

## 过渡金属杂小环的扩环反应研究进展

卓庆德 王铜道 周小茜 张弘\*

(厦门大学化学化工学院 厦门 361005)

**摘要** 过渡金属杂环化合物特别是过渡金属杂小环化合物(成环原子数小于 6)在金属有机化学和配位化学领域具有重要的地位, 它们在许多过渡金属催化反应包括烯烃复分解反应、炔烃聚合反应的中间体. 通常过渡金属杂小环化合物具有较大的环张力, 因此极易与不饱和化合物反应生成环张力较小的扩环产物. 针对过渡金属杂小环化学研究现状, 综述了几类典型的过渡金属杂三、四、五元环的扩环反应.

**关键词** 过渡金属; 杂环化合物; 扩环反应

## Progresses of Ring Expansion Reaction of Small Transitional Metallacyclic Compounds

Zhuo, Qingde Wang, Tongdao Zhou, Xiaoxi Zhang, Hong\*

(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Metallacycles, especially those small rings, play an important role in the field of organometallic and coordination chemistry. They are considered as reactive intermediates in metal promoted or catalyzed reactions including olefin metathesis reactions and alkyne polymerization reactions. Due to the high ring strain, small metallacycles can easily react with unsaturated compounds to produce ring expansion products with lower ring strain. To further understand the importance of small metallacycle intermediates in the catalytic reactions and synthesis methodology, the ring expansion reactions of several typical three-, four- and five-membered metallacycles is summarize.

**Keywords** transition metal; heterocyclic compounds; ring-expansion reaction

过渡金属杂环化合物, 特别是过渡金属杂小环, 在金属有机化学和配位化学领域具有重要的地位<sup>[1]</sup>, 是许多过渡金属催化反应, 包括烯烃复分解反应<sup>[2]</sup>、炔烃聚合反应<sup>[3]</sup>等重要有机合成反应的关键中间体.

由于过渡金属杂小环化合物的环张力大, 因而较难进行这类化合物的分离和表征. 通常可通过配体取代反应、开环反应和扩环反应 3 种方式缓解和释放该类化合物的环张力. 其中, 最常见的方式是与不饱和化合物发生扩环反应. 过渡金属杂单环化合物的扩环反应一般是不饱和化合物对金属-碳键的直接插入, 而过渡金属杂稠环化合物的扩环反应则常伴随有分子骨架的重排.

虽然过去已有多篇文章综述了过渡金属杂小环化合物的反应性<sup>[1]</sup>, 但是目前尚无针对其扩环反应的总结. 基于过渡金属杂小环化合物的扩环反应在过渡金属催

化反应及有机合成方法学研究中的重要性, 本文综述了几类典型的过渡金属杂三、四、五元环的扩环反应, 并对各类型过渡金属杂小环扩环反应的特点进行总结. 由于过渡金属杂三、四、五元环种类繁多, 本文仅选择了几类最常见且在催化及有机合成反应中具有重要应用的过渡金属杂三、四、五元环化合物进行总结(主要结构如 Chart 1 所示), 这些化合物中主环上只含 1 个过渡金属原子, 个别还含 1 个主族杂原子.

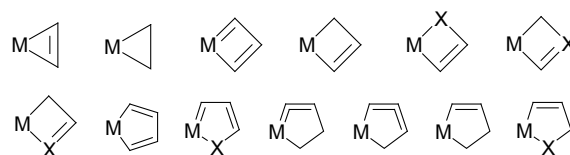


Chart 1

\* E-mail: zh@xmu.edu.cn

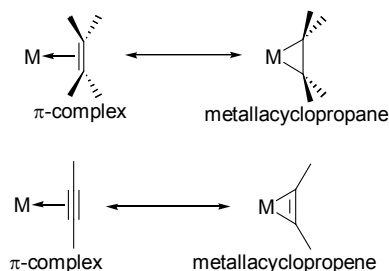
Received March 24, 2014; revised April 21, 2014; published online May 5, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21272193) and the Natural Science Foundation of Fujian Province (No. 2011J05031).

国家自然科学基金(No. 21272193)和福建省自然科学基金(No. 2011J05031)资助项目.

