzed [2+2+1] reactions reported by Wender group

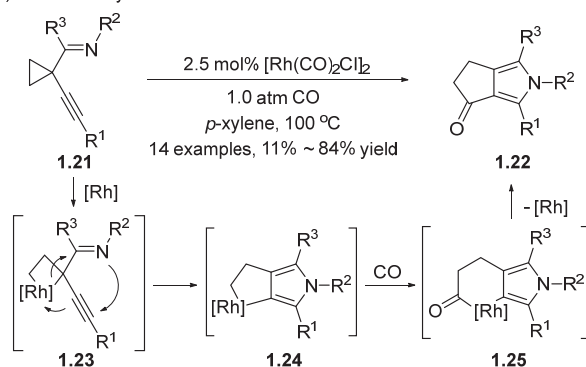
(a) Li and Shi's Pauson-Khand type cycloaddition:



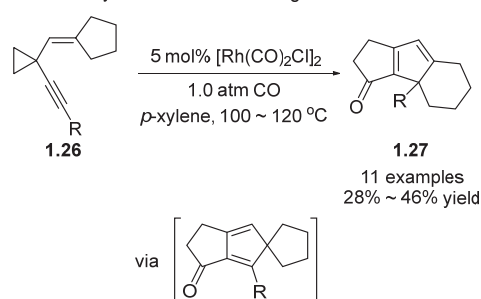
(b) Shi's tandem Pauson-Khand type reaction:



(c) Shi's carbonylative reaction:



(d) Shi's carbonylative skeleton rearrangement:



图式 3 李桂根课题组和施敏课题组发展的铑催化的 Pauson-Khand 型反应及相关反应

Scheme 3 Rhodium-catalyzed Pauson-Khand-type reactions and related ones developed by Li and Shi group

应的机理,他们认为:在铑催化剂和 CO 的条件下,底物 **1.16** 首先发生 Pauson-Khand 反应产生中间化合物 **1.18**;随后,铑催化剂对环丙烷进行氧化加成,生成铑杂四元环中间体 **1.19**;紧接着, **1.19** 发生 β -碳消除转化成铑杂五元环中间体 **1.20**;最后,经过 CO 插入、还原消除和异构化,生成酚类化合物 **1.17**. 2014 年,他们^[47]将炔烃底物 **1.16** 替换成亚胺底物 **1.21** 后,却并未发现类似的串联 Pauson-Khand 反应(Scheme 3c). 该反应经历氧化加成、亚胺的亲核进攻及重排、CO 插入和还原消除的机理,得到了多取代吡咯 **1.22**. 采用类似的策略和重排反应,施敏课题组^[48]在同年实现了 5/5/6 多环结构的合成(Scheme 3d).

虽然镍催化剂通常不适用于使用 CO 气体的插羧反应,但是,在 2017 年, Ogoshi 课题组^[49]首次使用镍催化剂实现了分子内炔烃、亚胺与 CO 气体的 $[2+2+1]$ 反应(Scheme 4a). 实现该反应的关键是反应体系不进行搅拌,以保证溶液中 CO 一直处于低浓度状态. 在 2020 年,通过采用手性亚膦酰胺配体, Ogoshi 课题组^[50]实现了该 $[2+2+1]$ 反应的不对称合成, *ee* 值达 90%. 随后,该课题组^[51]将底物 **1.28** 中的炔烃片段更替为炔烃 **1.30**,也完成了其与 CO 气体的 hetero Pauson-Khand 反应(Scheme 4b).

2 $[2+2+1+1]$ 和 $[2+2+2+1]$ 环加成反应

2.1 钌催化的 $[2+2+1+1]$ 反应

在过渡金属催化下,炔烃和烯烃也可以与两分子 CO 发生环加成反应. 1998 年,利用钌催化剂, Mitsudo 课题组^[52]首次实现了炔烃 **2.1**、降冰片烯 **2.2** 与两分子 CO 的 $[2+2+1+1]$ 反应(Scheme 5a). 反应生成的氢化

对苯二醌最终会异构化成对苯二醌 **2.3**. 随后,吴云东课题组^[53]利用理论计算对该反应机理进行了研究. 他们^[54]发现:相比于 $[2+2+1+1]$ 反应,降冰片烯同炔烃分子间的 Pauson-Khand 反应受炔烃两端取代基团位阻效应的影响,效果下降. 具有吸电子基团的炔烃在钌催化剂作用下也能发生类似反应,产生对苯二醌 **2.4** (Scheme 5a). 另外, Mitsudo 课题组^[55]还发现:环丙烯酮 **2.5** 和 CO 在钌催化下,经 $[2+2+1+1]$ 反应过程生成二聚吡喃酮分子 **2.6** (Scheme 5b). 通过 ^{13}C 标记实验,他们认为:在首先形成的六元环中,由 **2.5** 脱除 CO 而产生的炔烃和一分子 CO 是“二碳”组分,另外两分子 CO 则是“一碳”组分.

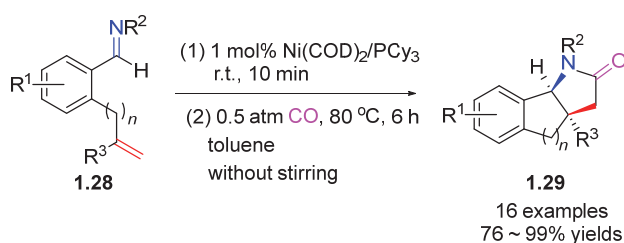
2.2 铑催化的 $[2+2+1+1]$ 反应

2007 年,华瑞茂课题组^[56]利用铑催化剂,实现了由两分子炔烃 **2.12** 与两分子 CO 合成对苯二醌 **2.13** 和 **2.13'** 的 $[2+2+1+1]$ 反应(Scheme 6). 在该反应中,一分子炔烃和两分子 CO 首先与铑催化剂形成铑杂环戊烯酮中间体 **2.14**;随后,第二分子炔烃插入,产生中间体 **2.15** 和 **2.15'**;最后,经还原消除, **2.15** 和 **2.15'** 生成最终的对苯二醌产物 **2.13** 和 **2.13'**.

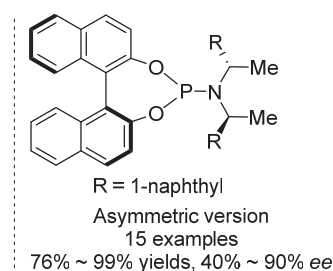
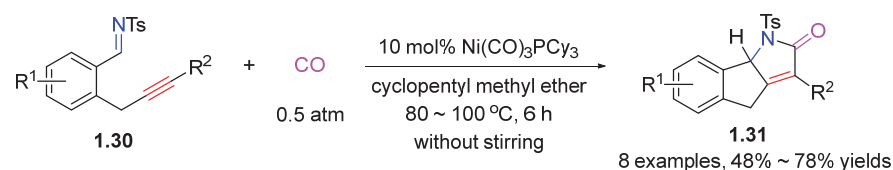
2.3 铑催化的 $[2+2+2+1]$ 反应

2000 年以来, Ojima 课题组^[57-60]研究了烯-二炔化合物 **2.16** 在铑催化剂下与 CO 的 $[2+2+2+1]$ 反应(Scheme 7a). 对于含有端炔的 **2.16**,在用催化剂 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 和试剂苯基二甲基硅烷启动反应后,他们可以顺利获得 $[2+2+2+1]$ 产物环庚二烯酮 **2.17**^[57-58]. 而对于含有非端炔的 **2.16**,反应物在 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 或 $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 作用下可以直接与 CO 反应生成环庚二烯酮 **2.18**,反应无需硅烷的加入^[59]. 他们还发现:当底物中炔烃替换成环

(a) Ni-catalyzed $[2+2+1]$ reaction of imine, alkene and CO:

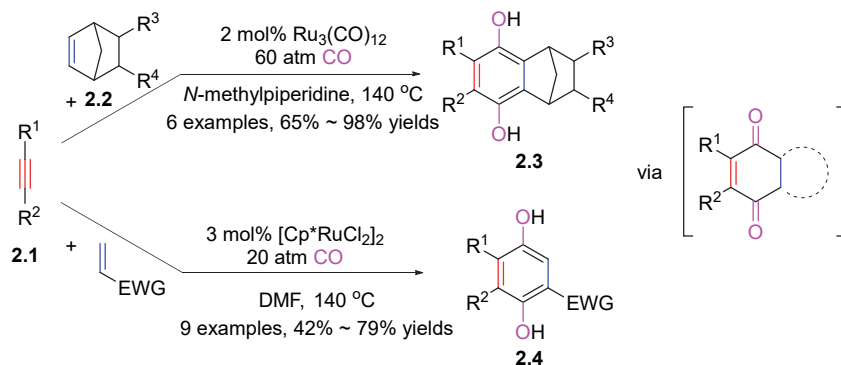


(b) Ni-catalyzed $[2+2+1]$ reaction of imine, alkyne and CO:

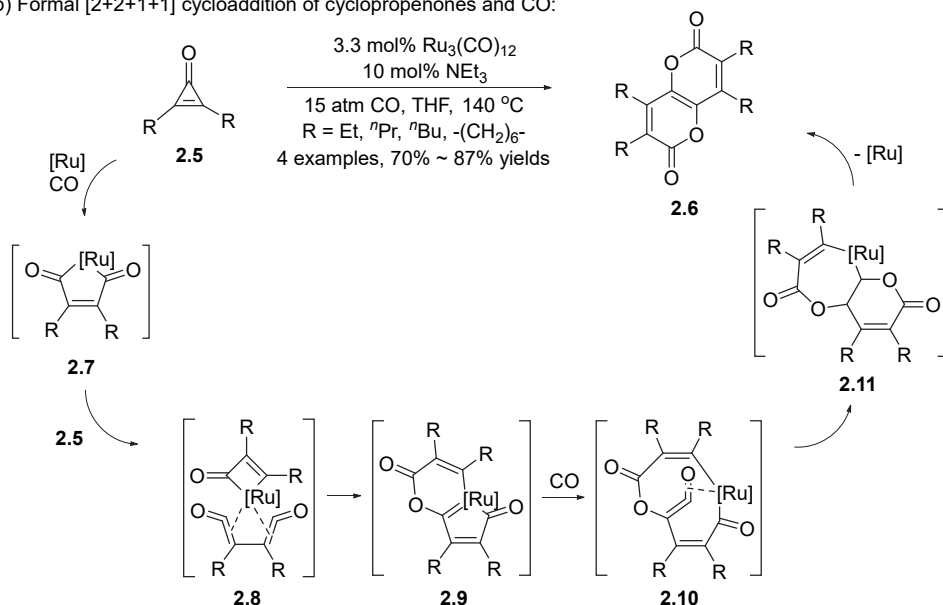


图式 4 CO 参与的镍催化的 $[2+2+1]$ 反应
Scheme 4 Nickel-catalyzed $[2+2+1]$ reactions involving CO

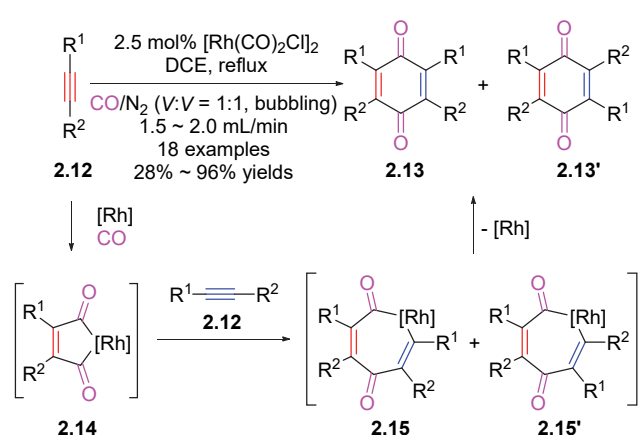
(a) [2+2+1+1] cycloaddition of alkynes, alkenes and CO:



(b) Formal [2+2+1+1] cycloaddition of cyclopropanones and CO:



图式 5 钌催化的[2+2+1+1]反应
Scheme 5 Ruthenium-catalyzed [2+2+1+1] reactions



图式 6 铑催化的[2+2+1+1]反应
Scheme 6 Rhodium-catalyzed [2+2+1+1] reactions

己烯时,相似的[2+2+2+1]反应仍然可以发生^[60]。随后, Ojima 课题组^[61-62]实现了三炔化合物 **2.19** 与 CO 在铑催化下生成草酮 **2.20** 的[2+2+2+1]反应(Scheme 7b)。

最近, Blond 和 Suffert 等^[63-64]使用铑催化的[2+2+2+1]反应,从三炔化合物 **2.21** 和 CO 出发,合成了具有草酮结构的多环化合物 **2.22** (Scheme 7c)。有趣的是:与 Ojima 的工作不同, **2.21** 中的环己烯片段不会作为“二碳”组分参加环加成反应。

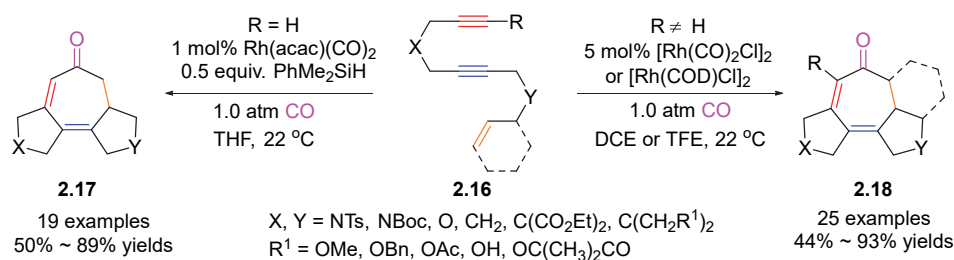
3 [3+1]环加成反应

由于环张力的存在,三元或四元杂环也能与 CO 发生[3+1]或[4+1]环加成反应,生成内酰胺、内酯等化合物(Scheme 8)。此类反应,可以由钛、铬、铁、钴、铑、钯等过渡金属作为催化剂来实现。由于总结这一类型反应的综述较为丰富^[14-15,65-69],本文将不再介绍这类三元或四元杂环参与的[3+1]、[4+1]及相关反应,而只介绍全碳三元环参与的环加成反应。

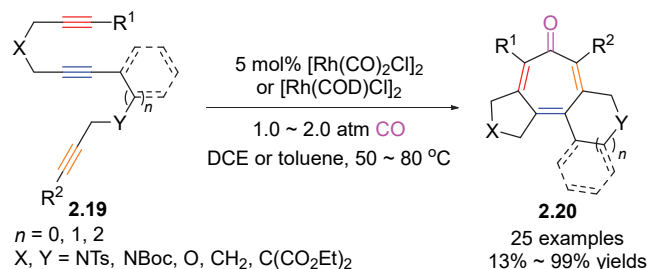
3.1 钴催化的[3+1]反应

在 2005 年, de Meijere 课题组^[70]发现:当使用八羰基二钴作为催化剂时,亚甲基环丙烷 **3.1** 可以发生环丙

(a) Ojima's [2+2+2+1] cycloaddition of ene-diynes with CO:



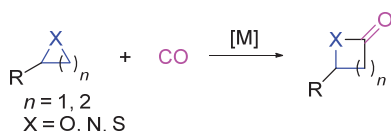
(b) Ojima's [2+2+2+1] cycloaddition of triynes with CO:



(c) Blond and Suffert's [2+2+2+1] cycloaddition of triynes with CO:

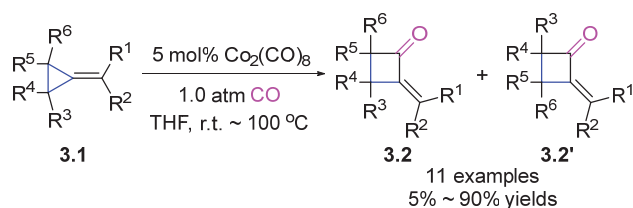


图式 7 铑催化的[2+2+2+1]反应
Scheme 7 Rhodium-catalyzed [2+2+2+1] reactions



图式 8 三元或四元杂环与 CO 的[3+1]或[4+1]环加成反应
Scheme 8 [3+1] or [4+1] cycloadditions of 3- or 4-membered heterocycles and CO

烷内侧碳碳键断裂并与 CO 发生[3+1]环加成反应 (Scheme 9)。对于 2-取代或 2,3-取代的亚甲基环丙烷, 由于存在两种碳碳键断裂的可能, 该反应的产物为区域异构体混合物 **3.2** 和 **3.2'**。



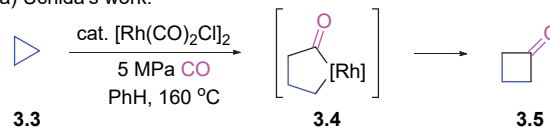
图式 9 de Meijere 课题组报道的钴催化的[3+1]反应
Scheme 9 Cobalt-catalyzed [3+1] reactions reported by de Meijere group

