

• 综述与进展 •

## 钯催化重氮化合物反应的研究进展

严国兵<sup>a</sup> 匡春香<sup>a</sup> 彭程<sup>b</sup> 王剑波<sup>\*,b</sup>

(<sup>a</sup> 同济大学化学系 上海 200092)

(<sup>b</sup> 北京大学化学学院 生物有机与分子工程教育部重点实验室 北京分子科学国家实验室 北京 100871)

**摘要** 重氮化合物在过渡金属催化剂作用下的分解以及后续反应在有机合成上得到了非常广泛的应用。综述了近年来钯催化重氮化合物反应的研究进展, 主要包括环丙烷化反应、聚合反应、插入反应、交叉偶联反应及其机理的探讨。

**关键词** 钯; 重氮化合物; 金属卡宾; 反应机理

## Recent Progress in Pd-Catalyzed Reactions of Diazo Compounds

Yan, Guobing<sup>a</sup> Kuang, Chunxiang<sup>a</sup> Peng, Cheng<sup>b</sup> Wang, Jianbo<sup>\*,b</sup>

(<sup>a</sup> Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092)

(<sup>b</sup> Beijing National Laboratory of Molecular Sciences (BNLMS) & Key Laboratory of Bioorganic Chemistry and Molecular Engineering of Ministry of Education, College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** Recent development in palladium-catalyzed reactions of diazo compounds including cyclopropanation, polymerization, insertion reaction and cross-coupling reaction is reviewed. The mechanisms of these reactions are also discussed.

**Keywords** palladium; diazo compound; metal-carbene; reaction mechanism

重氮化合物是一类在有机合成中具有广泛应用价值的有机化合物。重氮基团旁带有吸电子取代基的重氮化合物, 例如  $\alpha$ -重氮羰基化合物具有一定的稳定性, 可以在实验室里以常规的方法分离提纯和保存。但是光、热、某些金属、金属盐及金属配合物能促使其分解形成高度活泼的自由卡宾或金属卡宾中间体。在不同的反应条件下, 这类活泼中间体进而发生环丙化、生成叶立德、插入和 Wolff 重排等多种反应。这些反应在有机合成领域已经获得了广泛的应用。不同过渡金属催化剂催化分解重氮化合物产生的金属卡宾配合物具有不同的稳定性以及反应活性, 导致了金属卡宾反应的多样性。其中铑、铜金属配合物催化下的重氮分解反应具有高效、高选择性的特点, 引起人们的极大兴趣, 研究十分活跃, 已有相关综述报道<sup>[1~4]</sup>。尽管钯配合物在催化分解重氮化合物反应方面的研究没有铑、铜金属配合物那样普遍

和活跃, 但近年的研究表明钯配合物可以催化重氮化合物发生一些新颖的反应。考虑到钯在金属有机化学方面丰富的反应性, 这些研究工作展示了重氮化合物化学反应新的可能性。本文将主要介绍近年来钯催化重氮化合物反应的研究进展, 并对反应机理进行探讨。

### 1 钯催化重氮化合物的环丙烷化反应

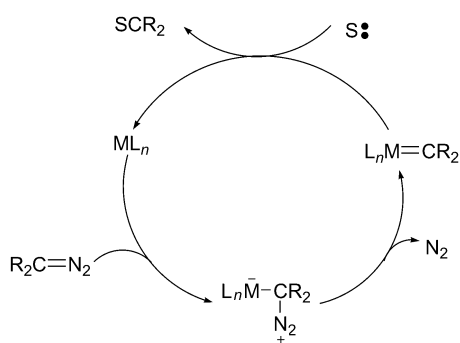
采用过渡金属配合物催化重氮化合物对烯烃的环加成来合成环丙烷化合物是一种十分有效的途径<sup>[2]</sup>。在过渡金属配合物的存在下, 重氮化合物很容易分解形成金属卡宾中间体<sup>[3,4]</sup>。尽管人们对于金属配合物催化重氮化合物分解的机理还不是非常清楚, 但目前人们一般接受 Yates 于 1952 年提出的亲电性金属卡宾模型的催化循环机理<sup>[5]</sup>。配合物的中心金属具有空的配位轨道, 它作为亲电试剂进攻重氮化合物, 与重氮化合物中带负电

\* E-mail: wangjb@pku.edu.cn

Received August 8, 2008; revised November 4, 2008; accepted November 26, 2008.

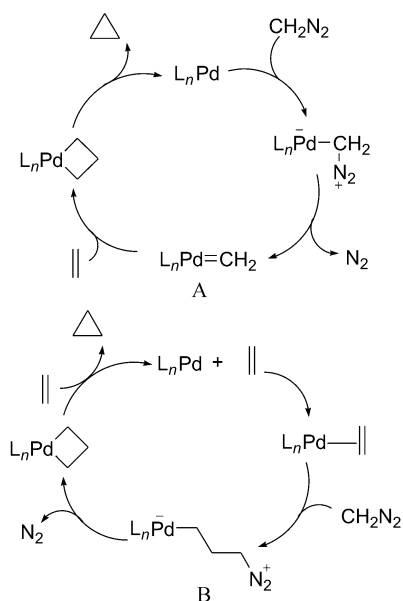
国家自然科学基金(Nos. 2832002, 20772003, 20821062)和科技部 973 (No. 2009CB825300)资助项目。