## 1 过渡金属杂三元环化合物的扩环反应

Dewar-Chatt-Duncanson 模型可以定性地解释烯烃和炔烃等不饱和配体与过渡金属的相互作用<sup>[4]</sup>。该模型的核心是两种不同的电子效应,包括配体成键轨道上的 $\pi$ -电子对金属未占轨道的给电子效应和金属已占轨道上的d-电子对配体反键轨道的反馈效应<sup>[5]</sup>。两种电子效应的相对强弱决定了金属与配体的成键方式。其中两种成键极限形式包括配体的给电子效应很强而金属的反馈效应很弱时形成“金属 $\pi$ -配合物”,以及配体的给电子效应很弱而金属的反馈效应很强时形成“金属杂三元环化合物”。烯烃和炔烃与过渡金属的成键形式通常介于这两种极限式之间,可用共振式来表示(Scheme 1)。共振结构中两种极限式的贡献可通过键长、键角以及反应性进行判断。通常“金属 $\pi$ -配合物”易与亲核试剂反应,而“金属杂三元环化合物”易与不饱和底物发生插入反应<sup>[6]</sup>。

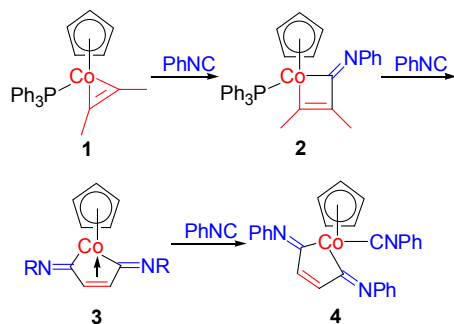


Scheme 1

以下简要介绍金属杂环丙烯和金属杂环丙烷的扩环反应。

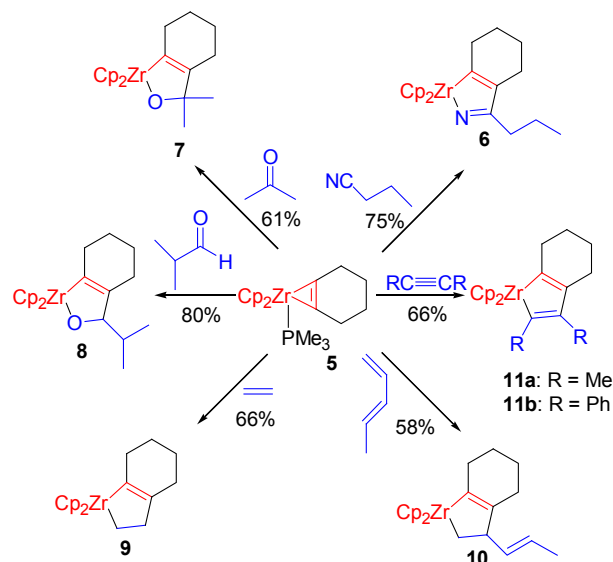
### 1.1 过渡金属杂环丙烯的扩环反应

1975年, Wakatsuki等<sup>[7]</sup>研究了钴杂环丙烯与异腈的反应。异腈的投料比不同可分别生成钴杂四元环或钴杂五元环化合物。如Scheme 2所示,钴杂环丙烯1与一分子苯基异腈反应生成钴杂环丁烯2,而与两分子苯基异腈反应生成烯基与金属中心配位的钴杂环戊烯3,与三分子苯基异腈反应则得到稳定的钴杂环戊烯4。



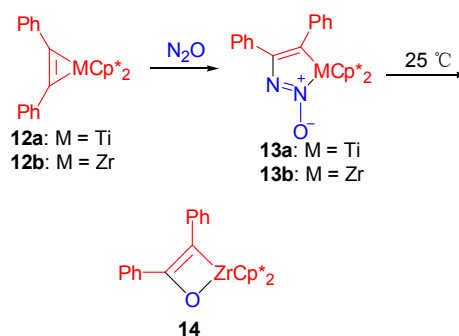
Scheme 2

1986年, Buchwald等<sup>[8]</sup>系统研究了锆杂环丙烯的反应性, 锆杂环丙烯5能与不饱和化合物腈、酮、醛、烯烃和炔烃等发生扩环反应, 分别生成锆杂五元环化合物6~11 (Scheme 3)。此外, 他们<sup>[9]</sup>还研究了锆的苯炔配合物的反应性, 其与不饱和化合物的反应与锆杂环丙烯相应反应结果类似。