3.2 铑催化的[3+1]反应

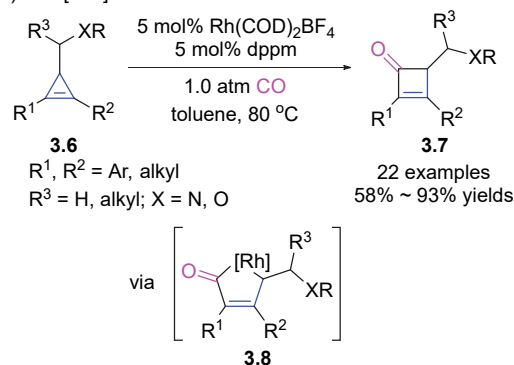
非取代环丙烷 **3.3** 发生扩环插羰的反应由 Uchida 课题组^[71]于 1980 年实现 (Scheme 10a)。在催化剂为 $\text{Rh}(\text{COD})_2\text{BF}_4$ 、溶剂为苯、反应温度 160 °C 和 5 MPa CO 的条件下, 非取代环丙烷 **3.3** 与 CO 生成[3+1]产物环丁酮 **3.5**, 以及一些其它副产物。最近, 李长坤课题组^[72]则使用环丙烯 **3.6** 为“三碳”组分进行插羰环加成反应, 最

终实现了对环丁烯酮分子 **3.7** 的构建 (Scheme 10b)。经过反应中间体的分离和表征, 铑杂环戊烯酮中间体 **3.8** 被认为是催化循环中的关键中间体。

(a) Uchida's work:



(b) Li's [3+1] reaction:



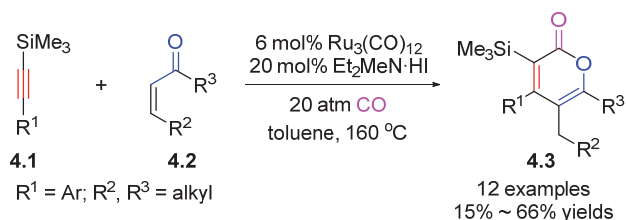
图式 10 铑催化的[3+1]反应
Scheme 10 Rhodium-catalyzed [3+1] reactions

4 [3+2+1]和[3+1+2]环加成反应

4.1 钌催化的[3+2+1]反应

以硅基取代的炔烃 **4.1**、 α,β -不饱和酮 **4.2** 和 CO 气体为原料, Fukuyama 和 Ryu 等^[73]报道了一例以钌催化的分子间[3+2+1]反应来合成 α -吡喃酮 **4.3** 的方法 (Scheme 11)。在该环加成中, α,β -不饱和酮 **4.2** 的羰基和

α 位碳原子作为“三原子”单元。

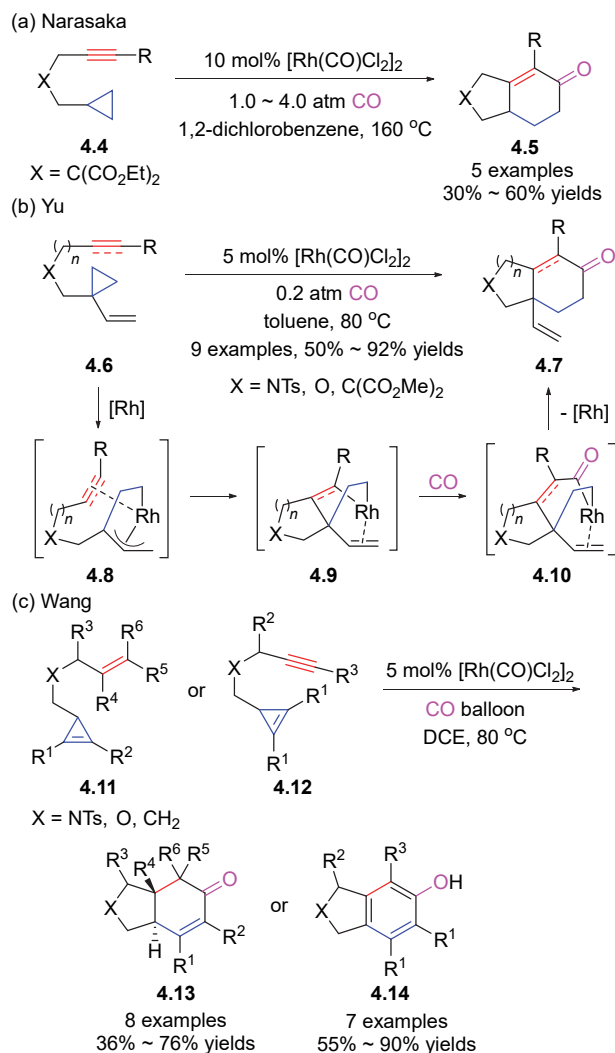


图式 11 Fukuyama 和 Ryu 等实现的钌催化的[3+2+1]反应
Scheme 11 Ruthenium-catalyzed [3+2+1] reactions realized by Fukuyama and Ryu group

4.2 铑催化的[3+2+1]反应

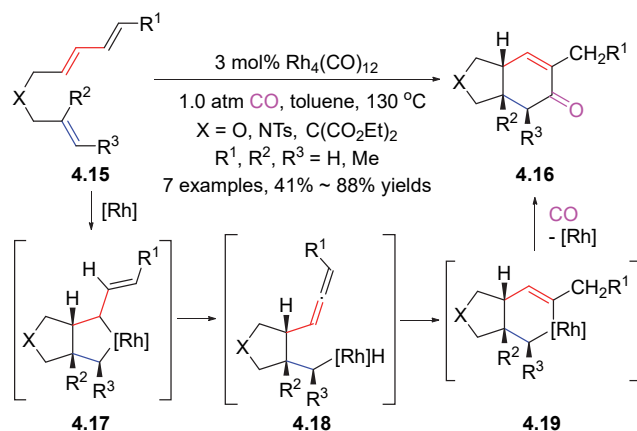
1999 年, Narasaka 课题组^[74]报道了首例铑催化的环丙烷、炔烃和 CO 的[3+2+1]环加成反应(Scheme 12a). 该反应条件较为苛刻, 需要 160 °C 的高温 and 4.0 atm CO 的压力. 同时, 预期产物 4.5 的收率中等, 仅为 30%~60%, 反应也存在其它副产物. 在 2010 年, 余志祥课题组^[75]使用乙烯基环丙烷 4.6, 发展了一例条件温和的铑催化的[3+2+1]反应(Scheme 12b). 经由乙烯基的活化, 环丙烷在铑催化剂作用下发生开环, 并与炔烃或烯炔反应, 生成具有桥头四级碳的化合物 4.7. 今年, 利用密度泛函理论(DFT)计算, 他们^[76]研究了该反应的机理, 并且发现底物 4.6 中桥链的长度(n)会影响炔烃或烯炔的插入, 从而导致反应失败或改变反应路径. 在 5/6 并环化合物的合成中($n=1$), 反应机理为典型的[3+2+1]路径, 即催化剂对环丙烷的氧化加成、炔烃或炔烃插入、CO 插入、还原消除和配体交换; 然而, 在 6/6 并环化合物的合成中($n=2$), 反应机理则变为[3+1+2]路径, 即催化剂对环丙烷的氧化加成、CO 插入、炔烃或炔烃插入、还原消除和配体交换. 利用铑催化的[3+2+1]反应, 余志祥课题组成功实现了(±)- α -Agarofuran^[75]、(±)-Galanthamine^[77]、(±)-Lycoramine^[77]、(±)-Gracilamine^[78]和(±)-Clovan-2,9-dione^[79-80]的合成. 2020 年, 采用[3+2+1]环加成和烯基环化策略, 雷晓光课题组^[81]分别完成了天然产物(±)-12-oxo-9,11-dehydrokaurene、(±)-12 α -hydroxy-9,11-dehydrokaurene 和(±)-ent-1 α -hydroxy-kauran-12-one 的合成. 同样在 2010 年, 王剑波课题组^[82]则研究了环丙烯参与的铑催化的[3+2+1]反应(Scheme 12c). 含有烯炔片段的底物 4.11 在反应发生后将生成环己烯酮 4.13; 炔烃取代的反应底物 4.12 经[3+2+1]反应并进一步异构化生成苯酚 4.14.

Chung 课题组^[83]发现在铑催化剂存在时, 二烯-烯化合物 4.15 可以与 CO 发生[3+2+1]反应(Scheme 13). 有趣的是, 二烯片段在反应中是“三碳”组分而非“四碳”组分. 他们提出经氧化环金属化形成的铑杂环戊烷中间体 4.17 会发生 β -氢消除, 产生含有联烯片段的中



图式 12 环丙烷或环丙烯作为“三碳”组分参与的铑催化的[3+2+1]反应

Scheme 12 Rhodium-catalyzed [3+2+1] reactions involving cyclopropanes or cyclopropenes as 3C synthons



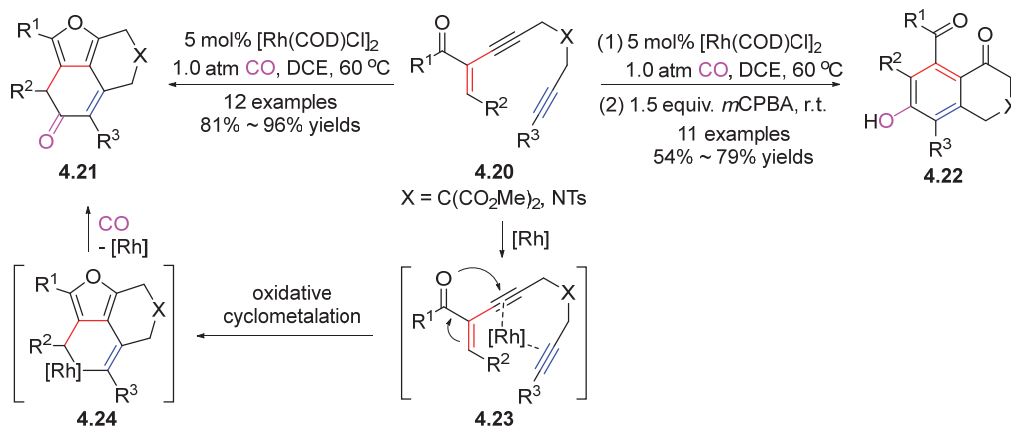
图式 13 Chung 课题组发展的铑催化的[3+2+1]反应
Scheme 13 Rhodium-catalyzed [3+2+1] reactions developed by Chung group

中间体 **4.18**; 随后, **4.18** 发生烯烃插入生成中间体 **4.19**; 最后, **4.19** 经 CO 插入和还原消除形成环己烯酮 **4.16**。

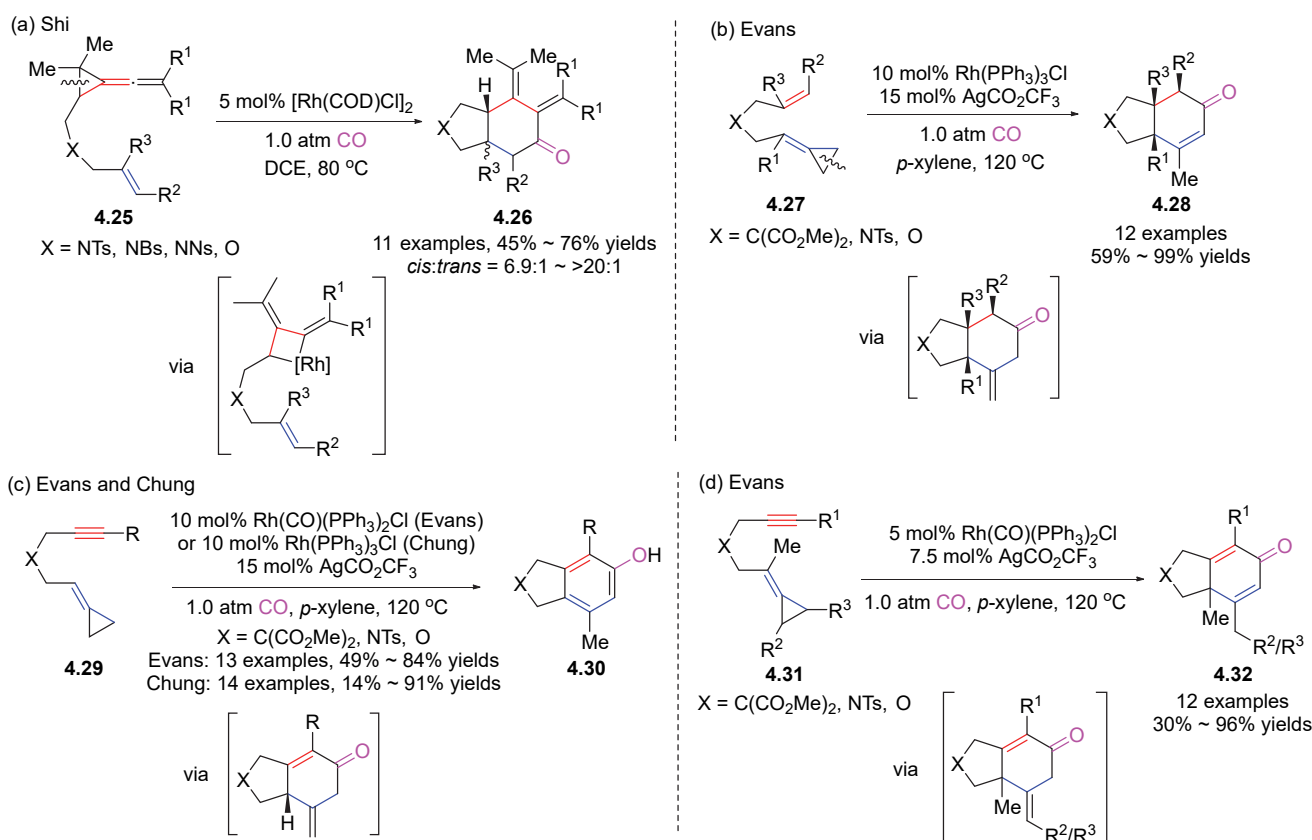
从二炔-烯酮化合物 **4.20** 和 CO 出发, 张俊良课题组^[84]实现了多环取代呋喃分子 **4.21** 的高效合成(Scheme 14)。加入铑催化剂后, α,β -不饱和酮片段的烯烃与 α 位炔碳作为“三碳”组分, 同另一分子炔烃和 CO 发生分子内的[3+2+1]反应。另外, 如果在反应结束后加入过量氧化剂 *m*CPBA, 他们就可以将 **4.21** 中的呋喃环开环,

并获得多取代苯酚 **4.22**。

与环丙烷类似, 亚甲基环丙烷也可以作为“三碳”组分参与[3+2+1]环加成反应。施敏课题组^[85]发现: 经亚甲基环丙烷上远端的碳碳键断裂, 化合物 **4.25** 在铑催化下与 CO 发生[3+2+1]反应(Scheme 15a)。2012 年, Evans 和 Baik 等^[86]则发展了烯-亚甲基环丙烷 **4.27** 与 CO 的环加成反应(Scheme 15b)。在进行 DFT 计算研究后, 他们认为该反应是从铑对亚甲基环丙烷的远端碳碳



Scheme 14 [3+2+1] reactions realized by Zhang group



Scheme 15 [3+2+1] reactions involving methylenecyclopropanes

键的氧化加成而启动的。之后, Evans^[87]和 Chung^[88]同时发现了铑催化的炔-亚甲基环丙烷 **4.29** 与 CO 的[3+2+1]反应(Scheme 15c)。无论使用中性铑催化剂还是阳离子铑催化剂, 该反应均可以发生。当炔-亚甲基环丙烷 **4.31** 中烯烃是四取代时, Evans 课题组^[89]用铑催化剂完成了其与 CO 的[3+2+1]反应(Scheme 15d)。当他们用 **4.31** 作为反应底物时, 由于桥头位置的甲基阻碍了芳构化, 反应得到的产物是双环-2,5-环己二烯酮 **4.32**, 而不是之前所发现的酚类化合物 **4.30**。

4.3 铑催化的[3+1+2]反应

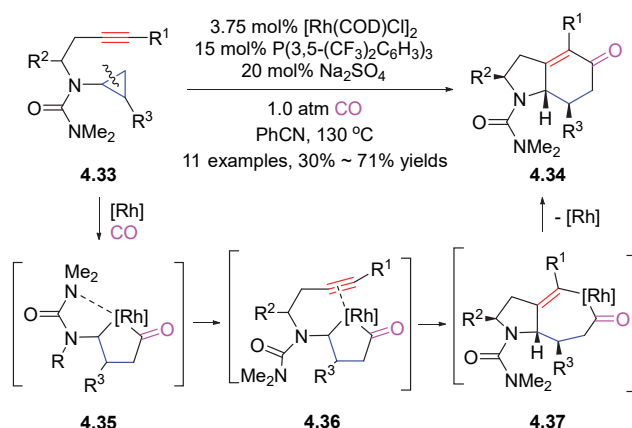
自 2013 年起, Bower 课题组^[90-95]发展了一系列铑催化的环丙基酰胺与炔烃或烯烃的插羰环加成反应(Scheme 16)。这一系列反应中, 氨基的保护基选择至关重要: 它需要与金属配位作为导向基团来活化环丙烷的碳碳键; 同时, 它与金属的相互作用需要足够弱, 以保证后续的烯烃或炔烃与金属的配位及迁移插入。最初, 他们选择脲作为导向基团, 完成了铑催化的[3+1+2]反应(Scheme 16a)^[90]。由于反应中铑催化剂对环丙烷氧化加成后, 先发生 CO 插入形成铑杂环戊酮中间体, 再发生“二碳”组分插入, 因此他们称之为[3+1+2]反应。随后, 他们发现在类似的环加成中, 苄氧羰基也可以作为导向基(Scheme 16b)^[91]。与此同时, 他们也发现: 相比于中性铑催化剂, 阳离子铑催化剂在[3+1+2]反应中更有效; 对于同一底物, 反应时间更短, 反应产率更高^[92]。2016 年, 氮甲基环丙烷 **4.40** 参与的[3+1+2]反应也由 Bower 课题组^[93]实现(Scheme 16c)。其中, 氮原子保护基中的羰基充当了导向基团。在此之后, 他们发展了另一种环丙基酰胺 **4.42** 参与的环加成反应(Scheme 16d)^[94]。值得注意的是, 底物 **4.42** 中的导向基团并非来源于氮原子的保护基团, 而是环丙基 α 位上的羰基。去年, 利用羰基在内侧的 *endo* 型导向策略和手性配体 (*S*)-SITCP, Bower 课题组^[95]实现了化合物 **4.44** 同 CO 的具有立体选择性的[3+1+2]环加成反应(Scheme 16e)。在该反应中, 产物环己烯酮 **4.45** 的 *ee* 值高达 90%。