性的碳作用,接着不可逆地失去氮气,生成金属卡宾中间体。此后亲电性的金属卡宾与富电性的底物 S 反应,生成产物,同时催化剂再生,完成催化循环(Scheme 1)。



Scheme 1

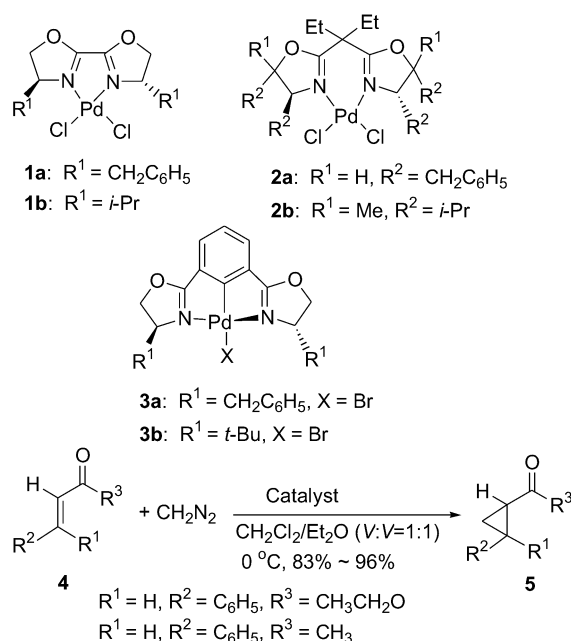
钯催化重氮甲烷对烯烃的环丙烷化反应被深入研究<sup>[9-17]</sup>。然而,这个反应机理和中间体还不是很清楚。有的认为钯催化剂与重氮甲烷作用形成钯卡宾中间体后,与烯烃亲电加成得钯杂环丁烷中间体,再经还原消除生成环丙烷(Scheme 2, A)<sup>[9]</sup>。但是没有直接的实验证据证明钯卡宾中间体的形成。与此相对照的是,其它金属(主要是铜<sup>[6]</sup>和铑<sup>[7]</sup>)参与的环丙烷化反应大多被认为是经历了金属卡宾中间体。也有研究者认为由于二价钯与烯烃有较强的配位能力,因而可能形成烯基钯配合物,而不是形成钯卡宾,然后烯基钯配合物对重氮甲烷亲电加成(Scheme 2, B)<sup>[4,8]</sup>。无论是按照哪种机理反应,环丙烷的形成都可能经历钯杂环丁烷中间体。



Scheme 2

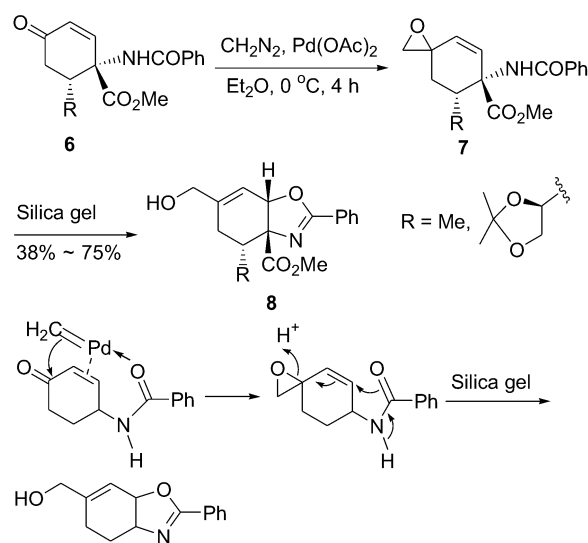
1997年,Denmark等<sup>[9]</sup>报道手性双噁唑啉 Pd(II)配合物 **1**、**2** 和 **3** 催化重氮甲烷与  $\alpha,\beta$ -不饱和羰基化合物 **4** 的环丙烷化反应,得到很高产率(83%~96%)的外消旋环

丙烷化产物 **5** (Scheme 3)。这可能是在环丙烷化过程中手性双噁唑啉配体部分或全部解离,远离了 Pd(II)活性中心,无法通过手性诱导产物的构型。然而有趣的是,实验结果表明手性双噁唑啉配体对 Pd(II)催化剂的活性有极大的影响。



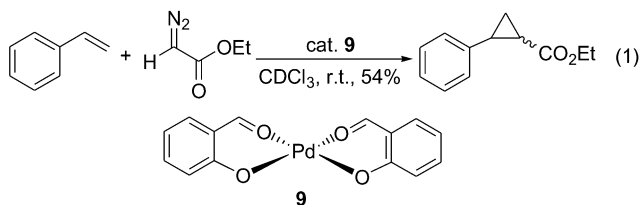
Scheme 3

令人意外的是, Ibarzo 等<sup>[10,11]</sup>在醋酸钯催化重氮甲烷对环己烯酮衍生物的环丙烷化反应中发现重氮甲烷选择性地对羰基进行甲基化反应。可能的反应机理是钯卡宾中间体的钯与环己烯酮双键和酰胺的羰基同时配位,使钯靠近  $\alpha,\beta$ -不饱和环己烯酮的  $\beta$ -碳,紧接着碳对羰基加成得环氧化物,再经重排环氧开环得醇 (Scheme 4)。

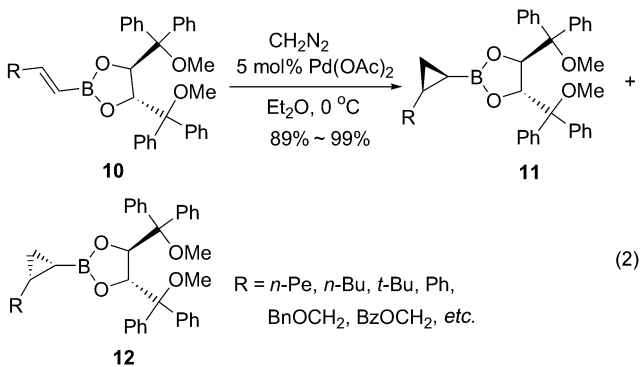


Scheme 4

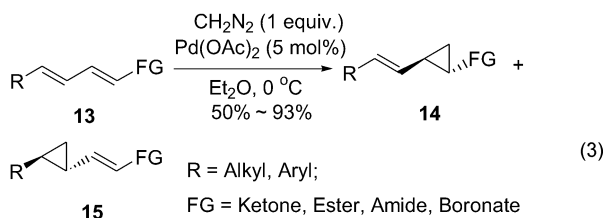
1999年, Abu-Omar等<sup>[12]</sup>报道Pd(II)配合物**9**催化苯乙烯与重氮乙酸乙酯的环丙烷化反应中, 仅得到中等产率的环丙烷化产物, 立体选择性较差(*trans* : *cis* = 1.6 : 1), 而且该催化剂对不饱和烯烃的普适性很差(Eq. 1).



1999年, Pietrusza等<sup>[13]</sup>报道了用醋酸钯催化重氮甲烷对烯基硼酸酯**10**的环丙烷化反应, 得到了很高的产率(89%~99%)及很好的非对映选择性(**11** : **12** = 70 : 30~95 : 5). 在Suzuki的偶联反应中, 这些非对映选择性的环丙烷化硼酸酯能以较高的产率转化为对映纯的环丙烷化产物(Eq. 2).