Scheme 3

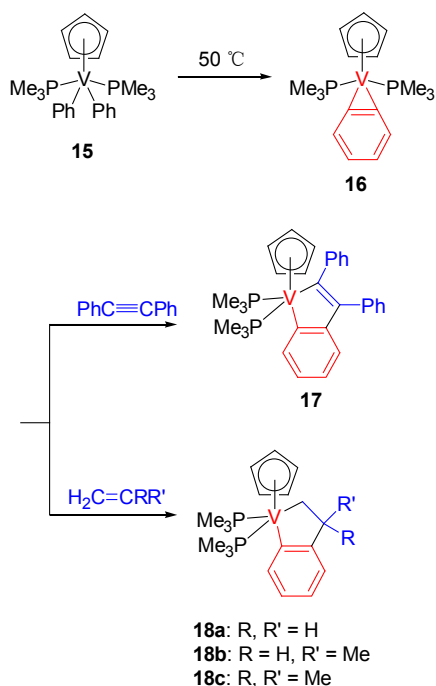
1989年, Hillhouse等<sup>[10]</sup>研究了第四族金属杂环丙烯12与一氧化二氮的反应, 反应生成一氧化二氮插入的扩环产物化合物13, 化合物13不稳定, 室温下易离开一分子 $N_2$ , 形成四元环化合物14 (Scheme 4)。



Scheme 4

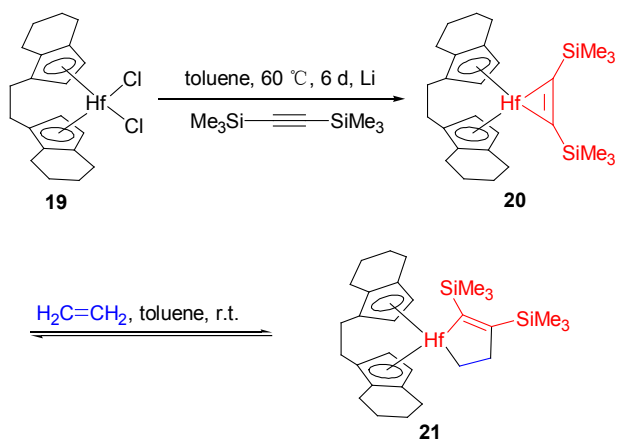
1996年, Teuben等<sup>[11]</sup>合成了第一例钒的苯炔配合物16, 研究表明该化合物应描述为“钒杂环丙烯”。16与炔烃、烯烃都能发生扩环反应生成苯并金属杂五元环化合物(Scheme 5), 这一反应性研究结果证明其结构应为金属杂环丙烯。

2009年, Rosenthal等<sup>[12]</sup>研究了第四族金属杂环丙烯催化乙烯聚合反应的机理。研究发现, 常温下钆杂环丁烯20在乙烯气氛的甲苯溶液中与乙烯反应生成扩环



Scheme 5

产物铪杂环戊烯化合物 **21**。化合物 **21** 不稳定，只能溶液条件下存在，并且脱离乙烯气氛后，**21** 又会重新生成 **20** (Scheme 6)。铪杂环丙烯在低温下也能发生类似的反应<sup>[13]</sup>。

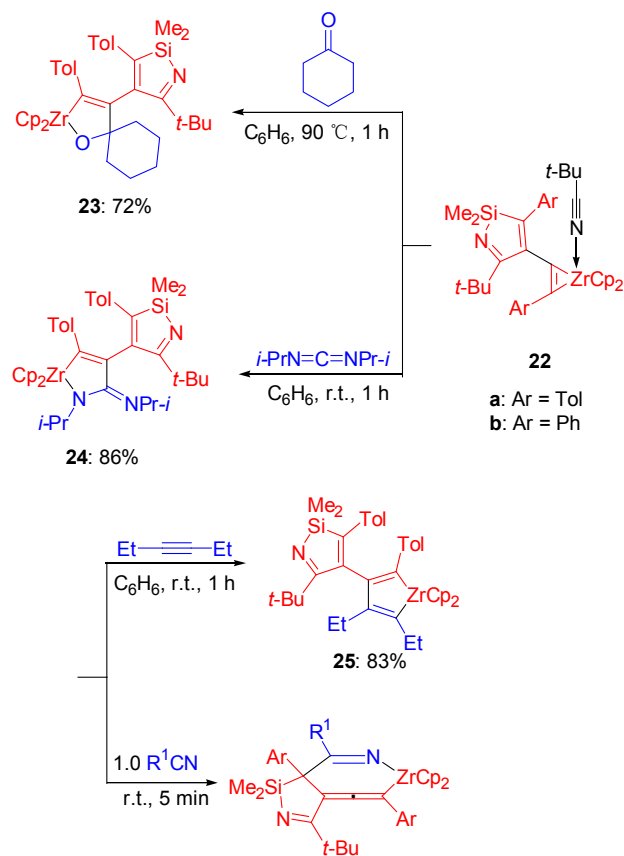


Scheme 6

2010年，Xi等<sup>[14]</sup>系统研究了铪杂环丙烯化合物 **22** 的反应性。化合物 **22** 能与不饱和化合物酮、碳二亚胺和炔发生扩环反应分别生成铪杂五元环化合物 **23**, **24** 和 **25**。另外，**22** 也能与小位阻腈反应，先发生骨架重排，最终得到七元环扩环产物 **26** (Scheme 7)。