5 [4+1]和[4+3]/[4+1]环加成反应

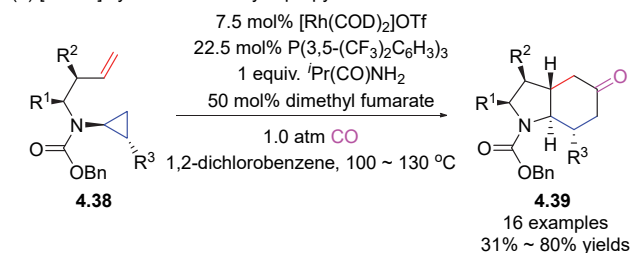
5.1 铁催化的[4+1]反应

1992 年, Eaton 课题组^[96]报道了第一例过渡金属铁催化的[4+1]反应(Scheme 17a)。在 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的催化下, 共轭二烯 **5.1** 和 CO 发生环加成反应生成环戊烯酮 **5.2** (Scheme 17a)。在随后的动力学研究^[97]中, 他们认为反应的决速步是 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 与 **5.1** 配体交换的过程。随后, Eaton 课题组^[98]将该反应拓展到联烯基醛或联烯基酮 **5.3** 上, 顺利获得了不饱和内酯产物 **5.4** 及其顺反异构体 **5.4'** (Scheme 17b)。需要指出的是, 这一反应需要使用

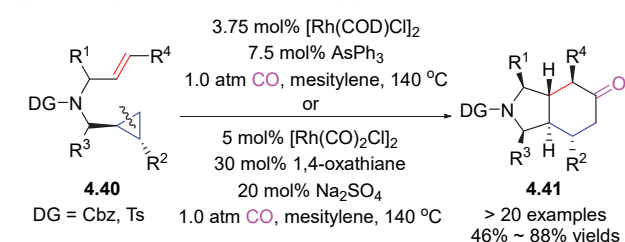
(a) [3+1+2] cycloaddition of cyclopropylamides with alkynes:



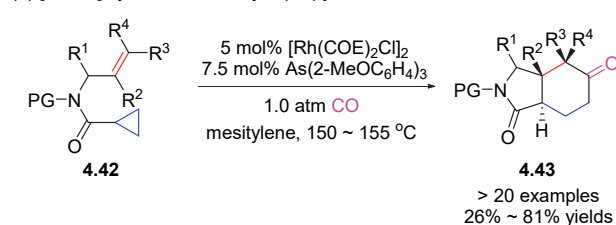
(b) [3+1+2] cycloaddition of cyclopropylamides with alkenes:



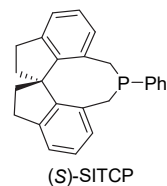
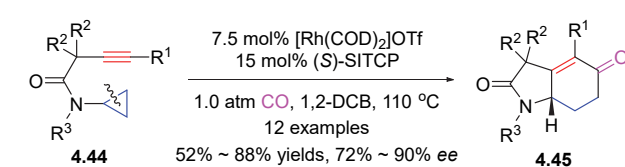
(c) [3+1+2] cycloaddition of aminomethylcyclopropanes:



(d) [3+1+2] cycloaddition of cyclopropylamides with alkenes:



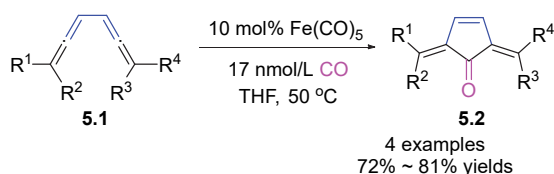
(e) Enantioselective [3+1+2] cycloadditions of aminocyclopropanes:



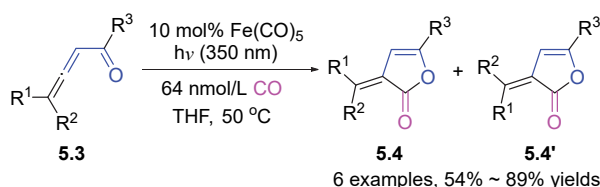
图式 16 Bower 课题组发展的[3+1+2]环加成反应
Scheme 16 [3+1+2] cycloadditions developed by Bower group

波长 350 nm 的光进行照射. 后续的动力学研究和低温红外实验^[99]表明: 反应的真实催化物种是 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 与一分子溶剂发生配体交换后形成的 $\text{Fe}(\text{solvent})(\text{CO})_4$; 而决速步则是 $\text{Fe}(\text{solvent})(\text{CO})_4$ 中的溶剂分子解离过程. 类似地, 经由铁催化的[4+1]环加成反应, 联烯基亚胺 **5.5** 和 CO 也可以被转化成不饱和内酰胺化合物 **5.6** 及其异构体 **5.6'** (Scheme 17c)^[100].

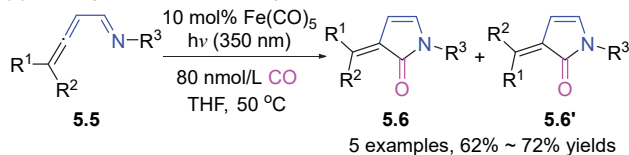
(a) [4+1] cycloadditions of conjugated diallenes and CO:



(b) [4+1] cycloadditions of allenyl ketones and aldehydes with CO:



(c) [4+1] cycloadditions of allenyl imines and CO:

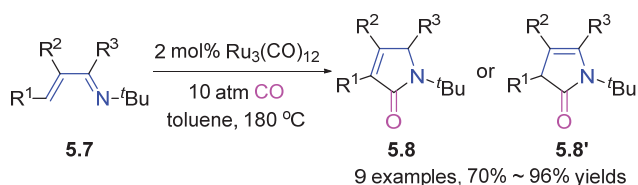


图式 17 Eaton 课题组实现的铁催化的[4+1]反应

Scheme 17 Iron-catalyzed [4+1] reactions realized by Eaton group

5.2 钌催化的[4+1]反应

使用 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 为催化剂, Murai 课题组^[101]完成了 α,β -不饱和亚胺 **5.7** 与 CO 的[4+1]环加成反应(Scheme 18). 需要指出的是, 该反应必须使用叔丁基保护的亚胺, 反应必须在 180 °C 的高温和 10 atm CO 的高压才能进行. 对于大多数底物, 他们得到的是烯烃移位的[4+1]产物 α,β -不饱和内酰胺 **5.8**; 而对于部分底物(比如 R^1 和 R^2 均为甲基), 则会生成未发生烯烃移位的正常[4+1]产物 **5.8'**.



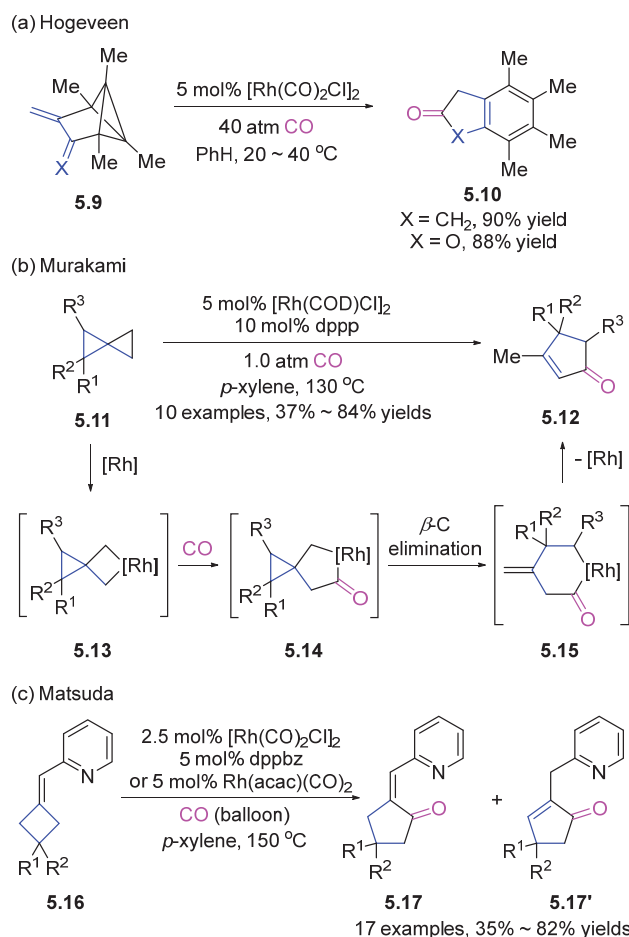
图式 18 Murai 课题组发展的[4+1]环加成反应

Scheme 18 [4+1] cycloadditions developed by Murai group

5.3 铑和铂催化的[4+1]反应

在 1976 年, Hogeveen 课题组^[102]报道了第一例铑催

化的[4+1]插羰环加成反应. 利用有较大环张力的二烯或烯酮 **5.9**, 他们成功合成了对应的芳香化合物 **5.10** (Scheme 19a). 2007 年, Murakami 课题组^[103]发展了铑催化的螺戊烷 **5.11** 与 CO 的环加成反应(Scheme 19b). 反应机理如下: 首先, 铑催化剂对 **5.11** 中环丙基外侧的碳碳键进行氧化加成, 形成铑杂环丁烷中间体 **5.13**; 紧接着, **5.13** 发生 CO 插入生成中间体 **5.14**; 随后, 经过 β -碳消除后, 中间体 **5.15** 产生; 最后, **5.15** 进行还原消除, 释放出催化剂和中间产物, 其经异构化后生成环戊烯酮 **5.12**. 最近, Matsuda 课题组^[104]利用分子内吡啶基团的导向作用, 实现了铑催化剂对环丁烷中碳碳键的直接氧化加成(Scheme 19c). 反应后, [4+1]产物 **5.17** 及其烯烃发生移位的环戊烯酮 **5.17'** 被分离得到. 他们还发现: 当使用多聚甲醛代替气体 CO 时, 该反应也能发生.

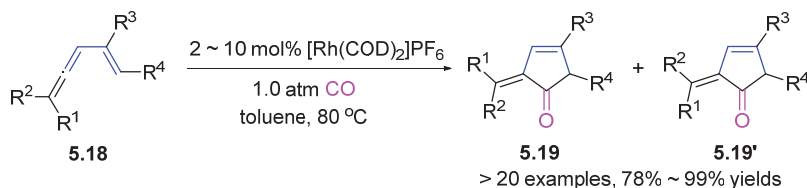


图式 19 铑催化的[4+1]反应

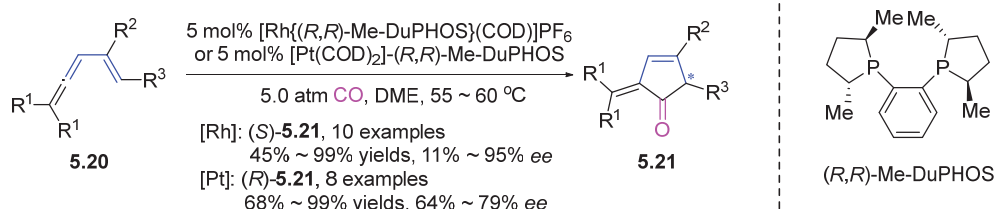
Scheme 19 Rhodium-catalyzed [4+1] reactions

1996 年以来, Murakami 和 Ito 等^[105-106]报道了铑催化的乙烯基联烯 **5.18** 与 CO 的[4+1]反应(Scheme 20a). 在催化剂 $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{PF}_6$ 、溶剂甲苯、反应温度 80 °C 和 1.0 atm CO 压力的条件下, **5.18** 可以以高收率转化为环戊烯酮 **5.19** 及其异构体 **5.19'**. 之后, 在加入铑或铂催化

(a) [4+1] cycloaddition of vinylallenes with CO:



(b) Asymmetric [4+1] cycloaddition of vinylallenes with CO:

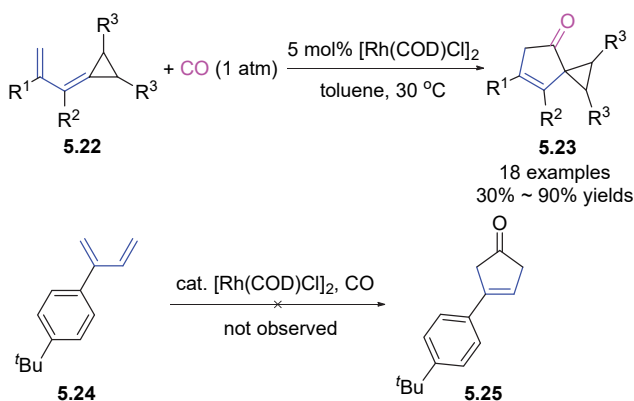


图式 20 铑和铂催化的乙烯基联烯与 CO 的[4+1]反应

Scheme 20 Rhodium- and platinum-catalyzed [4+1] reactions of vinylallenes and CO

剂和(R,R)-Me-DuPHOS配体后,他们将这一反应拓展成不对称版本(Scheme 20b)^[107-108].有趣的是,当使用铑催化剂时可以获得(S)-5.21;但是,当使用铂催化剂时得到的是(R)-5.21.后续的计算^[109-110]表明:金属中心的不同配位模式是导致产物立体选择性发生改变的原因.

最近,余志祥课题组^[111]发现:在铑催化剂作用下,普通的共轭二烯 5.24 和 CO 的[4+1]环加成不能实现;但是,如果用环丙烷封端的二烯 5.22 作为底物,相应的[4+1]环加成反应则可以实现(Scheme 21).随后的理论计算研究表明,这一[4+1]反应能够发生的关键在于,环丙烷封端的二烯底物 5.22 中的亚甲基环丙烷片段具有角张力,而该角张力可在氧化环化过程中部分释放,以降低后续插羰及还原消除过渡态的能量.而简单取代的 1,3-丁二烯缺少这一热力学驱动力,故其[4+1]环加成反应很难发生.



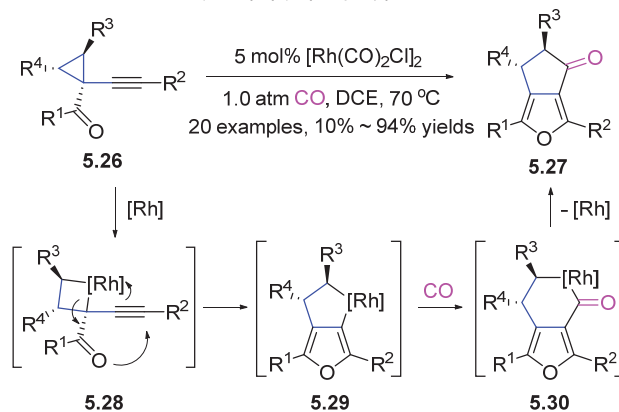
图式 21 环丙烷封端的共轭二烯和 CO 的[4+1]环加成

Scheme 21 [4+1] cycloadditions of cyclopropyl-capped dienes and CO

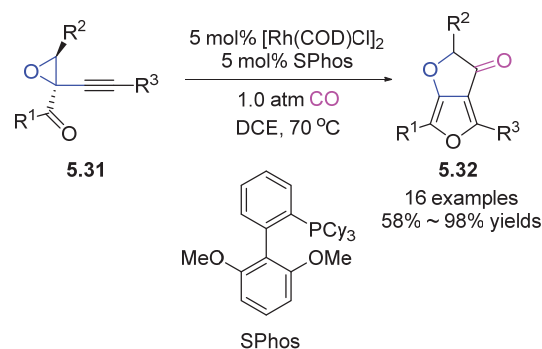
张俊良课题组^[112]发现:在[Rh(CO)₂Cl]₂催化剂和 1,2-二氯乙烷溶剂的条件下,化合物 5.26 可以高区域

选择性和立体选择性转化成多取代呋喃 5.27 (Scheme 22a).他们提出的反应机理如下:铑催化首先对环丙烷的碳碳键氧化加成,生成铑杂环丁烷中间体 5.28;随后,5.28 发生环化和异构化产生呋喃并铑杂环戊烷中间体 5.29;CO 插入后,可以获得中间体 5.30;最后,5.30 发生还原消除生成终产物 5.27.2011 年,他们^[113]用环氧乙烷片段替换环丙烷片段,实现了类似的铑催化的[4+1]

(a) [4+1] reaction of 1-(1-alkynyl)-cyclopropyl ketones with CO:



(b) [4+1] reaction of 1-(1-alkynyl)oxiranyl ketones with CO:



图式 22 张俊良课题组发展的[4+1]环加成反应

Scheme 22 [4+1] cycloadditions developed by Zhang group

反应(Scheme 22b). 与之前不同的是, 反应需要在加入 SPhos 配体后才能发生.