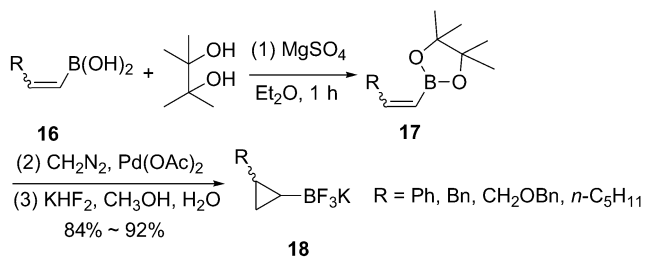


2002年, Markó等<sup>[14]</sup>利用醋酸钯催化重氮甲烷对共轭二烯化合物**13**的环丙烷化反应, 取得了很好的区域选择性(**14** : **15** = 2 : 1~18 : 1)和立体选择性. 研究表明随着共轭二烯化合物上取代基吸电子能力越强, 区域选择性越好, 特别是共轭二烯硼酸酯, 环丙烷化只发生在与硼原子相连的双键上, 而且这个反应完全实现了立体选择性控制, 只得到反式构型环丙烷化产物(Eq. 3).



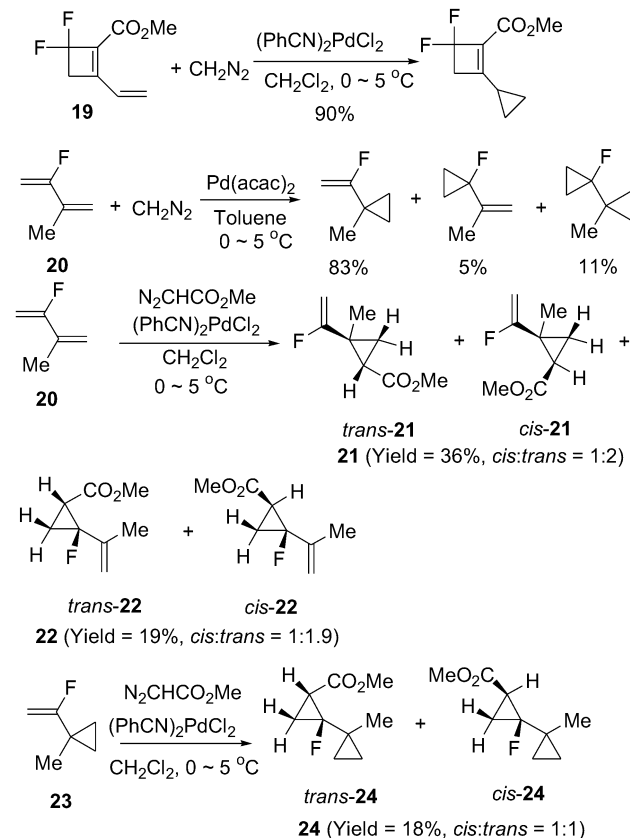
2004年, 邓敏智等<sup>[15]</sup>也报道了用醋酸钯催化重氮甲烷对烯基硼酸酯的环丙烷化反应产物. 紧接着用过量的氟化氢钾处理, 可以得到立体构型确定的衍生化的环丙基三氟化硼钾. 他们发现由起始原料(*Z*)和(*E*)-烯基硼酸**16**与吡啶醇缩合的产物烯基硼酸酯**17**环丙烷化后可

以分别得到 *cis* 构型和 *trans* 构型的环丙基三氟化硼钾**18** (Scheme 5).



Scheme 5

2004年, Tomilov等<sup>[16]</sup>将钯催化剂用于含氟不饱和化合物和重氮甲烷、重氮乙酸甲酯的环丙烷化反应. 重氮甲烷与化合物**19**和**20**的环丙烷化反应高区域选择性地取代基较少且与氟原子相隔较远的双键上, 而且得到了很高的产率. 这主要是由于双键或者双键邻位上氟原子对环丙烷化反应有一定的抑制效应, 以及钯催化剂对底物的空间位阻的敏感性, 仅对单取代的或有环张力的双键发生环丙烷化. 而重氮乙酸甲酯与化合物**20**的环丙烷化反应的区域选择性比较差, 产率也较低, 得到的是**21**和**22**的混合物. 重氮乙酸甲酯与化合物**23**的环丙烷化发生在氟化的双键上, 产率很低, 且非对映选择性差(Scheme 6).



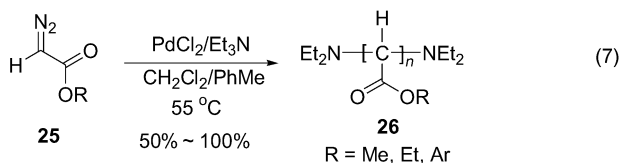
Scheme 6

2007年, Gomez等<sup>[17]</sup>将钯催化剂用于环己烯酮和重氮甲烷环丙烷化反应. 他们研究发现, 在重氮甲烷存在下, 醋酸钯快速地分解形成高活性的 Pd(0)纳米颗粒能有效地催化环己烯酮和重氮甲烷环丙烷化反应. 实验结果表明这种原位产生 Pd(0)纳米颗粒的催化活性取决于颗粒的大小及其稳定性, 颗粒越小, 活性越高, 而且比其它 Pd(0)配合物、预制的 Pd(0)纳米颗粒以及 Pd/C 粉活性高.

纵观近年来钯催化重氮化合物环丙烷化反应, 主要局限于重氮甲烷与烯烃分子间环丙烷化, 而且对底物烯烃的普适性较差; 另外能够催化重氮化合物环丙烷化反应的钯催化剂的种类很少. 因此, 需要开发新类型高效的手性钯催化剂以及研究手性配体的空间立体效应与底物烯烃的电子效应对不对称环丙烷化反应的影响, 并应使用稳定的  $\alpha$ -重氮羰基化合物为底物.