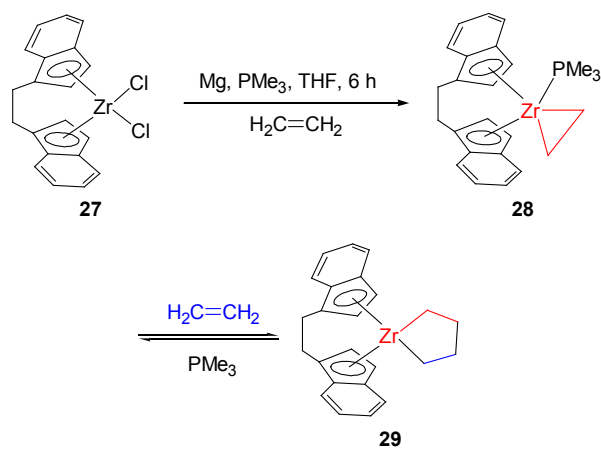
## 1.2 过渡金属杂环丙烷的扩环反应

1999年，Piers等<sup>[15]</sup>通过铪金属配合物 **27** 在还原条件下与  $\text{PMe}_3$  及乙烯反应合成了铪杂环丙烷 **28**，并研究了其反应性。化合物 **28** 与过量的乙烯能发生扩环反应



Scheme 7

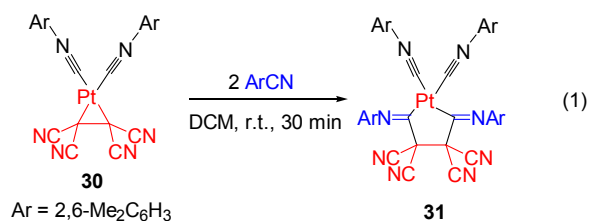
生成铪杂环戊烷 **29**，在过量  $\text{PMe}_3$  存在的条件下，**29** 又能重新生成 **28** (Scheme 8)。



Scheme 8

2007年，Nagashima等<sup>[6]</sup>报道了铂杂环丙烷 **30** 与小位阻腈的插入反应。铂杂环丙烷 **30** 具有明显的金属杂环丙

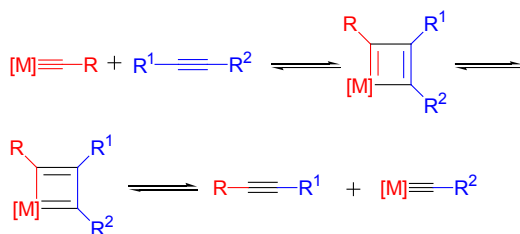
烷性质, 可以与两分子异腈反应生成铂杂环戊烷化合物 **31** (Eq. 1). 这是金属杂环丙烷通过异腈插入扩环形成金属杂环戊烷的首例报道.



## 2 过渡金属杂四元环化合物的扩环反应

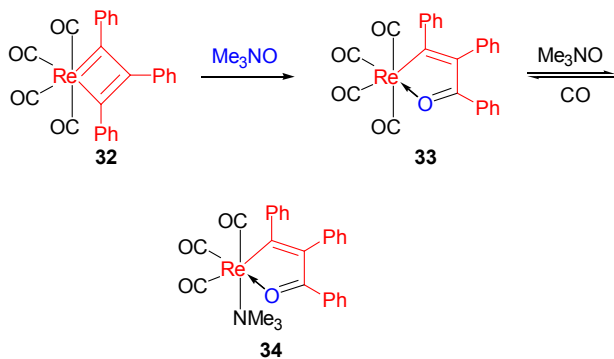
### 2.1 过渡金属杂环丁二烯的扩环反应

作为炔烃复分解反应的中间体, 金属杂环丁二烯 (Scheme 9) 一直受到广泛关注, 对其扩环反应的深入研究有利于探索炔烃复分解反应过程中催化剂的毒化机理<sup>[16]</sup>.