Fukuyama、Ryu、Fensterbank 和 Malacria 等^[114]使用铑催化剂实现了烯炔酯 **5.33** 与 CO 的[4+1]环加成反应(Scheme 23a). 当 **5.33** 中的 R¹ 是烷基时, 反应经由 1,3-酰氧基迁移和[4+1]反应生成环戊烯酮 **5.34**; 但是, 当 R¹ 是氢时, **5.33** 将经由 1,2-酰氧基迁移、[5+1]反应和异构化, 转变成多取代苯酚 **5.35**. 经过 DFT 研究, Tüzün 课题组^[115]发现: 在[4+1]和[5+1]两个反应中, 酰氧基迁移均是决速步; 虽然 1,2-酰氧基迁移较 1,3-酰氧基迁移更容易, 但是烷基 R¹ 可以稳定 1,3-酰氧基迁移的过渡态, 导致[4+1]反应优先发生. 2012 年, 唐维平课题组^[116]使用乙酰基取代的化合物 **5.41** 完成了类似的铑催化的[4+1]反应(Scheme 23b). 之后, 余孝其、蒲林和赵刚等^[117-118]使用酰氧基处于端侧的烯炔 **5.43** 和 CO, 发展了一类新的包含 1,3-酰氧基迁移的铑催化的[4+1]反应(Scheme 23c). 对于反应过程, 他们认为: 在铑催化下, 酰氧基迁移所产生的乙烯基联烯同 CO 发生[4+1]环加成反应.

5.4 铑催化的[4+3]/[4+1]反应

近期, 余志祥课题组^[119]经探究发现: 在铑催化剂作用下, 二烯-乙炔基环丙烷 **5.45** 可以发生[4+3]环加成, 并转化为 5/7 并环产物 **5.46** (Scheme 24). 理论计算认为该反应经历了 *endo* 型氧化环金属化、 β -碳消除、烯

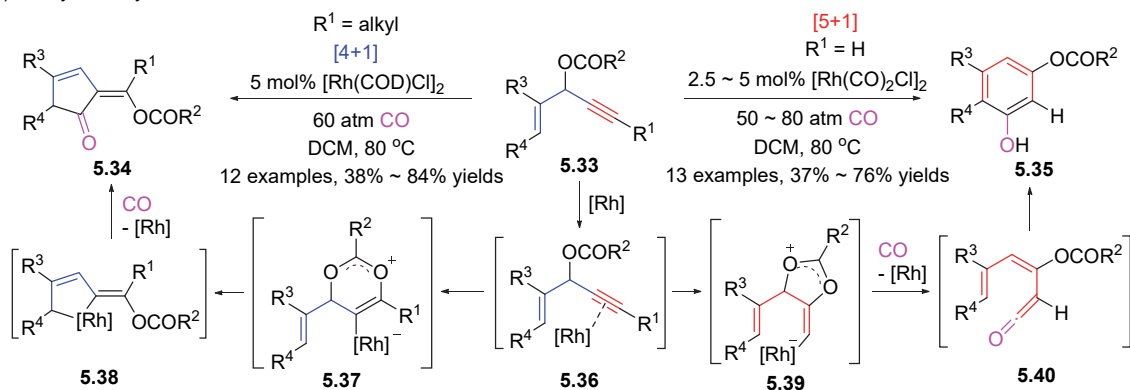
炔插入、 β -氢消除、还原消除和配体交换. 同时, 他们观察到: **5.45** 和 CO 可以发生[4+3]/[4+1]反应, 生成多环化合物 **5.47** (Scheme 24)^[120]. 该反应与[4+3]环加成的不同之处在于, 关键中间体 **5.52** 将发生 CO 插入、还原消除和配体交换, 最终释放出产物 **5.47**; 并不会经 β -氢消除、还原消除和配体交换转化为[4+3]环加成物 **5.46**.

6 [4+2+1]和[4+4+1]环加成反应

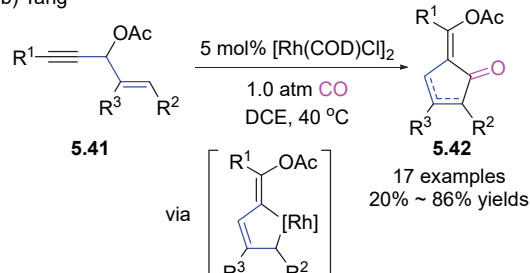
6.1 铑催化的[4+2+1]反应

事实上, 当 Wender 课题组^[39]研究铑催化的 Pauson-Khand 反应时, 已经观察到了[4+2+1]反应的产物 (Scheme 2a). 但是, 相比于 Pauson-Khand 反应, 该[4+2+1]反应为副反应, 且并未被发展成一种方法学. 2018 年, 余志祥课题组^[121]利用化合物 **6.1** 发生 1,3-酰氧基迁移原位生成烯/炔-烯-联烯 **6.2**, 然后将其应用于铑催化的[4+2+1]反应中(Scheme 25a). 这是首例采用 CO 气体为“一碳”组分的过渡金属催化的[4+2+1]环加成反应. 通过理论计算^[122], 他们发现: 对于[2+2+1]和[4+2+1]环加成的选择性, 反应物 **6.2** 中的联烯片段起到了至关重要的作用; 在[2+2+1]路径中, 由于联烯片段在最后的还原消除步骤中无法向铑催化剂中心提供额外的配位, 该过程更加困难; 相比于[2+2+1]还原消除中所形成的 C(sp²)-C(sp³)键, [4+2+1]路径中产生的

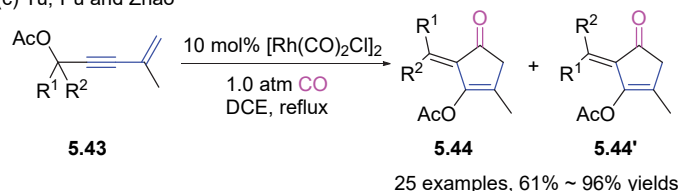
(a) Fukuyama, Ryu, Fensterbank and Malacria



(b) Tang

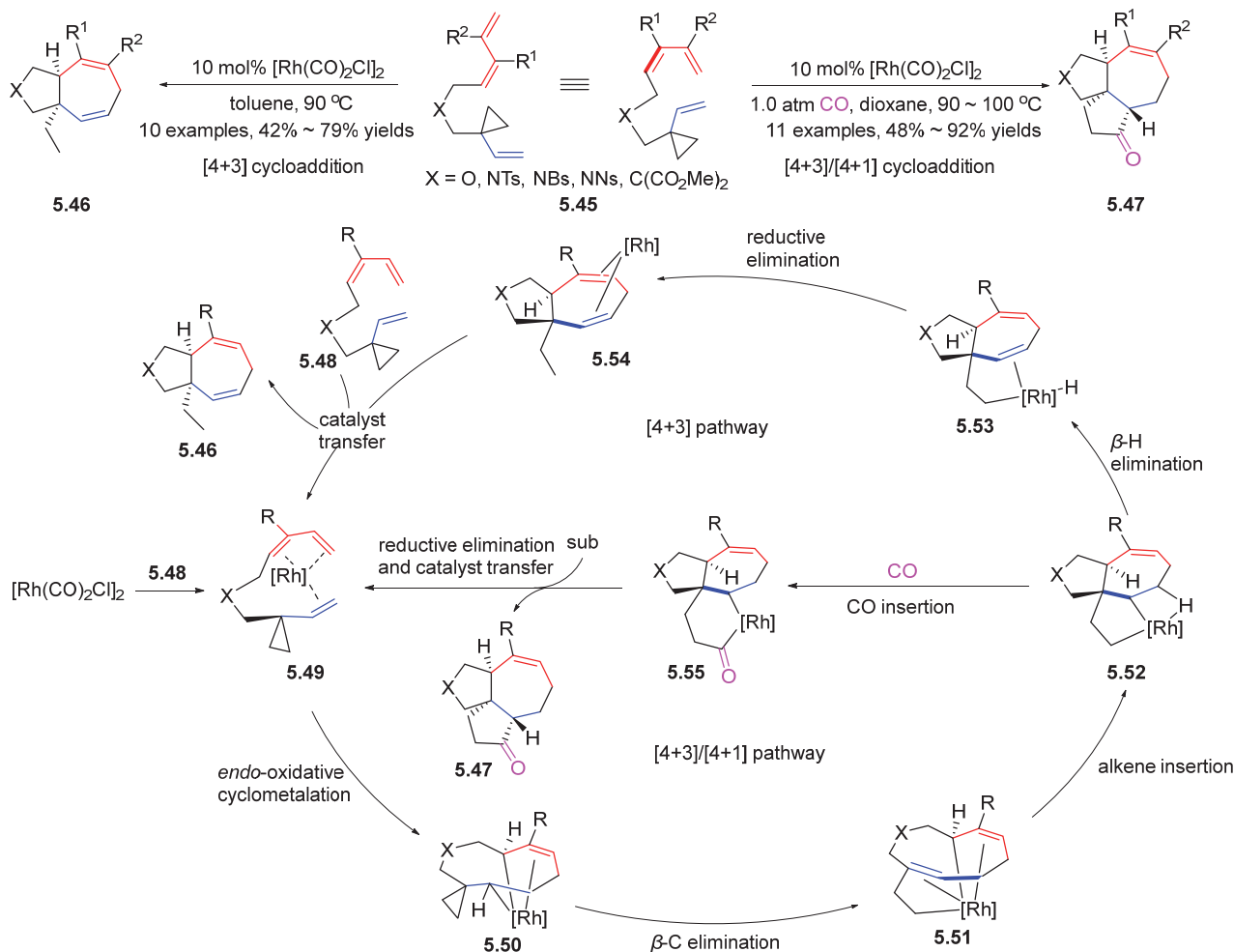


(c) Yu, Pu and Zhao



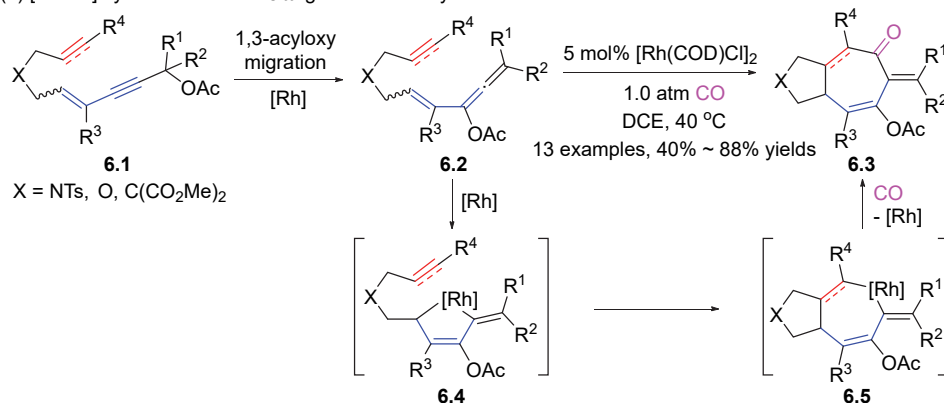
图式 23 涉及 1,3-酰氧基迁移的铑催化的[4+1]反应

Scheme 23 Rhodium-catalyzed [4+1] reactions involving 1,3-acyloxy migration

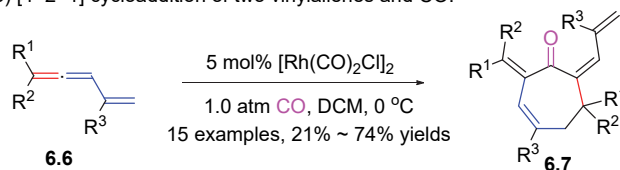


图式 24 铑催化的[4+3]/[4+1]环加成

Scheme 24 Rhodium-catalyzed [4+3]/[4+1] cycloadditions

(a) [4+2+1] cycloaddition of *in situ* generated ene/yne-ene-allenes and CO:

(b) [4+2+1] cycloaddition of two vinylallenes and CO:

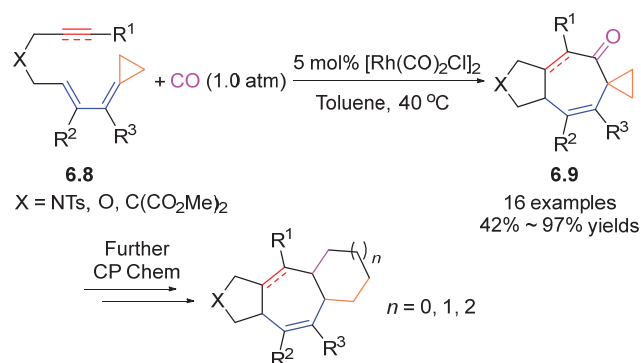


图式 25 余志祥课题组发展的[4+2+1]反应

Scheme 25 [4+2+1] reactions developed by Yu group

C(sp²)-C(sp²)键, 可以加速相应的还原消除. 因此, [4+2+1]产物最终从反应体系中被分离出来, 而不是[2+2+1]产物. 近期, 余志祥课题组^[123]将乙烯基联烯**6.6**与CO的[4+2+1]环加成扩展到了分子间的反应(Scheme 25b). 在该反应中, 底物**6.6**作为“四碳”组分, 将与作为“二碳”组分的另一分子底物**6.6**以及作为“一碳”组分的CO发生环加成反应, 生成[4+2+1]加成物**6.7**.

最近, 余志祥课题组^[124]发展了一种由张力释放控制的[4+2+1]环加成反应. 在铑催化剂作用下, 环丙基封端的二烯与炔烃或烯炔、CO发生反应, 得到具有5/7双环结构和环丙基的分子**6.9**(Scheme 26). 值得一提的是, 产物中的环丙基也可以被进一步衍生化, 从而实现5/7/5、5/7/6和5/7/7三环结构的构建. 理论计算研究发现: 环丙基引入产生的亚甲基环丙烷片段具有大约 50 kJ/mol的张力, 它可以在[4+2+1]反应的还原消除过渡态中得到部分释放, 从而降低了[4+2+1]环加成的能垒, 实现了选择性由[2+2+1]反应到[4+2+1]反应的转变.



图式 26 由张力释放控制的[4+2+1]环加成反应

Scheme 26 Strain-release-controlled [4+2+1] cycloadditions

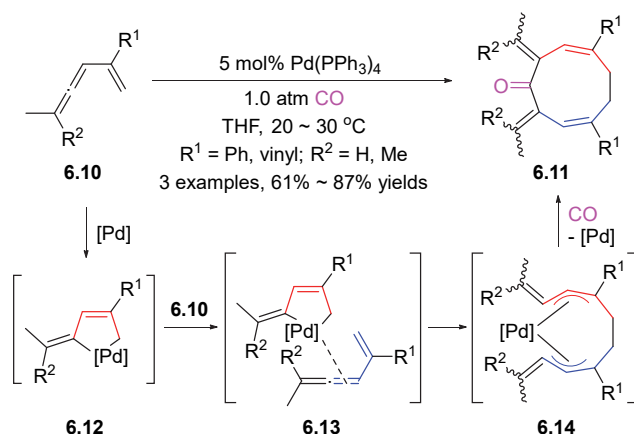
6.2 钯催化的[4+4+1]反应

1998年, Murakami和Ito等^[125]使用Pd(PPh₃)₄作催化剂, 将两分子乙烯基联烯**6.10**与CO构建九元碳环化合物**6.11**(Scheme 27). 这一[4+4+1]反应的条件温和, 在不超过30 °C时即可发生. 他们认为: 首先, 乙烯基联烯**6.10**与钯催化剂发生氧化环金属化, 生成钯杂五元环物种**6.12**; 随后,**6.12**与另一分子**6.10**配位并形成碳碳键, 产生中间体**6.13**; 经由CO插入和还原消除,**6.13**最终被转化为产物**6.11**.

7 [5+1]和[5+1]/[2+2+1]环加成反应

7.1 钴催化的[5+1]反应

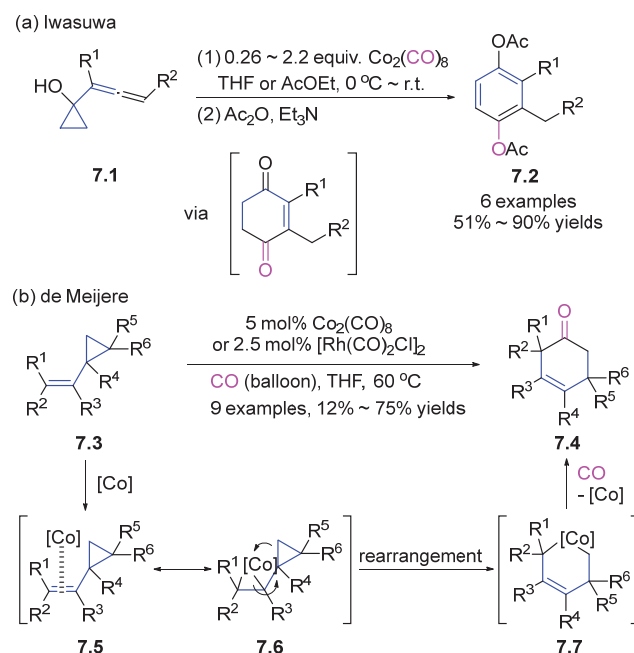
向联烯基环丙醇**7.1**中加入Co₂(CO)₈后, Iwasuwa课题组^[126-127]以中等到优异收率获得了氢化苯醌衍生物



图式 27 钯催化的[4+4+1]反应

Scheme 27 Palladium-catalyzed [4+4+1] reactions

(Scheme 28a). 经乙酸酐和三乙胺处理, 中间产物氢化苯醌可以被转化为乙酰化的苯酚**7.2**. 反应中Co₂(CO)₈的用量可以由2.2 equiv.降至至0.26 equiv.的催化量级. 2005年, de Meijere课题组^[128]发展了一例Co₂(CO)₈催化的乙烯基环丙烷**7.3**与CO的[5+1]反应(Scheme 28b). 可能的反应机理如下: **7.3**中的烯炔片段首先与钴催化剂配位、氧化环金属化后生成钴杂环丙烷物种**7.6**; 随后, 中间体**7.6**发生重排形成钴杂环己烯中间体**7.7**; 最后,**7.7**进行CO插入和还原消除, 产生环己烯酮**7.4**. 同时, 他们还发现[Rh(CO)₂Cl]₂也能催化同一反应发生. 同等化学计量或过量的其它金属催化剂, 如铁, 也可以促进该[5+1]反应的发生^[129], 但由于此类[5+1]环加成是非催化反应, 这里将不再详细介绍.