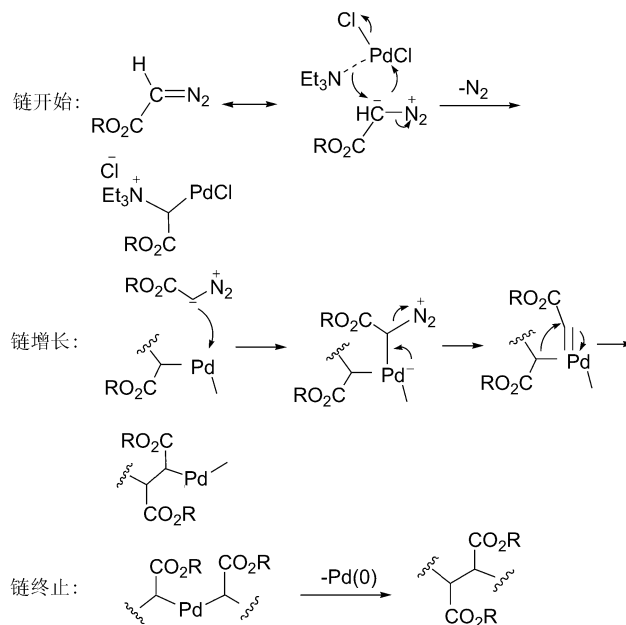
## 2 钯催化重氮化合物聚合反应

在过渡金属配合物的存在下, 重氮化合物分解形成的金属卡宾中间体, 不仅能够被富电性的底物 S 捕获, 也可以被另一分子的重氮化合物中带负电性的碳捕获形成二聚体. 因此, 过渡金属配合物催化重氮化合物的反应体系中存在底物与重氮化合物对金属卡宾中间体加成的竞争. 自 2003 年以来, Inoue 等<sup>[18]</sup>利用钯催化剂催化重氮羰基化合物的聚合反应制备聚亚甲基化合物. 他们最初的研究结果表明在三乙胺或吡啶存在下, 氯化钯能够催化重氮酯 **25** 的聚合得到较高产率及聚合度为 20 左右的聚烷氧羰基亚甲基化合物 **26**, 而且链的两端被氨基衍生化(Eq. 7).



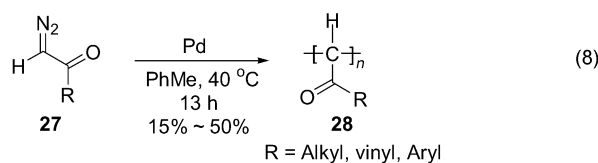
可能的反应机理如下: 链开始阶段, 与钯配位的三乙胺亲核进攻重氮酯化合物的  $\alpha$ -碳, 同时重氮酯不可逆地失去氮气及碳-钯键的形成; 链增长过程, 另一分子重氮化合物亲核进攻碳-钯配合物的钯, 接着不可逆地失去氮气, 生成钯卡宾中间体, 然后碳-钯配合物上基团发生迁移插入; 链终止阶段, 以钯为中心的聚合物链的还原消除, 同时再生零价钯, 得聚烷氧羰基亚甲基化合物(Scheme 7).

2005 年, 他们又利用钯催化剂催化重氮酮 **27** 聚合制备聚酰基亚甲基化合物 **28**<sup>[19]</sup> (Eq. 8). 研究发现没有三乙胺或吡啶存在下, 不同的钯催化剂[PdCl<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>-(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>]也能催化重氮酮聚合, 但是聚合物

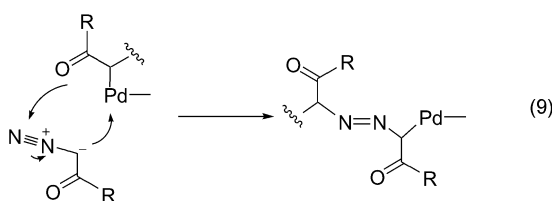


Scheme 7

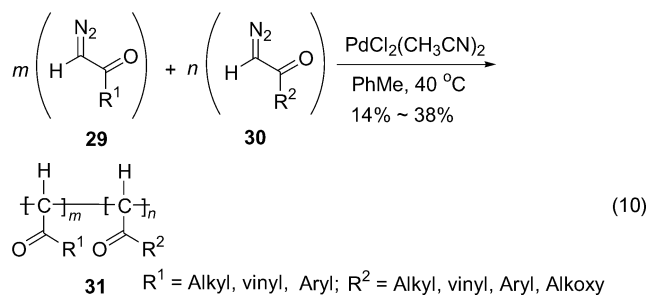
链端的取代基不同. 这可能是在链开始阶段体系中不同的弱亲核试剂(如水、乙腈等)对重氮酮的  $\alpha$ -碳亲核进攻.



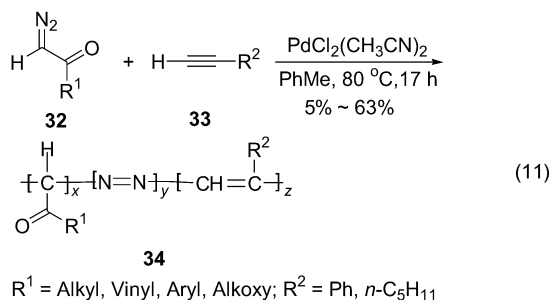
另外, 元素分析结果还表明所得聚合物中含有一定量的氮, 可能是在链的增长过程中, 碳-钯配合物链上配体迁移到另一分子重氮酮末端的氮原子上, 而不是  $\alpha$ -碳原子上, 导致主链上有偶氮基(Eq. 9).



此外, 还利用钯催化剂催化两种不同重氮化合物 (**29** 和 **30**) 之间的共聚反应, 得到了不同取代的聚亚甲基共聚物 **31**<sup>[19,20]</sup> (Eq. 10).



尽管在链增长过程中存在两种可能的反应机理, 但 C-Pd  $\sigma$  键总在链端, 如果体系中存在其它底物(如: 炔烃), 很可能发生碳-钯的插入, 形成共聚物. 因此, 2006 年, 他们开展了钯催化剂催化重氮羰基化合物 **32** 与炔烃 **33** 之间的共聚反应, 得到不同组成的共聚物 **34**<sup>[21]</sup> (Eq. 11).



虽然, 人们过去习惯性地认为过渡金属配合物催化重氮化合物反应中形成的二聚体或低聚物是有机合成中的副产物, 但 Inoue 等利用钯催化剂催化重氮羰基化合物的均聚和共聚反应为制备不同取代的聚亚甲基化合物提供一种非常有用的方法.