Scheme 9

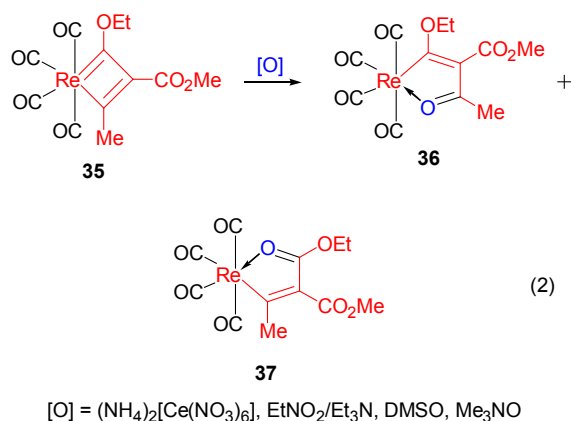
1991年, Berke等<sup>[17]</sup>通过铼羰基配合物 $(\text{CO})_5\text{Re}(\eta^1\text{-C}_3\text{Ph}_3)$ 环丙烯基配体的开环插入反应合成了具有电子离域结构的铼杂环丁二烯化合物 **32**, 并研究了其反应性. 化合物 **32** 在氧化剂  $\text{Me}_3\text{NO}$  作用下发生氧原子对金属—碳键的插入反应生成扩环产物铼杂呋喃化合物 **33**. 化合物 **33** 继续与  $\text{Me}_3\text{NO}$  作用脱去一分子  $\text{CO}$  生成  $\text{Me}_3\text{N}$  取代产物 **34**, **34** 在  $\text{CO}$  气氛下甲苯中回流又能转化成化合物 **33** (Scheme 10).



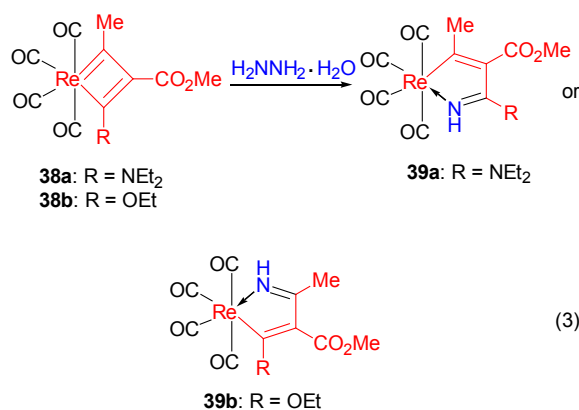
Scheme 10

1993年, Wojcicki等<sup>[18]</sup>详细研究了具有 Fischer 卡宾

性质的铼杂环丁二烯 **35** 的反应性, 与铼杂环丁二烯化合物 **32** 类似, 铼杂环丁二烯 **35** 与氧化剂反应也得到氧插入的扩环产物 **36** 和 **37** (Eq. 2). **36** 和 **37** 的比例与氧化剂有关: 当氧化剂是  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ ,  $\text{EtNO}_2/\text{Et}_3\text{N}$  或  $\text{DMSO}$  时, 主要生成甲基取代碳—铼键插入产物 **36**; 当氧化剂是  $\text{Me}_3\text{NO}$  时, 主要生成烷氧基取代碳—铼键插入产物 **37**.



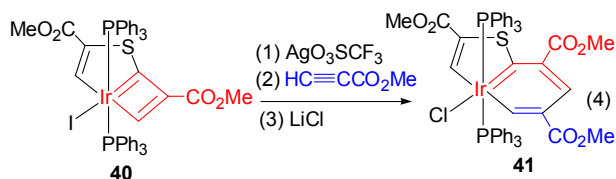
水合肼与铼杂环丁二烯也能发生铼—碳键插入反应生成扩环产物铼杂吡咯化合物. 如 Eq. 3 所示, 当 Fischer 卡宾性质较弱的铼杂环丁二烯 **38a** 与水合肼反应时, 主要生成胺基取代碳—铼键插入产物 **39a**; 而当 Fischer 卡宾性质较强的铼杂环丁二烯 **38b** 与水合肼反应时, 主要生成甲基取代碳—铼键插入产物 **39b**. 这一反应提供了一条通过铼杂四元环合成铼杂五元环的新途径.