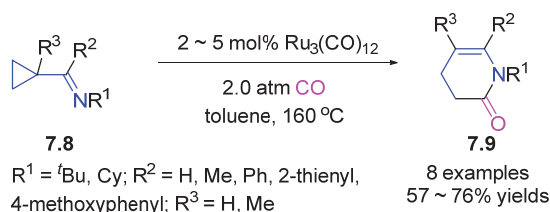


图式 28 钴催化的[5+1]反应

Scheme 28 Cobalt-catalyzed [5+1] reactions

7.2 钌催化的[5+1]反应

2000 年, Murai 课题组^[130]报道了钌催化的环丙基亚胺 **7.8** 与 CO 的环加成反应(Scheme 29). 当底物 **7.8** 中氮原子上的取代基为叔丁基和环己基时, 反应才能以较高的产率生成六元不饱和内酰胺 **7.9**. de Meijere 课题组^[128]在其工作中也尝试了环丙基酰胺化合物和 CO 在 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 催化下的[5+1]反应, 但是仅有一个反应实例.

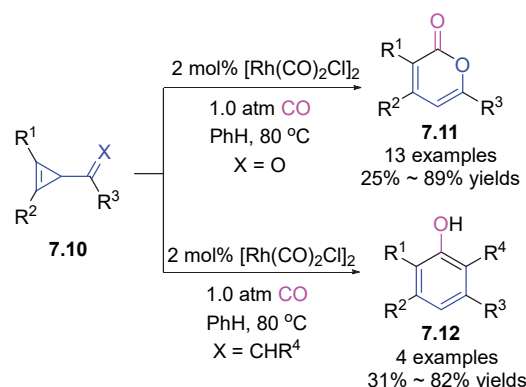


图式 29 钌催化的[5+1]反应
 Scheme 29 Ruthenium-catalyzed [5+1] reactions

7.3 铑催化的[5+1]和[5+1]/[2+2+1]反应

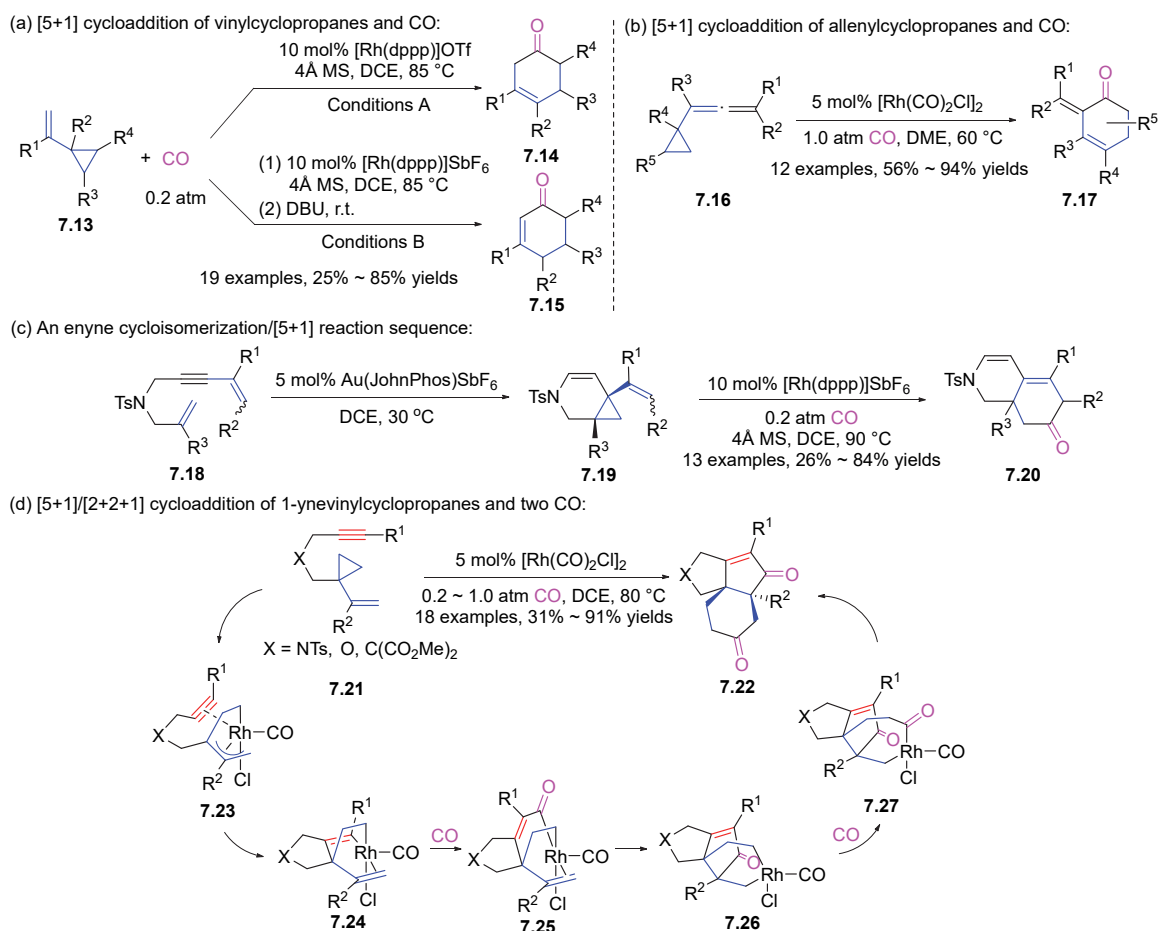
环丙烯酯或酮 **7.10** ($\text{X}=\text{O}$)的[5+1]环加成反应由 Liebeskind 课题组^[131]使用铑催化剂完成(Scheme 30). 反应产物 α -吡喃酮 **7.11** 能够分别以 25%~89%的收率获

得. 除此之外, 他们还观察到: 在相同反应条件下, 乙烯基环丙烷 **7.10** ($\text{X}=\text{CHR}^4$)也能发生[5+1]反应, 可以用来合成苯酚类化合物 **7.12**.



图式 30 Liebeskind 课题组发展的[5+1]反应
 Scheme 30 [5+1] reactions developed by Liebeskind group

2012 年, 利用铑催化的乙烯基环丙烷 **7.13** 与 CO 的 [5+1]反应, 余志祥课题组^[132]实现了 β,γ -环己烯酮 **7.14** 和 α,β -环己烯酮 **7.15** 的制备(Scheme 31a). 在[5+1]反应后, 不加入有机碱 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯



图式 31 余志祥课题组发展的铑催化的[5+1]和[5+1]/[2+2+1]反应
 Scheme 31 Rhodium-catalyzed [5+1] and [5+1]/[2+2+1] reactions developed by Yu group

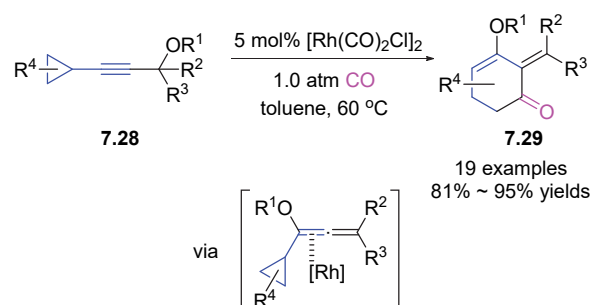
(DBU), β,γ -环己烯酮 **7.14** 将以主产物被得到; 如果加入 DBU, 仅有 α,β -环己烯酮 **7.15** 被分离到. 2016 年, 他们运用[5+1]反应实现了天然产物(-)-Mesembrine 的四步全合成^[133]. 随后, 他们发现: 联烯基环丙烷 **7.16** 和 CO 也能发生类似的环加成反应(Scheme 31b)^[134]; 该反应可被用于(-)-Galanthamine 的形式合成. 2017 年, 他们将金催化的烯炔环化/异构化反应和铑催化的[5+1]反应串联, 从线性二烯炔化合物 **7.18** 出发合成了氢化异喹啉 **7.20** (Scheme 31c)^[135]. 另外, 2011 年, 余志祥课题组^[136]还报道了一例铑催化的形式[5+1]/[2+2+1]环加成 (Scheme 31d). 该反应的可能过程如下: 首先, 铑催化剂对 1-炔基乙炔基环丙烷 **7.21** 中环丙基的碳碳键发生氧化加成, 形成中间体 **7.23**; 随后, 发生炔烃插入生成中间体 **7.24**; 紧接着, CO 插入到 sp^2 碳铑键之间形成中间体 **7.25**; 烯炔片段插入到羰基碳铑键后, 将产生具二个五元环的中间体 **7.26**; 最后, **7.26** 发生第二个 CO 分子的插入并还原消除, 形成具有 5/5/6 三并环结构的产物 **7.22**.

自 Fukuyama、Ryu、Fensterbank 和 Malacria 等^[114,137]将酰氧基迁移应用于铑催化的烯炔酯与 CO 的[5+1]环加成反应(Scheme 23a)起, 唐维平课题组发展了一系列与酰氧基迁移有关的[5+1]反应. 其中, 唐维平课题组^[138-139]曾报道了一例与上述 Malacria 等相似的工作, 这里不再介绍. 2011 年, 利用 1,3-酰氧基迁移和铑催化的[5+1]反应, 唐维平课题组^[140]从环丙基炔丙酯 **7.28** 出发合成了高官能团化的环己烯酮 **7.29** (Scheme 32a). 反应过程中, **7.28** 首先通过 1,3-酰氧基迁移生成联烯基环丙烷, 随后发生[5+1]环加成反应. 一年后, 他们将酰氧基换至环丙烷与炔烃之间, 实现了相似的转化(Scheme 32b)^[141]. 随后, 他们以联烯基环丙烷 **7.32** 和 CO 的[5+1]反应为关键反应, 构建了天然产物 Welwitindolinones 的骨架结构(Scheme 32c)^[142]. 2016 年, 利用酰氧基迁移和[5+1]反应, 他们以含有芳香杂环的炔丙酯 **7.34** 为原料, 顺利得到了吲哚及相应的杂环产物 **7.35** (Scheme 32d)^[143]. 紧接着, 他们将该方法应用到一系列含有苯并吡喃结构的天然产物分子的全合成或形式合成中^[144]. 另外, 他们还发现: 在铑催化剂作用下, 化合物 **7.36** 可以先脱去一分子水环化, 再发生与 CO 的[5+1]环加成反应, 产生具有多环结构的苯酚化合物 **7.37** (Scheme 32e)^[145-146].

7.4 铑催化的[5+1]反应

2010 年, Aggarwal 课题组^[147]在研究乙烯基氮杂环丙烷 **7.38** 的反应时, 发现其在铑催化剂下能与 CO 发生环加成反应(Scheme 33). 底物中烯基端的三甲基硅基是该[5+1]反应能够实现的关键, 否则将发生氮杂环丙

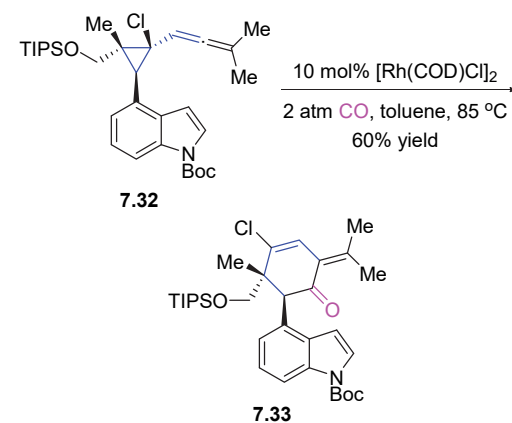
(a) A tandem 1,3-acyloxy migration [5+1] cycloaddition:



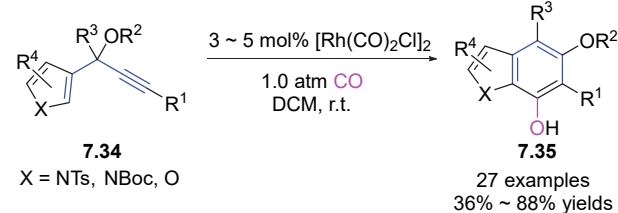
(b) Another tandem 1,3-acyloxy migration [5+1] cycloaddition:



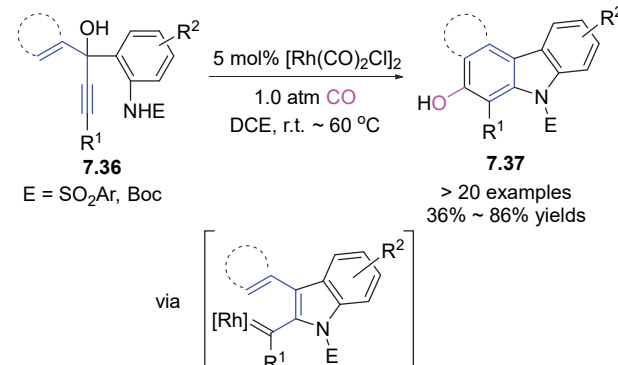
(c) [5+1] cycloaddition of an allenylcyclopropane with CO:



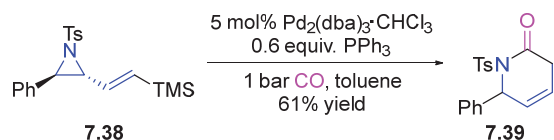
(d) Benzannulation of heteroaryl propargylic esters:



(e) Tandem annulation and [5+1] cycloaddition:



图式 32 唐维平课题组发展的[5+1]反应
Scheme 32 [5+1] reactions developed by Tang group

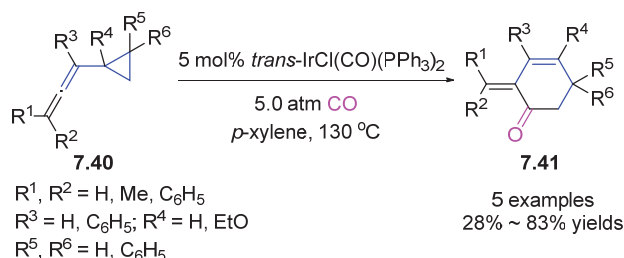


图式 33 钯催化的[5+1]反应
Scheme 33 Palladium-catalyzed [5+1] reactions

烷和 CO 的[3+1]反应。

7.5 铱催化的[5+1]反应

铱催化的联烯基环丙烷 **7.40** 和 CO 的[5+1]反应由 Murakami 和 Ito 等^[148]报道(Scheme 34), 但是, 反应所需的 130 °C 高温和产物分离所需的制备级薄层色谱, 限制了此[5+1]反应的应用。之后, 在相同条件下, 换用乙烯基环丙烷底物后, 他们并未观察到对应的[5+1]反应发生。



图式 34 铱催化的[5+1]反应
Scheme 34 Iridium-catalyzed [5+1] reactions

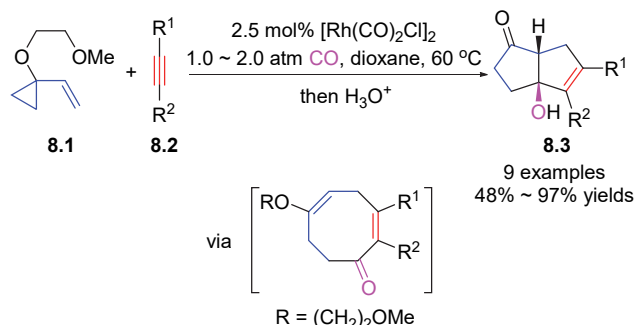
8 [5+2+1]和[5+1+2+1]环加成反应

8.1 铑催化的[5+2+1]反应

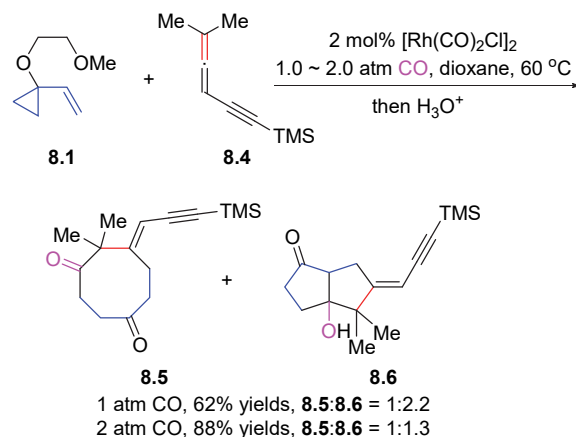
2002 年, Wender 课题组^[149]报道了第一例铑催化的[5+2+1]反应(Scheme 35a)。在上述环加成反应, 他们使用保护的乙烯基环丙醇 **8.1**、缺电子炔烃 **8.2** 和 CO 气体作为底物。有趣的是, [5+2+1]反应的产物并未被分离得到; 相对应的是, 其后续发生跨环 aldol 反应的产物 **8.3** 被发现。2005 年, 在后续研究中, 他们使用联烯 **8.4** 作为“二碳”组分取代炔烃, 成功得到了[5+2+1]产物 **8.5** 及其环化产物 **8.6** 的混合物(Scheme 35b)^[150]。同时, 他们发现: 将 CO 压力从 1.0 atm 提升至 2.0 atm, 反应收率能从 62% 升高至 88%, 且[5+2+1]产物 **8.5** 的物质的量比例能从 1:2.2 上升至 1:1.3。