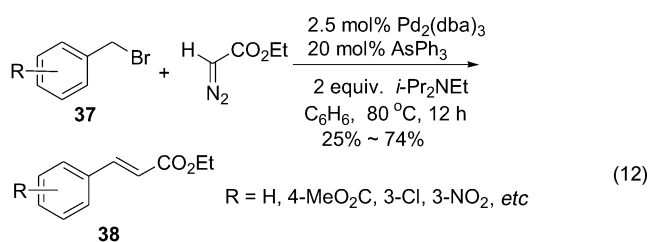
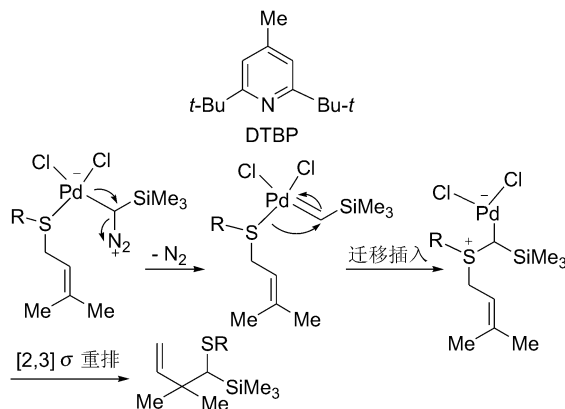
### 3 钯催化重氮化合物插入反应

2000 年, Hursthouse 等<sup>[22]</sup>报道的烷基钯-卡宾配合物晶体结构中碳-钯  $\sigma$  键与卡宾碳原子空的 p 轨道处于平行的位置. 这表明当卡宾不被供电子基团所稳定时, 烷基迁移插入反应很容易发生. 在 Inoue 等<sup>[18-21]</sup>利用钯催化重氮化合物聚合反应链增长过程中本质上就是重氮化合物对碳-钯  $\sigma$  键的插入.

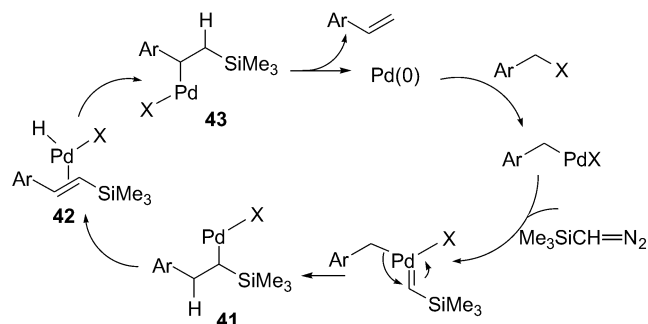
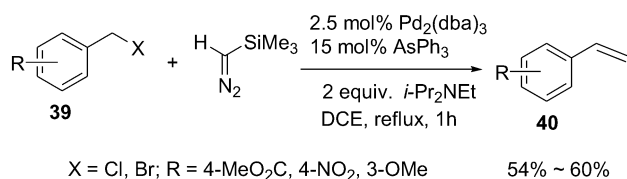
近几年来, Van Vranken 等<sup>[23-27]</sup>系统地研究了钯催化重氮化合物插入反应. 2001 年, 他们利用氯化钯催化烯丙基硫化物 **35** 与三甲基硅重氮甲烷的插入重排反应, 得到了较高产率的 **36**<sup>[23]</sup>. 可能的反应机理: 首先烯丙基硫化物与氯化钯配位形成硫-钯  $\sigma$  键配合物, 它作为亲电试剂进攻重氮化合物, 与重氮化合物中带负电性的碳作用, 接着不可逆地失去氮气, 生成钯卡宾中间体, 然后钯配合物上配体烯丙基硫迁移到卡宾碳原子上, 再发生 [2,3]  $\sigma$  键重排反应得到目标产物 (Scheme 8).

既然钯配合物上配体烯丙基硫可以迁移到卡宾碳原子上, 那么钯配合物上的配体是芳基、烯基、烯丙基、苄基等也应该能够发生迁移. 随后, 他们又利用钯催化苄卤化物 **37** 与重氮乙酸乙酯反应, 得到中等产率的  $\alpha,\beta$ -不饱和酯 **38**<sup>[24]</sup> (Eq. 12). 该反应产率低, 底物可用范围较小.

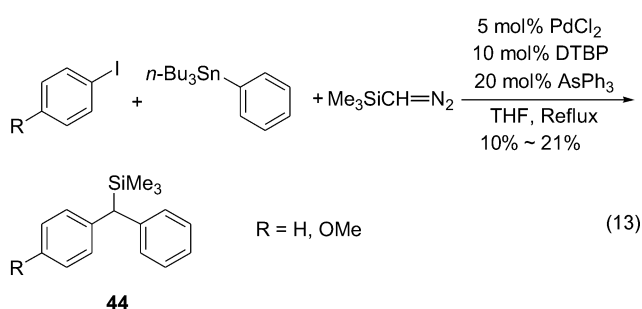
然而, 钯催化苄卤化物 **39** 与三甲基硅重氮甲烷插入反应得到的是中等收率苯乙烯 **40**, 而不是  $\beta$ -三甲基硅



苯乙烯衍生物, 反应机理如 Scheme 9 所示, 关键在于中间体 **41** 发生  $\beta$ -氢消除后形成配合物 **42**, 紧接着是 H-Pd-Br 对  $\beta$ -三甲基硅苯乙炔双键的反插入得配合物 **43**, 再发生  $\beta$ -杂原子消除, 最终形成苯乙烯.



他们还探索了三甲基硅重氮甲烷参与的 Stille 偶联反应, 但产物 **44** 产率很低, 主要是体系中存在二组分之间的竞争反应<sup>[23]</sup> (Eq. 13).

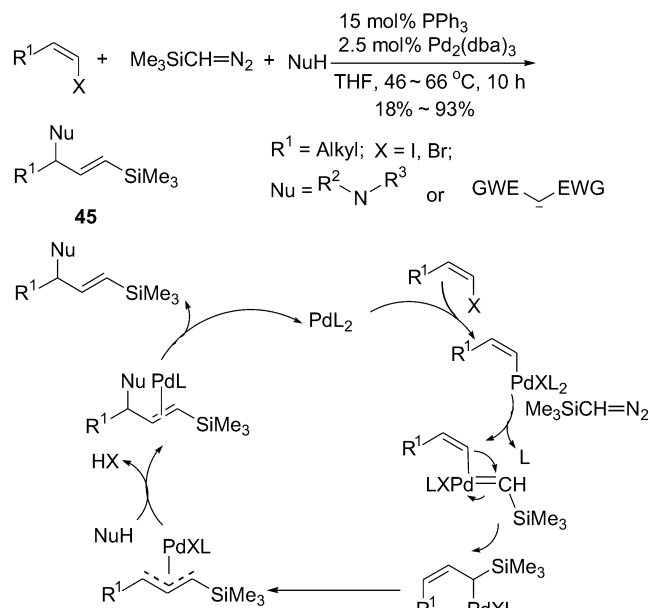


最近他们利用氮或碳亲核试剂捕获钯卡宾迁移插入反应的中间体  $\pi$ -烯丙基钯配合物, 得到收率较高的目标产物 **45**<sup>[25,26]</sup>. 在钯催化烯基卤化物与三甲基硅重氮甲烷形成钯卡宾配合物后, 烯基迁移, 产生的烯丙基钯配合物异构化为  $\pi$ -烯丙基钯配合物, 紧接着被氮或碳亲核试剂捕获, 再生催化剂, 完成催化循环(Scheme 10).