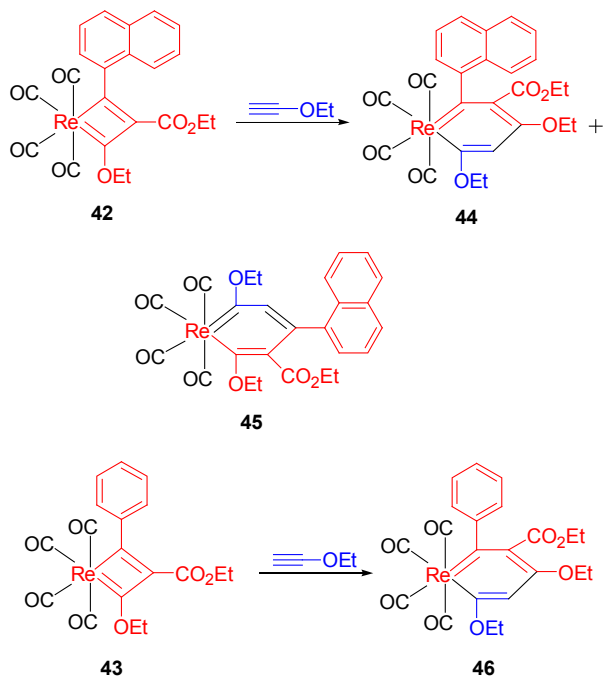
通常, 金属杂环丁二烯与炔烃反应形成环戊二烯基金属配合物, 推测这一反应经历了金属苯中间体<sup>[19]</sup>, 金属苯的形成也被认为是金属催化炔烃复分解反应中催化剂失活的重要途径. 但是金属杂环丁二烯与炔烃反应生成稳定金属苯的报道相对较少<sup>[20]</sup>.

2007年, Wright等<sup>[21]</sup>报道了金属杂环丁二烯 **40** 在  $\text{AgO}_3\text{SCF}_3$  作用下与丙炔酸甲酯的扩环反应 (Eq. 4), 首

次实现了由金属杂环丁二烯到金属苯的转变。



2010年, Jia等<sup>[22]</sup>利用烷氧基对金属杂六元环的稳定化作用, 实现了铼杂环丁二烯 **42** 和 **43** 与乙氧基乙炔的扩环反应(Scheme 11), 成功分离和表征了首例前过渡系金属苯——铼杂苯。



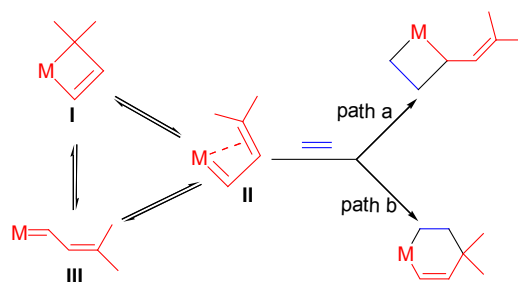
Scheme 11

## 2.2 过渡金属杂环丁烯的扩环反应

### 2.2.1 过渡金属杂环丁烯的扩环反应

金属杂环丁烯是炔烃聚合<sup>[3,23]</sup>、烯炔复分解反应<sup>[24]</sup>和环丙烯化<sup>[25]</sup>等许多重要金属催化反应的中间体。如 Scheme 12 所示, 金属杂环丁烯与两种烯基金属卡宾结构互为共振结构<sup>[26]</sup>, 因此金属杂环丁烯与不饱和化合物的反应可视为金属杂环丁烯先开环形成烯基金属卡宾化合物, 然后烯基金属卡宾化合物再与不饱和化合物反应, 如金属杂环丁烯与烯炔的反应。

金属杂环丁烯化合物由于具有很大的环张力, 因此极易与不饱和化合物发生扩环反应, 如与腈、羰基化合物、烯炔、炔烃等发生[4+2]加成反应生成六元环化合物; 与亚硝基化合物、异腈、CO 等发生[4+1]加成反应

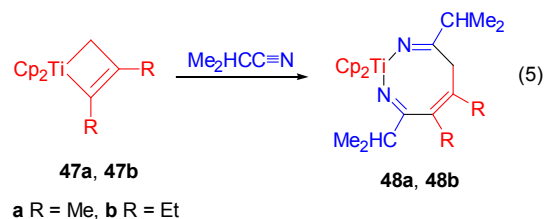


Scheme 12

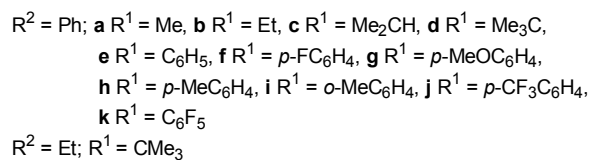
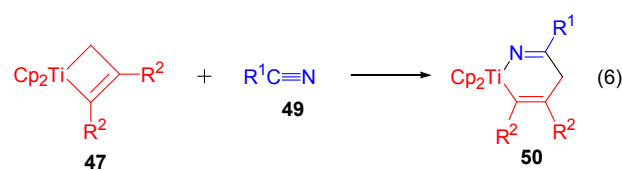
生成金属杂五元环化合物。