之后, 余志祥课题组^[151-163]发展了一系列铑催化的二组分[5+2+1]反应(Scheme 36)。通过计算化学对反应理解并设计, 他们实现了乙烯基环丙烷、烯炔和 CO 的[5+2+1]反应, 合成了具 5/8 或 6/8 并环结构的分子 **8.8** (Scheme 36a)^[151]。结合视觉动力学分析和高精度量化计算, 他们 also 对该[5+2+1]环加成的反应机理进行了细致地研究^[152]。2008 年, 他们将[5+2+1]反应和

(a) [5+2+1] cycloaddition including electron-deficient alkynes:



(b) [5+2+1] cycloaddition including the ene-allene:



图式 35 Wender 课题组发展的[5+2+1]反应

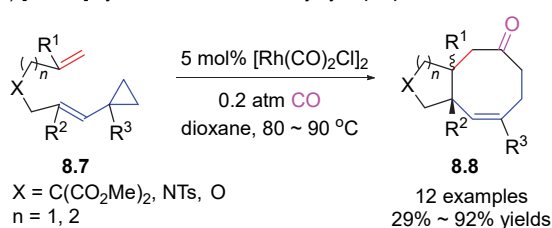
Scheme 35 [5+2+1] reactions developed by Wender group

aldol 反应串联, 完成了线型三奎烷类分子 **8.10** 的构建 (Scheme 36b)^[153]。同时, 他们将该方法用于(±)-Hirsutene^[153]、(±)-1-Desoxyhydnophyllin^[153]、(±)-Hirsutic Acid C^[154]、(+)-Hirsutene^[155-156]、(±)-Pentalenene^[156]、(±)-Asterisca-3(15),6-diene^[156]和(+)-Asteriscanolide^[157-158]的合成中。2010 年, 利用具有五元并环结构的环丙烷 **8.11** 参与的[5+2+1]反应, 他们以高非对映选择性获得了并三环化合物 **8.12** (Scheme 36c)^[159]。近期, 运用 Ene 反应、环化反应和氧化/自由基环化反应等手段, 余志祥课题组^[160-163]成功地将[5+2+1]环加成物 **8.14** 进一步转化一系列多环化合物 **8.15** 和天然产物(Scheme 36d)。

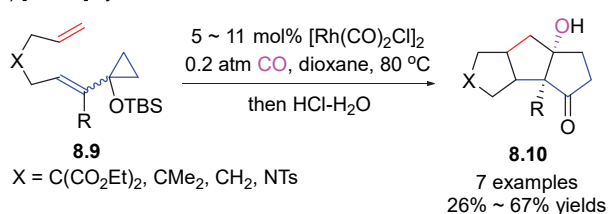
8.2 铑催化的[5+1+2+1]反应

2005 年, 通过组合保护的乙烯基环丙醇 **8.16**、炔烃 **8.17** 和两分子 CO, Wender 课题组^[164]报道了一例铑催化的[5+1+2+1]反应(Scheme 37)。在反应过程中, 得到的[5+1+2+1]反应产物 **8.19** 发生异构化生成 **8.20**; 随后, **8.20** 发生 6 π 电环化产生 **8.21**; 最后, 经消除反应他们可以获得多取代茚酮 **8.18**。2017 年, Ylijoki 课题组^[165]对该反应进行了计算研究, 确认乙烯基环丙醇开环后, 其它组分的插入顺序依次为一分子 CO、炔烃和另一分子 CO。

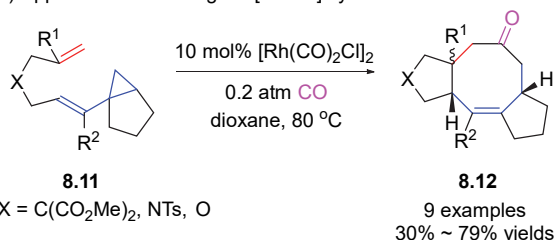
(a) [5+2+1] cycloaddition of ene-vinylcyclopropanes and CO:



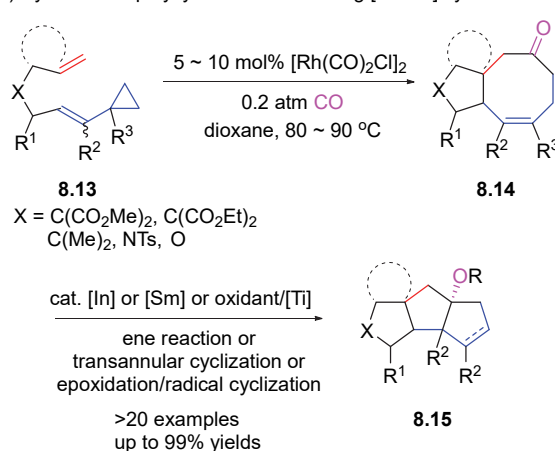
(b) [5+2+1] cycloaddition/Aldol reaction:



(c) Approach to 5/8/5 ring via [5+2+1] cycloaddition:



(d) Synthesis of polycyclic skeletons using [5+2+1] cycloaddition:



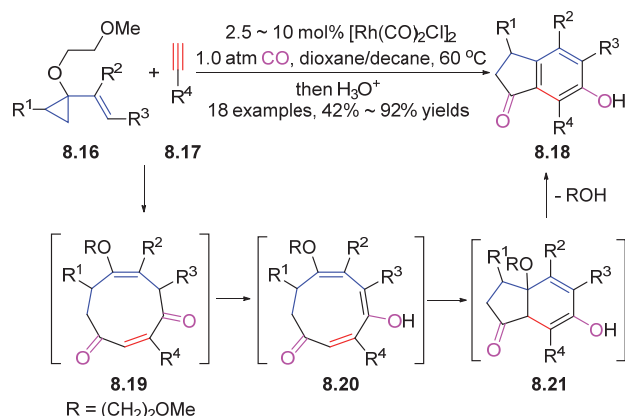
图式 36 余志祥课题组发展的[5+2+1]反应及其后续转化
Scheme 36 [5+2+1] reactions developed by Yu group and their further transformations

9 [6+1]和[7+1]环加成反应

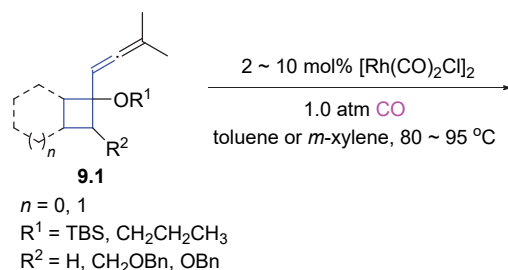
9.1 铑催化的[6+1]反应

在铑催化剂作用下,保护的联烯基环丁醇 **9.1** 可以与 CO 发生[6+1]环加成反应,生成环庚烯酮(Scheme 38). Wender 等^[166]发现:对于部分多取代的环丁醇,它们有两种可能的碳碳键断裂位置,因此,该反应会得到两种区域选择性的[6+1]产物 **9.2** 和 **9.2'**.

利用乙烯基取代的双环丙烷分子 **9.3** 和 **9.8**, Chung



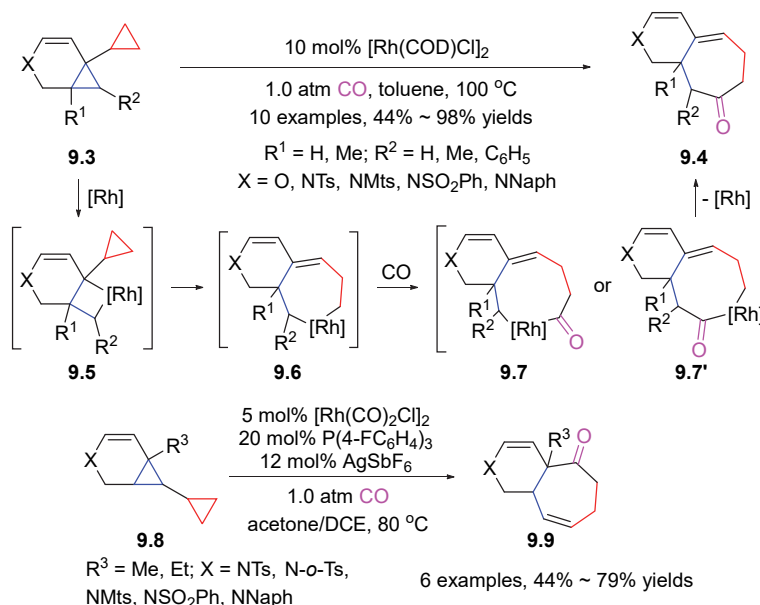
图式 37 Wender 课题组发展的[5+1+2+1]反应
Scheme 37 [5+1+2+1] reactions developed by Wender group



图式 38 Wender 课题组完成的[6+1]反应
Scheme 38 [6+1] reactions accomplished by Wender group

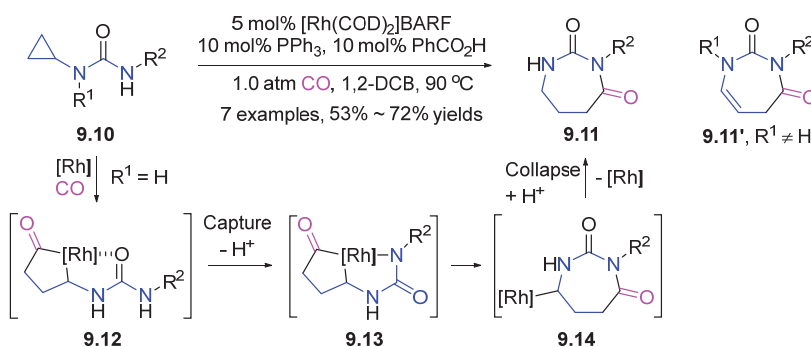
课题组^[167]完成了铑催化的[6+1]反应(Scheme 39). 虽然 Chung 命名它为[3+3+1]反应,但是根据本文对于[m+n+o]的定义,我们更倾向于称之为[6+1]反应. 在这一反应中,不同取代模式的底物所需的催化剂条件也不同. 对于化合物 **9.3**,反应仅能在中性铑催化剂下实现,如用[Rh(COD)Cl]₂作为催化剂;而使用阳离子铑催化剂[如 Rh(PPh₃)₂(CO)Cl 和 AgSbF₆],他们无法获得产物 **9.4**. 与上述相反的是,化合物 **9.8** 仅在加入阳离子铑催化剂后,才能生成[6+1]产物 **9.9**.

2016 年, Bower 课题组^[168]利用“俘获(Capture)”和“瓦解(Collapse)”的策略,发展了环丙基脲 **9.10** 和 CO 的形式[6+1]环加成(Scheme 40a). 该反应历程如下:首先,作为导向基团, **9.10** 中的脲诱导铑催化剂对环丙烷开环并完成 CO 插入,生成铑杂五元环 **9.12**;紧接着,在去质子化且氮负“俘获”催化中心后,形成中间体 **9.13**;

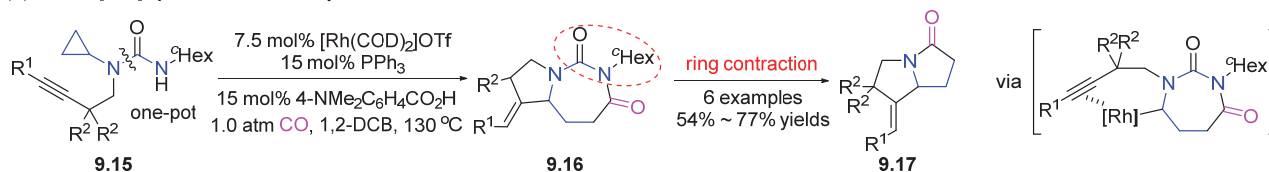


图式 39 Chung 课题组使用铑催化剂完成的[6+1]反应
Scheme 39 Rhodium-catalyzed [6+1] reactions achieved by Chung group

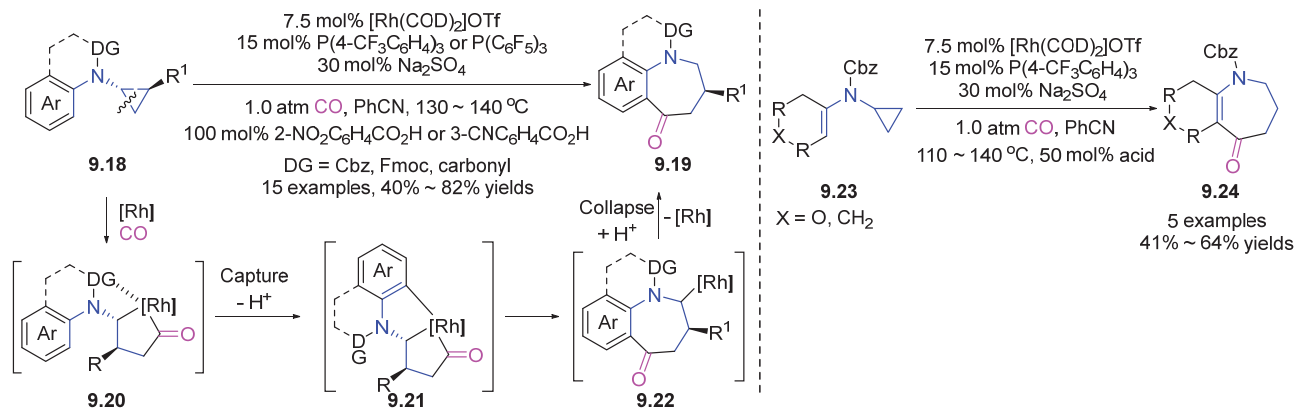
(a) Formal [6+1] cycloaddition of cyclopropylureas and CO:



(b) Formal [6+1] cycloaddition and alkyne insertion:



(c) Formal [6+1] cycloaddition of N-aryl aminocyclopropanes and CO:



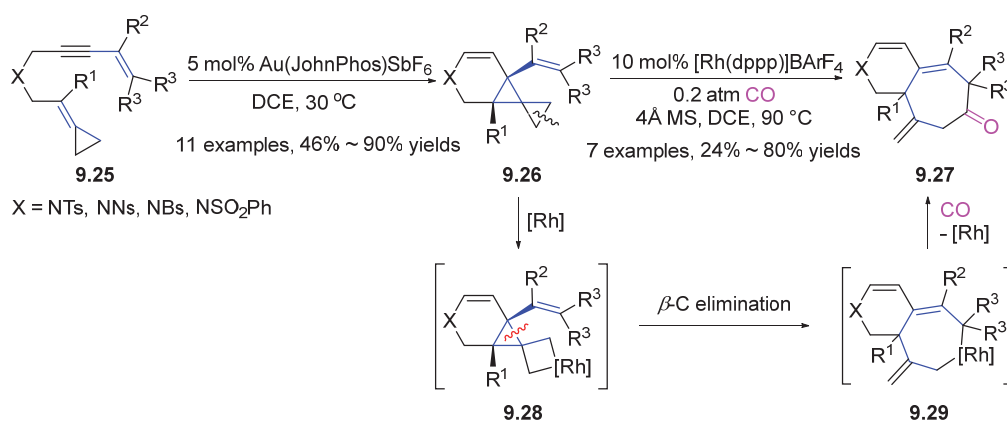
图式 40 Bower 课题组发展的[6+1]环加成反应
Scheme 40 [6+1] cycloadditions developed by Bower group

随后, **9.13** 发生还原消除产生中间体 **9.14**; 最后, 经碳铈键的质子解, 体系释放了七元环产物 **9.11**. 在使用的底物 **9.10** 中, R^1 基团必须为氢; 否则, 他们只能得到具有烯炔片段的化合物 **9.11'**, 即中间体 **9.14** 发生 β -氢消除而不是质子解. 在后期的工作^[169]中, Bower 课题组^[170]发现: 对于 R^1 基团有炔烃的环丙基脲 **9.15**, 它们会发生 [6+1] 环加成并串联炔烃插入反应, 并形成产物 **9.16** (Scheme 40b). 其中, **9.15** 可以由环丙基胺和异氰酸酯通过“一锅法”原位制备, 并用于后续反应. 值得一提的是, 由于反应温度较高, **9.16** 会经环缩合脱除一分子异氰酸酯生成内酰胺 **9.17**. 2018 年, 他们将芳炔或烯炔拓展为“俘获”基团, 实现了氨基环丙烷 **9.18** 或 **9.23** 与 CO 的形式 [6+1] 反应 (Scheme 40c).

近期, 余志祥课题组^[171]采用金催化的烯炔环化/异构化反应, 构建了可以作为“六碳”组分的乙烯基螺戊烷 **9.26** (Scheme 41). 在铈催化剂作用下, 该“六碳”组分与 CO 经氧化加成、 β -碳消除、CO 配位插入和还原消除, 最终被转化为 [6+1] 环加成物 **9.27**.