三甲基硅重氮甲烷对碳-钯  $\sigma$  键的插入反应能使底物分子增加一个碳原子. Van Vranken 等<sup>[27]</sup>研究了邻卤代芳烯底物分子 **46** 与三甲基硅重氮甲烷构建手性茚硅烷衍生物, 得到产率为 41% 的 1:1 异构体 **47**. 由于体系中还存在其它竞争反应, 得到一定量的副产物. 反应机理如 Scheme 11 所示.

此外, 还利用邻卤代芳烯 **48** 与三甲基硅重氮甲烷插入反应形成  $\pi$ -烯丙基钯配合物, 紧接着被氮亲核试剂捕获得 **49**, 反应机理如 Scheme 12 所示. 2004 年, Sole 等<sup>[28]</sup>利用钯杂的四元环 **50** 与三甲基硅重氮甲烷及重氮乙酸乙酯的插入反应, 主要形成增加一个手性碳的钯杂五元环 **51** 和 **52**, 但 **50** 与三甲基硅重氮甲烷反应中伴随烯炔 **53** 的产生(Scheme 13).

众所周知, 在碱存在下, *N*-对甲基苯磺酰脲可以原

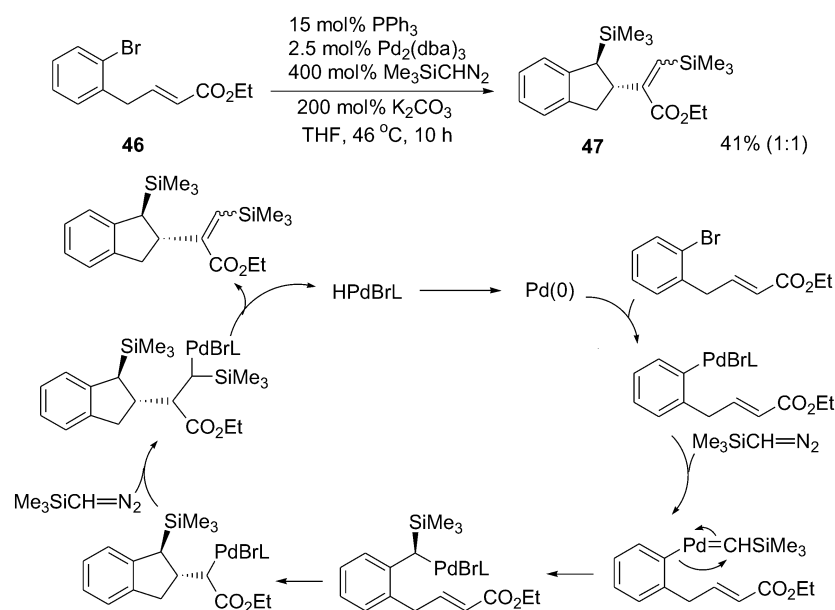


Scheme 10

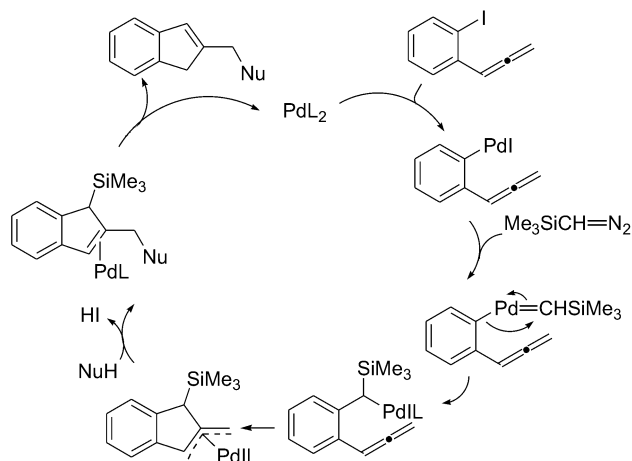
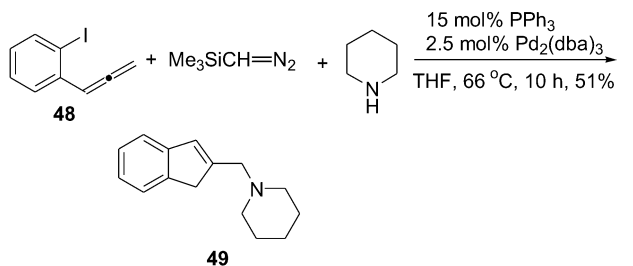
位生成重氮化合物. 2007 年, Barluenga 等<sup>[29]</sup>利用钯催化 *N*-对甲基苯磺酰脲 **54** 原位产生的重氮化合物与芳卤代烯的插入反应, 得到较高产率的烯炔 **55**, 反应机理如 Scheme 14 所示.

2008 年, 我们课题组利用钯催化重氮羰基化合物 **56** 与芳基硼酸的插入反应, 得到高产率的  $\alpha$ -芳基- $\alpha,\beta$ -不饱和羰基化合物 **57**<sup>[30]</sup>. 可能的反应机理: 首先零价钯被对苯醌氧化为二价钯 **58**, 二价钯与芳基硼酸发生转金属反应得 **59**, 再与重氮羰基化合物反应生成钯卡宾 **60**, 紧接着发生芳基的迁移插入反应得 **61**, 然后发生  $\beta$ -氢消除, 再生催化剂, 完成催化循环(Scheme 15).