1990年, Doxsee等<sup>[27]</sup>研究了钛杂环丁烯 **47** 与腈的反应, 根据环上取代基及腈的位阻大小, 可生成单分子或双分子腈插入产物。单分子腈插入反应发生在 Ti-烷基键中, 双分子腈插入反应则分别发生在 Ti-烷基键及 Ti-烯基键中。

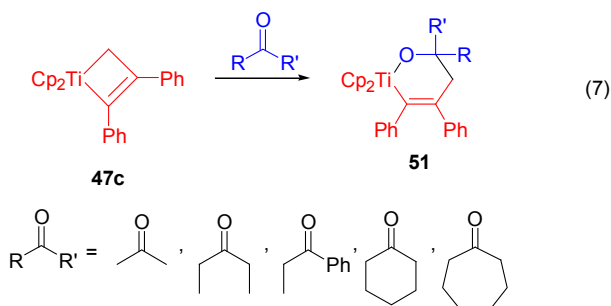
当钛杂环丁烯环上的取代基和腈的位阻都较小时, 发生双分子腈插入反应, 如钛杂环丁烯 **47a**, **47b** 与异丁腈反应生成双分子插入产物 **48a**, **48b** (Eq. 5)。



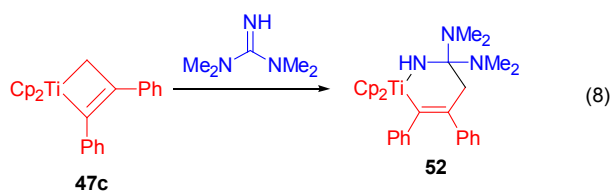
当钛杂环丁烯取代基或腈的位阻很大时, 只生成单分子插入产物。如钛杂环丁烯 **47** 与腈 **49** 反应生成单分子插入产物 **50** (Eq. 6)。当钛杂环丁烯取代基和腈的位阻较小时, 生成单分子和双分子腈插入产物的混合物。



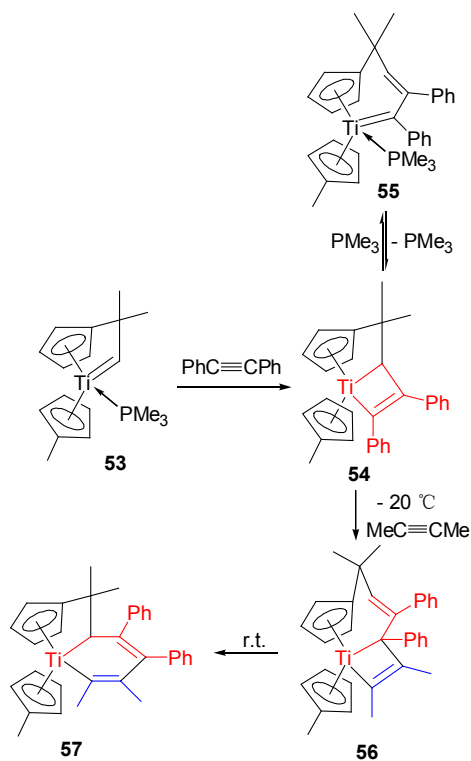
1991年, Doxsee等<sup>[28,27b]</sup>又研究了钛杂环丁烯与醛、酮的反应。与腈的反应类似, 钛杂环丁烯与醛、酮也发生[4+2]环化反应生成钛杂六元环化合物, 且醛、酮及钛杂环丁烯上取代基的位阻决定了生成的扩环产物为 Ti-烷基或 Ti-烯基插入产物。如 Eq. 7 所示, 钛杂环丁烯 **47c** 与酮反应单一地生成 Ti-烷基插入产物。



此外, **47c** 也能与脒发生扩环反应得到钛杂六元环产物 **52**<sup>[29]</sup> (Eq. 8).