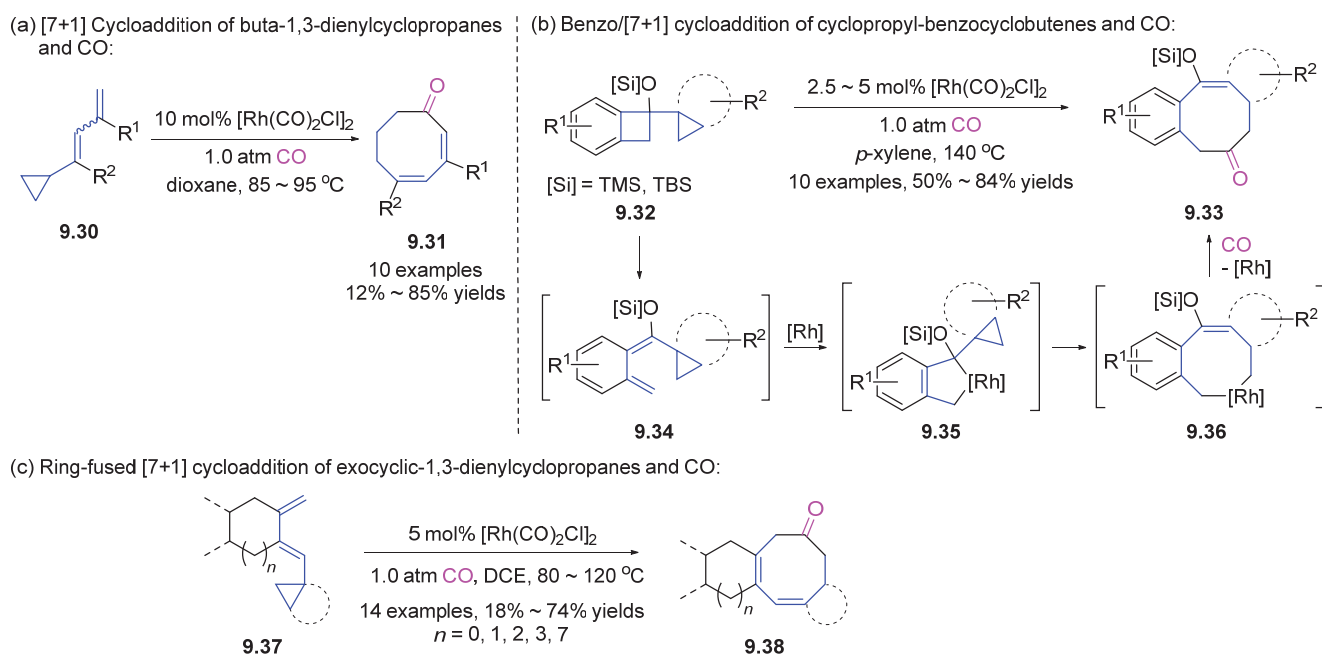
9.2 铈催化的 [7+1] 反应

2011 年, 余志祥课题组^[172]实现了 1,3-丁二烯基环丙烷 **9.30** 与 CO 在铈催化剂下的 [7+1] 反应 (Scheme 42a). 这一反应为构建八元环分子提供了一种反应条件温和的方法. 四年后, 从环丙基取代的苯并环丁烯醇 **9.32** 和 CO 出发, 他们^[173]使用铈催化的 [7+1] 反应合成了苯并环辛烯酮 **9.33** (Scheme 42b). 他们认为: 高温



图式 41 铈催化的乙烯基螺戊烷与 CO 的 [6+1] 环加成

Scheme 41 Rhodium-catalyzed [6+1] cycloadditions of vinylspiropentanes and CO



图式 42 铈催化的 [7+1] 反应

Scheme 42 Rhodium-catalyzed [7+1] reactions

下, **9.32** 首先经电开环反应生成中间体 **9.34**; 随后, **9.34** 发生氧化环金属化产生中间体 **9.35**; 紧接着, **9.35** 进行 β -碳消除生成中间体 **9.36**; 最后, 经过 CO 插入和还原消除, 获得产物 **9.33**. 最近, 余志祥课题组^[174]将此类 [7+1] 环加成拓展到非苯并反应物 **9.37** 中, 实现了含八元碳环结构的多环化合物 **9.38** 的合成 (Scheme 42c).

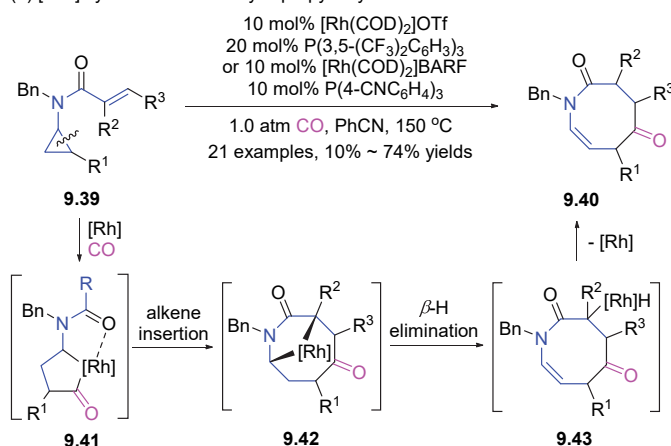
2015 年, 利用 *N*-环丙基丙烯酸酰胺 **9.39** 参与的铑催化的 [7+1] 反应, Bower 课题组^[175]合成了氮杂环辛烯酮 **9.40** (Scheme 43a). 他们认为羰基诱导环丙烷开环后, 发生 CO 和烯烃片段插入; 产生的铑杂桥环中间体 **9.42** 在 β -氢消除和还原消除后生成最后产物. 后续的计算研究^[176]表明: 膦配体和苯乙腈溶剂的使用导致了环丙烷上位阻更大的碳碳键被活化, 从而使 [7+1] 反应具有较高的区域选择性. 2019 年, 继续利用 “俘获(Capture)”

和 “瓦解(Collapse)” 的策略, 他们^[177]构建了氮杂八元环化合物 **9.45** 和 **9.47** (Scheme 43b). 该反应也可以视为含杂原子芳烃的环丙基酰胺 **9.44** 和 **9.46**, 同 CO 的形式 [7+1] 环加成. 随后, 通过将此环加成串联去芳构化反应、炔烃插入反应和 1,3-共轭二烯插入反应, Bower 课题组^[178]合成了一系列具有多环结构的杂环化合物 **9.49**、**9.51** 和 **9.53** (Scheme 43c).

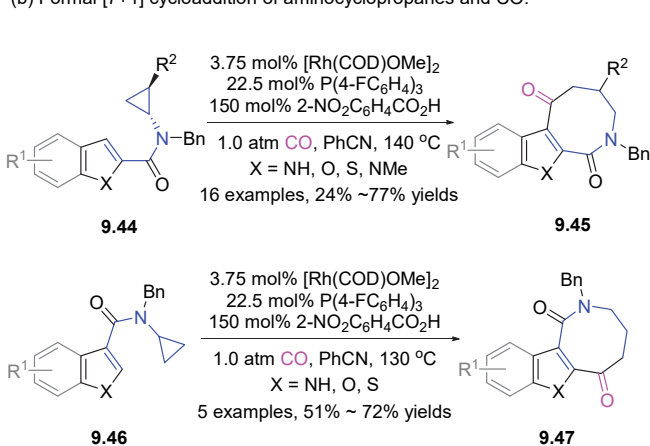
10 总结与展望

近些年来, 科学家利用 CO 气体作为 “一碳” 组分发展出了各种过渡金属催化的插羰环加成反应, 并将它们应用在全合成上. 这些反应不仅可以用来构建多种环状结构, 还可作为复杂天然产物合成的重要工具. 同时, 在合成这些分子时, 它们为化学家提供了更多合成策

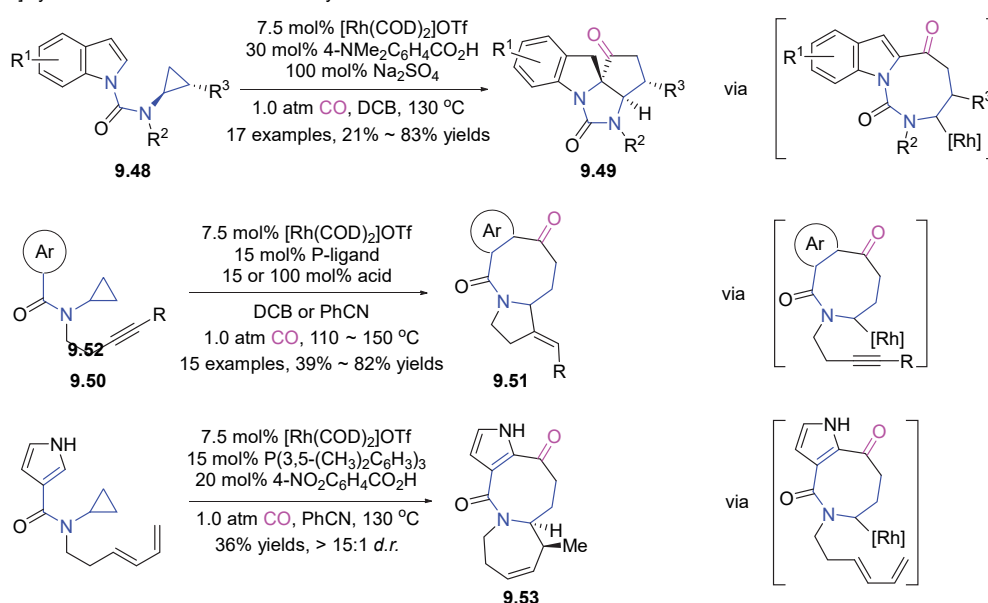
(a) [7+1] cycloaddition of *N*-cyclopropylacrylamides and CO:



(b) Formal [7+1] cycloaddition of aminocyclopropanes and CO:



(c) Formal [7+1] cycloaddition/dearomatization or alkyne or diene insertion:

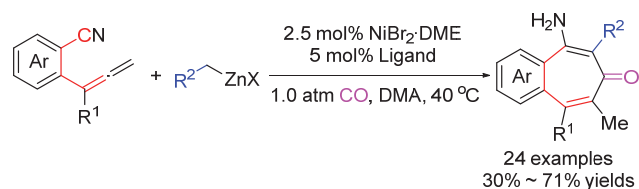


图式 43 Bower 课题组发展的铑催化的 [7+1] 反应

Scheme 43 Rhodium-catalyzed [7+1] reactions developed by Bower group

略的选择. 合成化学有“止于至善”的目标, 插羰环加成反应也需要有更多的进步. 作者这里提出一些未来的发展方向.

第一, 在过渡金属的选择上, 如何发展更多使用非贵金属催化剂的插羰环加成反应, 如铁、钴等金属, 甚至使用在传统认知上不适用于插羰反应的镍金属. 例如, 陈宜峰课题组^[179]近期的形式[5+1+1]反应, 为在新型插羰环加成反应的设计上带来了启发(Scheme 44).



图式 44 镍催化的形式[5+1+1]反应

Scheme 44 Nickel-catalyzed formal [5+1+1] reactions

第二, 如何发展出更多的合成子. 虽然, 图 1 给出了一些合成子, 但如果有更多可供选择的合成子, 化学家就能对这些合成子、CO 与金属催化剂进行更多基于机理的“排列组合”, 从而发展出更多新的插羰环加成反应.

第三, 发展立体选择性的插羰环加成反应. 在插羰环加成反应中, 所用的 CO 的配位能力较一般的配体强, 因此很难利用手性配体来控制插羰环加成反应的立体选择性. 到目前为止, 只有非常少的不对称版本的插羰环加成反应^[31-38,50,86,95,107-110]. 未来, 科学家需要发展比 CO 配位能力更强的手性配体, 才有可能发展本文中许多还没有不对称版本的插羰环加成反应.

第四, 利用电化学与光化学来发展插羰环加成反应. 近年来电化学^[180-183]与光化学^[184-188]有颇多进展, 特别是在新反应模式及活性中间体或催化剂的生成方面, 它们有较多传统热化学没有的优势. 如何利用这些优势来发展新颖的插羰环加成反应, 将是该领域的下一个挑战.

References

- [1] Jiao, L.; Yu, Z.-X. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 6842.
- [2] Gao, Y.; Fu, X.-F.; Yu, Z.-X. *Top. Curr. Chem.* **2014**, *346*, 195.
- [3] Chen, P.-H.; Billett, B. A.; Tsukamoto, T.; Dong, G. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1340.
- [4] Fumagalli, G.; Stanton, S.; Bower, J. F. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9404.
- [5] Liu, J.; Liu, R.; Wei, Y.; Shi, M. *Trends Chem.* **2019**, *1*, 779.
- [6] Wang, J.; Blaszczyk, S. A.; Li, X.; Tang, W. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 110.
- [7] Zhang, Q.; Kang, J.; Wang, Y. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1030.
- [8] Shahabuddin, M.; Alam, M. T.; Krishna, B. B.; Thallada Bhaskar, T.; Perkins, G. *Bioresour. Technol.* **2020**, *312*, 123596.
- [9] dos Santos, R. G.; Alencar, A. C. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 18114.
- [10] Franke, R.; Selent, D.; Börner, A. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5675.
- [11] Wu, X.-F.; Fang, X.; Wu, L.; Jackstell, R.; Neumann, H.; Beller, M. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1041.
- [12] Wu, L.; Liu, Q.; Jackstell, R.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 6310.
- [13] Yin, Z.; Wang, Z.; Wu, X.-F. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 573 (in Chinese).
(尹志平, 王泽超, 吴小峰, 有机化学, **2019**, *39*, 573.)
- [14] Feng, T.; Du, J.; Yan, W.; Li, X.; Gao, W.; Chang, H.; Wei, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 1197 (in Chinese).
(冯涛, 杜佳, 闫文静, 李兴, 高文超, 常宏宏, 魏文琰, 有机化学, **2019**, *39*, 1197.)
- [15] Wang, P.; Yang, D.; Liu, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 3448 (in Chinese).
(王鹏, 杨旭, 刘欢, 有机化学, **2021**, *41*, 3448.)
- [16] Wang, Y.; Yu, Z.-X. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2288.
- [17] Song, W.; Blaszczyk, S. A.; Liu, J.; Wang, S.; Tang, W. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 7490.
- [18] Sato, H.; Turnbull, B. W. H.; Fukaya, K.; Krische, M. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 3012.
- [19] Doerksen, R. S.; Hodik, T.; Hu, G.; Huynh, N. O.; Shuler, W. G.; Krische, M. J. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 4045.
- [20] Wang, L.-N.; Yu, Z.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 3536 (in Chinese).
(王路宁, 余志祥, 有机化学, **2020**, *40*, 3536.)
- [21] Trost, B. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *90*, 259.
- [22] Sheldon, R. A. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1233.
- [23] Wender, P. A.; Miller, B. L. In *Organic Synthesis: Theory & Applications*, Vol. 2, Ed.: Hudlicky, T., JAI, Greenwich, **1993**, p. 27.
- [24] Wender, P. A.; Handy, S. T.; Wright, D. L. *Chem. Ind. (Chichester, U. K.)* **1997**, 765.
- [25] Wender, P. A.; Bi, F. C.; Gamber, G. G.; Gosselin, F.; Hubbard, R. D.; Scanio, M. J. C.; Sun, R.; Williams, T. J.; Zhang, L. *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 25.
- [26] Mondal, K.; Halder, P.; Gopalan, G.; Sasikumar, P.; Radhakrishnan, K. V.; Das, P. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 5212.
- [27] Hussain, N.; Chhalodia, A. K.; Ahmed, A.; Mukherjee, D. *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 11272.
- [28] Chen, Z.; Wang, L.-C.; Wu, X.-F. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 6016.
- [29] Khedkar, M. V.; Khan, S. R.; Lambat, T. L.; Chaudhary, R. G.; Abdala, A. A. *Curr. Org. Chem.* **2020**, *24*, 2588.
- [30] Tan, Y.; Lang, J.; Tang, M.; Li, J.; Mi, P.; Zheng, X. *ChemistrySelect* **2021**, *6*, 2343.
- [31] Alcaide, B.; Almendros, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004*, 3377.
- [32] Shibata, T. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2328.
- [33] Park, J. H.; Chang, K.-M.; Chung, Y. K. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2461.
- [34] Hanson, B. E. *Comments Inorg. Chem.* **2002**, *23*, 289.
- [35] Kitagaki, S.; Inagaki, F.; Mukai, C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2956.
- [36] Nakamura, I.; Yamamoto, Y. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2127.
- [37] Vizer, S. A.; Yerzhanov, K. B.; Quntar, A. A. A.; Dembitsky, V. M. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 5499.
- [38] Omae, I. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 139.
- [39] Wender, P. A.; Deschamps, N. M.; Gamber, G. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1853.
- [40] Wender, P. A.; Deschamps, N. M.; Williams, T. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3076.
- [41] Wender, P. A.; Croatt, M. P.; Deschamps, N. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5948.
- [42] Pitcock, W. H. Jr.; Lord, R. L.; Baik, M.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5821.
- [43] Croatt, M. P.; Wender, P. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 19.
- [44] Wender, P. A.; Croatt, M. P.; Deschamps, N. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2459.
- [45] Yuan, W.; Dong, X.; Shi, M.; McDowell, P.; Li, G. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5582.
- [46] Chen, G.-Q.; Shi, M. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 698.
- [47] Chen, G.-Q.; Zhang, X.-N.; Wei, Y.; Tang, X.-Y.; Shi, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 8492.