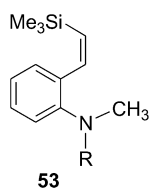
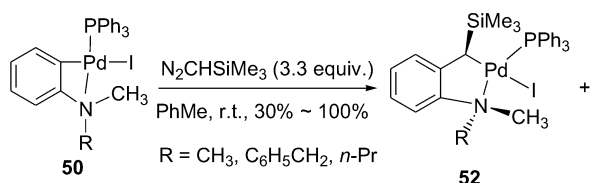
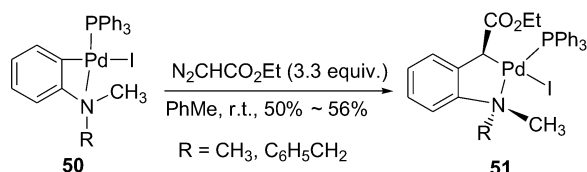
我们课题组还利用钯催化烯丙基卤化物、烯丙基醋



Scheme 11

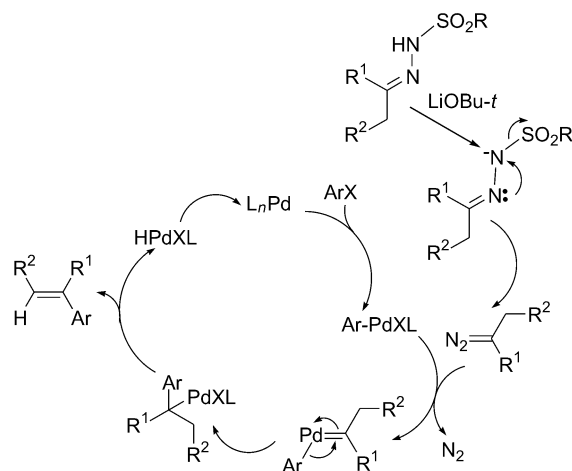
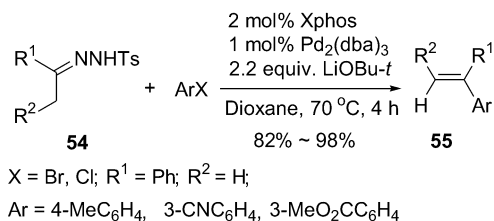


Scheme 12

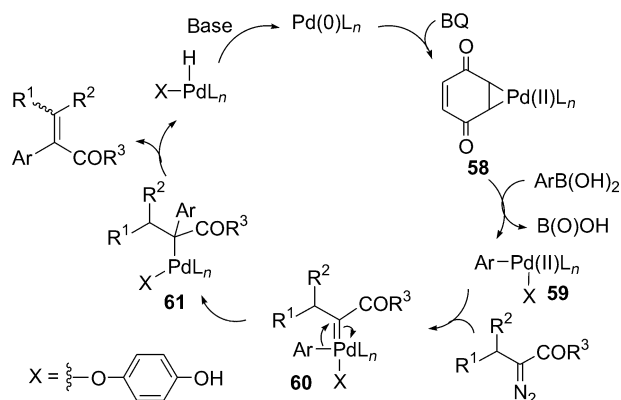
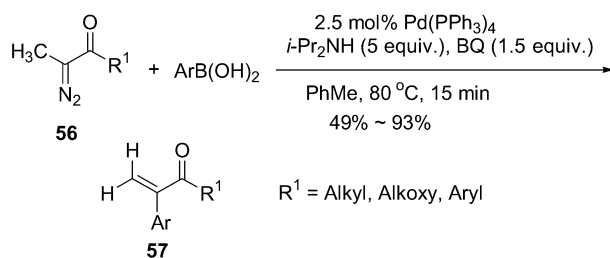


Scheme 13

酸酯和烯丙基碳酸酯 **62** 与重氮羰基化合物 **63** 的插入反应, 得到中等产率的 1,3-二烯羰基化合物 **64**<sup>[31]</sup>. 该反应有两种可能的反应机理. 首先零价钯与烯丙基化合物发生氧化加成生成  $\pi$ -烯丙基钯 **65**, 再与重氮羰基化合物作用生成  $\pi$ -烯丙基钯卡宾 **66**, **66** 可以转化为  $\pi$ -烯丙基钯卡宾 **67**, 紧接着发生烯丙基的迁移插入反应得 **68**, 然后发生  $\beta$ -氢消除得 1,3-二烯羰基化合物, 同时再生催化剂, 完成催化循环(Scheme 16, path a). 另一种可能的机理:



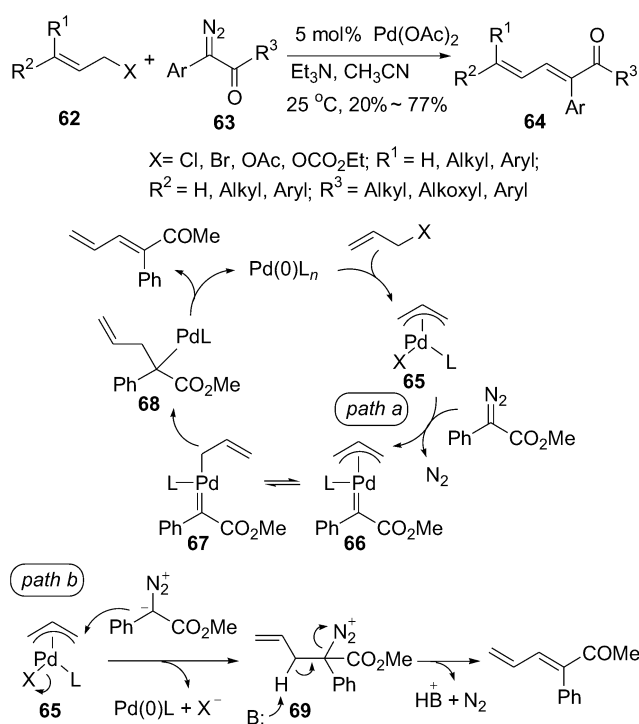
Scheme 14



Scheme 15

重氮化合物中带负电性的  $\alpha$ -碳直接亲核进攻  $\pi$ -烯丙基钯 **65** 的配体烯丙基得中间体 **69**, 同时再生零价钯催化剂, 随后在碱的作用下, 去质子及不可逆地失去氮气, 得到 1,3-二烯羰基化合物(Scheme 16, path b).

在过渡金属钯配合物的存在下, 重氮化合物很容易分解形成金属卡宾中间体, 而且钯配合物上的配体芳基、烯基、烯丙基、苄基、烯丙基硫等很容易迁移到卡



Scheme 16

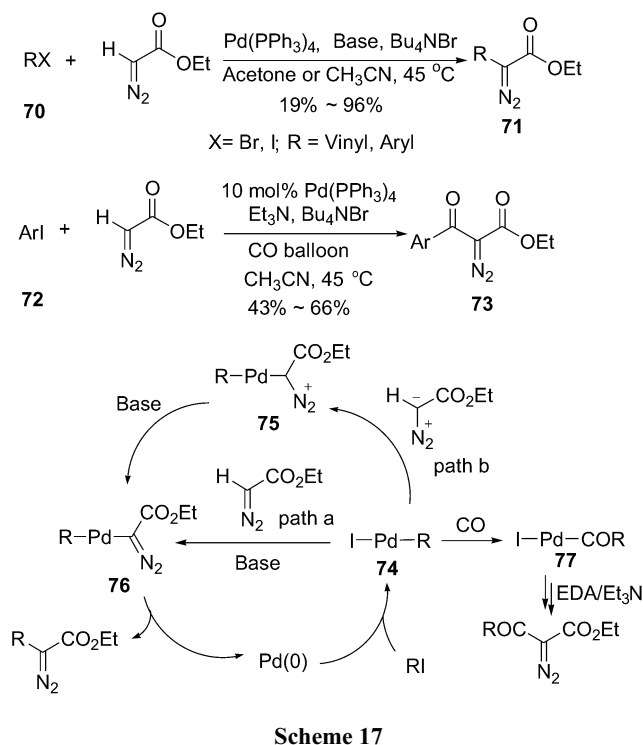
宾碳原子上, 实现钯卡宾迁移插入反应. 因此, 钯催化重氮化合物插入反应为碳-碳以及碳-杂原子形成提供了一种新的方法学.

#### 4 钯催化重氮化合物交叉偶联反应

前面我们已经介绍过重氮化合物在过渡金属配合物存在下很容易分解产生金属卡宾. 然而, 在我们的工作中<sup>[32]</sup>, 发现以  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  作为催化剂, 在合适的条件下, 重氮分解能被抑制. 重氮乙酸乙酯能在碱的协助下作为亲核试剂参与钯催化的与烯基和芳基碘化物 **70** 的交叉偶联反应, 从而得到烯基和芳基取代的重氮酯 **71**. 如果在 CO 气体的存在下, 插羰反应优先于重氮化合物的亲核进攻, 从而可以得到  $\beta$ -羰基重氮化合物 **73**. 可能的反应机理如 Scheme 17 所示. 这样的交叉偶联反应为重氮化合物的合成提供了一种新的方法.

#### 5 结论与展望

综上所述, 近年来人们利用钯催化剂探索了重氮化合物的一些新反应. 这些新反应为有机合成提供了新的方法学. 同时也为钯催化领域展示了新的可能性. 尽管目前钯分解重氮化合物这个反应机理和中间体还不是很清楚, 但是越来越多的实验表明钯卡宾中间体的存在.



Scheme 17

#### References

- Wang, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2001**, *21*, 980 (in Chinese). (王剑波, 有机化学, **2001**, *21*, 980.)
- Gao, J.; Bian, Q.; Guo, H.; Wang, M. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, *27*(4), 438 (in Chinese). (高金山, 边庆花, 郭洪超, 王敏, 有机化学, **2007**, *27*, 438.)
- Ye, T.; McKervey, M. A. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1091.
- Doyle, M. P. *Chem. Rev.* **1986**, *66*, 919.
- Yates, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5376.
- Dai, X.; Warren, T. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10085.
- Qu, Z.; Shi, W.; Wang, J. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8139.
- Doyle, M. P.; McKervey, M. A.; Ye, T. *Modern Catalytic methods for Organic Synthesis with Dizo Compounds*, Wiley-Interscience, New York, **1998**.
- Denmark, S. E.; Stavenger, R. A.; Faucher, A. M.; Edwards, J. P. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3375.
- Ortufio, R. M.; Ibarzo, J. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4059.
- Rodriguez-Garcia, C.; Ibarzo, J.; Alvarez-Larena, A.; Branchadell, V.; Branchadell, V.; Oliva, A.; Ortuno, R. M. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 1025.
- Miller, K. J.; Baag, J. H.; Abu-Omar, M. M. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4510.
- Luithle, J. E. A.; Pietruszka, J. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8287.
- Markó, I. E.; Giard, T.; Sumida, S.; Gies, A. E. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 2317.
- Fang, G.; Yan, Z.; Deng, M. *Org. Lett.* **2004**, *6*(3), 357.
- Guseva, E. V.; Volchkov, N. V.; Tomilov, Y. V.; Nefedov, O. M. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3136.



- 17 Illa, O.; Rodriguez-Garcia, C.; Acosta-Silva, C.; Favier, I.; Picurelli, D.; Oliva, A.; Gomez, M.; Branchadell, V.; Ortuno, R. M. *Organometallics* **2007**, *26*, 3306.
- 18 Ihara, E.; Haida, N.; Iio, M.; Inoue, K. *Macromolecules* **2003**, *36*, 36.
- 19 Ihara, E.; Fujioka, M.; Haida, N.; Itoh, T.; Inoue, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2101.
- 20 Ihara, E.; Kida, M.; Fujioka, M.; Haida, N.; Itoh, T.; Inoue, K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 1536.
- 21 Ihara, E.; Nakada, A.; Itoh, T.; Inoue, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6440.
- 22 Tulloch, A. A. D.; Danopoulos, A. A.; Tooze, R. P.; Cafferkey, S. M.; Kleinheinz, S.; Hursthouse, M. B. *Chem. Commun.* **2000**, *14*, 1247.
- 23 Greenman, K. L.; Van Vranken, D. L. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5219.
- 24 Greenman, K. L.; Carter, D. S.; Van Vranken, D. L. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6438.
- 25 Devine, S. K. J.; Van Vranken, D. L. *Org. Lett.* **2007**, *9*(10), 2047.
- 26 Devine, S. K. J.; Van Vranken, D. L. *Org. Lett.* **2008**, *10*(10), 1909.
- 27 Kudirka, R.; Van Vranken, D. L. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*(9), 3585.
- 28 Sole, D.; Vallverdu, L.; Solans, X.; Font-Bardia, M. Bonjoch, J. *Organometallics* **2004**, *23*, 1438.
- 29 Barluenga, J.; Moriel, P.; Valdes, C.; Aznar, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5587.
- 30 Peng, C.; Wang, Y.; Wang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1566.
- 31 Chen, S.; Wang, J. *Chem. Commun.* **2008**, 4198.
- 32 Peng, C.; Cheng, J.; Wang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8708.

(Y0808085 Cheng, F.)