- [48] Chen, G.-Q.; Tang, X.-Y.; Shi, M. *Synlett* **2014**, 25, 2311.
- [49] Hoshimoto, Y.; Ashida, K.; Sasaoka, Y.; Kumar, R.; Kamikawa, K.; Verdager, X.; Riera, A.; Ohashi, M.; Ogoshi, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 8206.
- [50] Ashida, K.; Hoshimoto, Y.; Tohnai, N.; Scott, D. E.; Ohashi, M.; Imaizumi, H.; Tsuchiya, Y.; Ogoshi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 1594.
- [51] Ashida, K.; Hoshimoto, Y.; Ogoshi, S. *Synlett* **2021**, 32, 1537.
- [52] Suzuki, N.; Kondo, T.; Mitsudo, T. *Organometallics* **1998**, 17, 766.
- [53] Wang, C.; Wu, Y.-D. *Organometallics* **2008**, 27, 6152.
- [54] Fukuyama, T.; Yamaura, R.; Higashibepu, Y.; Okamura, T.; Ryu, I.; Kondo, T.; Mitsudo, T. *Org. Lett.* **2005**, 7, 5781.
- [55] Kondo, T.; Kaneko, Y.; Taguchi, Y.; Nakamura, A.; Okada, T.; Shiotsuki, M.; Ura, Y.; Wada, K.; Mitsudo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6824.
- [56] Huang, Q.; Hua, R. *Chem.-Eur. J.* **2007**, 13, 8333.
- [57] Ojima, I.; Lee, S.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2385.
- [58] Bennacer, B.; Fujiwara, M.; Lee, S.-Y.; Ojima, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17756.
- [59] Bennacer, B.; Fujiwara, M.; Ojima, I. *Org. Lett.* **2004**, 6, 3589.
- [60] Kaloko, J. J.; Teng, Y.-H. G.; Ojima, I. *Chem. Commun.* **2009**, 4569.
- [61] Chien, C.-W.; Teng, Y.-H. G.; Honda, T.; Ojima, I. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 11623.
- [62] Teng, Y.-H. G.; Chien, C.-W.; Chiou, W.-H.; Honda, T.; Ojima, I. *Front. Chem.* **2018**, 6, 401.
- [63] Salacz, L.; Girard, N.; Blond, G.; Suffert, J. *Org. Lett.* **2018**, 20, 3915.
- [64] Salacz, L.; Girard, N.; Suffert, J.; Blond, G. *Molecules* **2019**, 24, 595.
- [65] Church, T. L.; Getzler, Y. D. Y. L.; Byrne, C. M.; Coates, G. M. *Chem. Commun.* **2007**, 657.
- [66] Ojima, I.; Athan, A.; Commandeur, C.; Chiou, W.-H. *Amidocarbonylation, Cyclohydrocarbonylation, and Related Reactions*, Elsevier Inc, Philadelphia, **2013**.
- [67] Waser, J. *Top. Heterocycl. Chem.* **2013**, 32, 225.
- [68] Kramer, J. W.; Rowley, J. M.; Coates, G. W. *Org. React.* **2015**, 86, 1.
- [69] Couty, F.; David, O. R. P. *Top. Heterocycl. Chem.* **2016**, 41, 1.
- [70] Kurahashi, T.; de Meijere, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 7881.
- [71] Hidai, M.; Orisaku, M.; Uchida, Y. *Chem. Lett.* **1980**, 9, 753.
- [72] Xu, W.-B.; Li, C.; Wang, J. *Chem.-Eur. J.* **2018**, 24, 15786.
- [73] Fukuyama, T.; Higashibepu, Y.; Yamaura, R.; Ryu, I. *Org. Lett.* **2007**, 9, 587.
- [74] Koga, Y.; Narasaka, K. *Chem. Lett.* **1999**, 28, 705.
- [75] Jiao, L.; Lin, M.; Zhuo, L.-G.; Yu, Z.-X. *Org. Lett.* **2010**, 12, 2528.
- [76] Zhang, G.-Y.; Lin, M.; Yu, Z.-X. *Chem.-Asian J.* **2023**, 18, e202300032.
- [77] Feng, Y.; Yu, Z.-X. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 1952.
- [78] Bose, S.; Yang, J.; Yu, Z.-X. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 6757.
- [79] Yang, J.; Xu, W.; Cui, Q.; Fan, X.; Wang, L.-N.; Yu, Z.-X. *Org. Lett.* **2017**, 19, 6040.
- [80] Zhou, Y.; Qin, J.-L.; Xu, W.; Yu, Z.-X. *Org. Lett.* **2022**, 24, 5902.
- [81] Wang, J.; Hong, B.; Hu, D.; Kadonaga, Y.; Tang, R.; Lei, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 2238.
- [82] Li, C.; Zhang, H.; Feng, J.; Zhang, Y.; Wang, J. *Org. Lett.* **2010**, 12, 3082.
- [83] Lee, S. I.; Park, J. H.; Chung, Y. K.; Lee, S.-G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2714.
- [84] Zhang, W.; Zhang, J. *Org. Lett.* **2011**, 13, 688.
- [85] Liu, B.-L.; Wei, Y.; Shi, M. *Organometallics* **2012**, 31, 4601.
- [86] Mazumder, S.; Shang, D.; Negru, D. E.; Baik, M.-H.; Evans, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 20569.
- [87] Evans, P. A.; Burnie, A. J.; Negru, D. E. *Org. Lett.* **2014**, 16, 4356.
- [88] Kim, S.; Chung, Y. K. *Org. Lett.* **2014**, 16, 4352.
- [89] Burnie, A. J.; Evans, P. A. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 7621.
- [90] Shaw, M. H.; Melikhova, E. Y.; Kloer, D. P.; Whittingham, W. G.; Bower, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 4992.
- [91] Shaw, M. H.; McCreanor, N. G.; Whittingham, W. G.; Bower, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 463.
- [92] Shaw, M. H.; Whittingham, W. G.; Bower, J. F. *Tetrahedron* **2016**, 72, 2731.
- [93] Wang, G.-W.; McCreanor, N. G.; Shaw, M. H.; Whittingham, W. G.; Bower, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 13501.
- [94] Dalling, A. G.; Yamauchi, T.; McCreanor, N. G.; Cox, L.; Bower, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 221.
- [95] Sokolova, O. O.; Bower, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61, e202205007.
- [96] Eaton, B. E.; Rollman, B.; Kaduk, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6245.
- [97] Sigman, M. S.; Eaton, B. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11783.
- [98] Sigman, M. S.; Kerr, C. E.; Eaton, B. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7545.
- [99] Sigman, M. S.; Eaton, B. E.; Heise, J. D.; Kubiak, C. P. *Organometallics* **1996**, 15, 2829.
- [100] Sigman, M. S.; Eaton, B. E. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 7488.
- [101] Morimoto, T.; Chatani, N.; Murai, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1758.
- [102] Heldeweg, R. F.; Hogeveen, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6040.
- [103] Matsuda, T.; Tsuboi, T.; Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12596.
- [104] Matsuda, T.; Fukuhara, K.; Yonekubo, N.; Oyama, S. *Chem. Lett.* **2017**, 46, 1721.
- [105] Murakami, M.; Itami, K.; Ito, Y. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 34, 2691.
- [106] Murakami, M.; Itami, K.; Ito, Y. *Organometallics* **1999**, 18, 1326.
- [107] Murakami, M.; Itami, K.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2950.
- [108] Murakami, M.; Itami, K.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4130.
- [109] Meng, Q.; Li, M.; Zhang, J. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2005**, 726, 47.
- [110] Mazumder, S.; Crandell, D. W.; Lord, R. L.; Baik, M.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 9414.
- [111] Yang, Y.; Li, H.-X.; Zhu, T.-Y.; Zhang, Z.-Y.; Yu, Z.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 17087.
- [112] Zhang, Y.; Chen, Z.; Xiao, Y.; Zhang, J. *Chem.-Eur. J.* **2009**, 15, 5208.
- [113] Wang, T.; Wang, C.-H.; Zhang, J. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5578.
- [114] Fukuyama, T.; Ohta, Y.; Brancour, C.; Miyagawa, K.; Ryu, I.; Dhimane, A. L.; Fensterbank, L.; Malacria, M. *Chem.-Eur. J.* **2012**, 18, 7243.
- [115] Coskun, D.; Tüzün, N. Ş. *J. Organomet. Chem.* **2017**, 851, 97.
- [116] Li, X.; Huang, S.; Schienebeck, C. M.; Shu, D.; Tang, W. *Org. Lett.* **2012**, 14, 1584.
- [117] Chen, W.; Tay, J.-H.; Yu, X.-Q.; Pu, L. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 6215.
- [118] Zhang, Y.; Zhao, G.; Pu, L. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2017, 7026.
- [119] Yang, J.; Zhang, P.; Shen, Z.; Zhou, Y.; Yu, Z.-X. *Chem* **2023**, 9, 1477.
- [120] Yang, J.; Zhang, P.; Shen, Z.; Yu, Z.-X. *Chem.-Eur. J.* **2023**, doi: 10.1002/chem.202303407.
- [121] Tian, Z.-Y.; Cui, Q.; Liu, C.-H.; Yu, Z.-X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 15544.
- [122] Yang, Y.; Tian, Z.-Y.; Li, C.-L.; Yu, Z.-X. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 10576.
- [123] Cui, Q.; Tian, Z.-Y.; Yu, Z.-X. *Chem.-Eur. J.* **2021**, 27, 5638.
- [124] Li, C.-L.; Yang, Y.; Zhou, Y.; Duan, Z.-C.; Yu, Z.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 5496.
- [125] Murakami, M.; Itami, K.; Ito, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 3418.
- [126] Iwasuwa, N.; Owada, Y.; Matsuo, T. *Chem. Lett.* **1995**, 24, 115.
- [127] Owada, Y.; Matsuo, T.; Iwasuwa, N. *Tetrahedron* **1997**, 53, 11069.
- [128] Kurahashi, T.; de Meijere, A. *Synlett* **2005**, 2005, 2619.
- [129] Liu, C.-H.; Zhang, Z.; Bose, S.; Yu, Z.-X. *Tetrahedron* **2016**, 72, 2752, and references therein.

- [130] Kamitani, A.; Chatani, N.; Morimoto, T.; Murai, S. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 9230.
- [131] Cho, S. H.; Liebeskind, L. S. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2631.
- [132] Jiang, G.-J.; Fu, X.-F.; Li, Q.; Yu, Z.-X. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 692.
- [133] Wang, L.-N.; Cui, Q.; Yu, Z.-X. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 10165.
- [134] Liu, C.-H.; Yu, Z.-X. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 5945.
- [135] Zhuang, Z.; Li, C.-L.; Xiang, Y.; Wang, Y.-H.; Yu, Z.-X. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2158.
- [136] Lin, M.; Li, F.; Jiao, L.; Yu, Z.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1690.
- [137] Brancour, C.; Fukuyama, T.; Ohta, Y.; Ryu, I.; Dhiman, A.-L.; Fensterbank, L.; Malacria, M. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5470.
- [138] Schienebeck, C. M.; Song, W.; Smits, A. M.; Tang, W. *Synthesis* **2015**, *47*, 1076.
- [139] Ke, X.-N.; Schienebeck, C. M.; Zhou, C.-C.; Xu, X.-F.; Tang, W.-P. *Chin. Chem. Lett.* **2015**, *26*, 730.
- [140] Shu, D.; Li, X.; Zhang, M.; Robichaux, P. J.; Tang, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1346.
- [141] Shu, D.; Li, X.; Zhang, M.; Robichaux, P. J.; Guzei, I. A.; Tang, W. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 6463.
- [142] Zhang, M.; Tang, W. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3756.
- [143] Li, X.; Xie, H.; Fu, X.; Liu, J.-T.; Wang, H.-Y.; Xi, B.-M.; Liu, P.; Xu, X.; Tang, W. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 10410.
- [144] Liu, J.-T.; Simmons, C. J.; Xie, H.; Yang, F.; Zhao, X.-L.; Tang, Y.; Tang, W. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 693.
- [145] Li, X.; Song, W.; Tang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16797.
- [146] Song, W.; Li, X.; Yang, K.; Zhao, X.-L.; Glazier, D. A.; Xi, B.-M.; Tang, W. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 2930.
- [147] Fontana, F.; Tron, G. C.; Barbero, N.; Ferrini, S.; Thomas, S. P.; Aggarwal, V. K. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 267.
- [148] Murakami, M.; Itami, K.; Ubukata, M.; Tsuji, I.; Ito, Y. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4.
- [149] Wender, P. A.; Gamber, G. G.; Hubbard, R. D.; Zhang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2876.
- [150] Wegner, H. A.; de Meijere, A.; Wender, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6530.
- [151] Wang, Y.; Wang, J.; Su, J.; Huang, F.; Jiao, L.; Liang, Y.; Yang, D.; Zhang, S.; Wender, P. A.; Yu, Z.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10060.
- [152] Wang, Y.; Liao, W.; Wang, Y.; Jiao, L.; Yu, Z.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2624.
- [153] Jiao, L.; Yuan, C.; Yu, Z.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4421.
- [154] Yuan, C.; Jiao, L.; Yu, Z.-X. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5674.
- [155] Fan, X.; Tang, M.-X.; Zhuo, L.-G.; Tu, Y. Q.; Yu, Z.-X. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 155.
- [156] Fan, X.; Zhuo, L.-G.; Tu, Y. Q.; Yu, Z.-X. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4709.
- [157] Liang, Y.; Jiang, X.; Yu, Z.-X. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6659.
- [158] Liang, Y.; Jiang, X.; Fu, X.-F.; Ye, S.; Wang, T.; Yuan, J.; Wang, Y.; Yu, Z.-X. *Chem.-Asian J.* **2012**, *7*, 593.
- [159] Huang, F.; Yao, Z.-K.; Wang, Y.; Wang, Y.; Zhang, J.; Yu, Z.-X. *Chem.-Asian J.* **2010**, *5*, 1555.
- [160] Liu, J.; Zhou, Y.; Zhu, J.; Yu, Z.-X. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 7566.
- [161] Liu, J.; Zhou, Y.; Yu, Z.-X. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 1444.
- [162] Wang, L.-N.; Huang, Z.; Yu, Z.-X. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2023**, *4*, 101302.
- [163] Wang, L.-N.; Huang, Z.; Yu, Z.-X. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 1732.
- [164] Wender, P. A.; Gamber, G. G.; Hubbard, R. D.; Pham, S. M.; Zhang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2836.
- [165] Mbaezue, I. I.; Ylijoki, K. E. O. *Organometallics* **2017**, *36*, 2832.
- [166] Wender, P. A.; Deschamps, N. M.; Sun, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3957.
- [167] Kim, S. Y.; Lee, S. I.; Choi, S. Y.; Chung, Y. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4914.
- [168] McCreanor, N. G.; Stanton, S.; Bower, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11465.
- [169] Wang, G.-W.; Sokolova, O. O.; Young, T. A.; Christodoulou, E. M. S.; Butts, C. P.; Bower, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19006.
- [170] Wang, G.-W.; Bower, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2743.
- [171] Li, C.-L.; Yang, Y.; Zhou, Y.; Yu, Z.-X. *Asian J. Org. Chem.* **2022**, *11*, e202100571.
- [172] Yao, Z.-K.; Li, J.; Yu, Z.-X. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 134.
- [173] Fu, X.-F.; Xiang, Y.; Yu, Z.-X. *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 4242.
- [174] Huang, Z.; Wang, X.; Jin, Y.; Wang, Z.; Yu, Z.-X. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 8829.
- [175] Shaw, M. H.; Croft, R. A.; Whittingham, W. G.; Bower, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8054.
- [176] Lv, S.; Xu, Y.; Li, J. *Tetrahedron* **2018**, *74*, 6475.
- [177] Boyd, O.; Wang, G.-W.; Sokolova, O. O.; Calow, A. D. J.; Bertrand, S. M.; Bower, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 18844.
- [178] Wang, G.-W.; Boyd, O.; Young, T. A.; Bertrand, S. M.; Bower, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1740.
- [179] Wu, X.; Wang, C.; Liu, N.; Qu, J.; Chen, Y. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 6960.
- [180] Yan, M.; Kawamata, Y.; Baran, P. S. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13230.
- [181] Wiebe, A.; Gieshoff, T.; Möhle, S.; Rodrigo, E.; Zirbes, M.; Waldvogel, S. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 5594.
- [182] Möhle, S.; Zirbes, M.; Rodrigo, E.; Gieshoff, T.; Wiebe, A.; Waldvogel, S. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 6018.
- [183] Novaes, L. F. T.; Liu, J.; Shen, Y.; Lu, L.; Meinhardt, J. M.; Lin, S. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 7941.
- [184] Goddard, J.-P.; Ollivier, C.; Fensterbank, L. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1924.
- [185] Staveness, D.; Bosque, I.; Stephenson, C. R. J. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2295.
- [186] Shaw, M. H.; Twilton, J.; MacMillan, D. W. C. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6898.
- [187] Strieth-Kalthoff, F.; James, M. J.; Teders, M.; Pitzer, L.; Glorius, F. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7190.
- [188] Swords, W. B.; Yoon, T. P. In *Specialist Periodical Reports: Photochemistry*, Vol. 50, Eds.: Crespi, S.; Protti, S., Royal Society of Chemistry, Corydon, **2023**, p. 428.

(Cheng, F.)