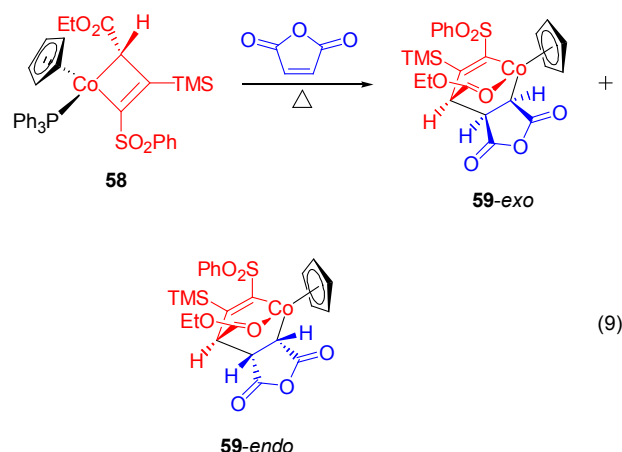


2003年, Hesse<sup>[30]</sup>在研究环内钛卡宾的合成及其反应性时, 发现环内钛卡宾 **53** 能与一分子二苯乙炔发生[2+2]环加成反应生成钛杂环丁烯 **54**, **54**与**55**在反应体系中以3:1比例共存. 化合物**54**与三甲基膦作用时可转化成**55**, 化合物**55**也可通过解离三甲基膦转化为**54**. 在-20 °C条件下, 钛杂环丁烯**54**与一分子2-丁炔反应生成新的钛杂环丁烯**56**. **56**在常温下可异构生成扩环产物钛杂环己二烯**57** (Scheme 13).



Scheme 13

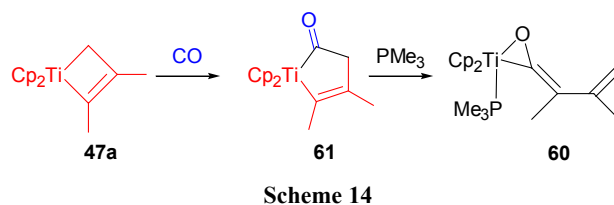
烯炔与金属杂环戊二烯及金属杂环丁烷的反应在合成方法学上已取得了重要的进展<sup>[31]</sup>, 而烯炔与金属杂环丁烯反应的研究相对较少. 2008年, O'Connor等<sup>[32]</sup>报道了第一例金属杂环丁烯与烯炔的[4+2]环加成反应. 如Eq. 9所示, 钴杂环丁烯**58**与过量马来酸酐在甲苯中加热生成 *endo*和*exo*两种立体构型的扩环产物.



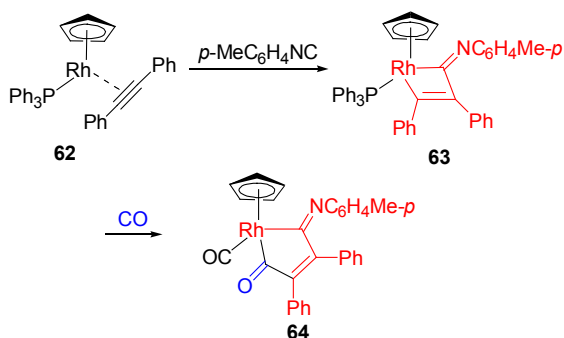
该反应的机理是金属杂环丁烯首先转化成烯基卡宾, 然后再进一步与马来酸酐发生[4+2]环加成反应, 最后生成扩环产物.

金属杂环丁烯除了与不饱和化合物如腈、羰基化合物、烯炔和炔炔发生[4+2]环化反应外, 还可与亚硝基化合物、异腈和CO等发生[4+1]扩环反应.

1986年, Grubbs等<sup>[33]</sup>详细研究了CO与钛杂环丁烯**47a**的反应, 外加1 equiv.三甲基膦情况下, 钛杂环丁烯**47a**与CO反应得到**60**. 为了明晰**60**的形成机理, 他们进行了同位素标记和低温实验, 发现, 在-30 °C条件下, CO区域选择性地插入到阻相对较小的Ti-烷基键上生成钛杂环戊烯酮**61**. 但是化合物**61**不稳定, 很快重排成**60** (Scheme 14).

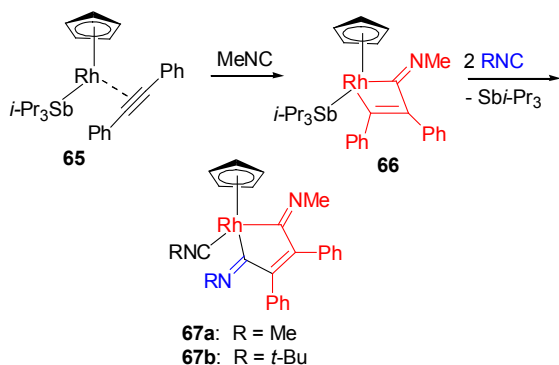


1986年, Yamazaki等<sup>[34]</sup>利用铑配合物**62**与对甲苯基异腈反应合成了 $\alpha$ -亚氨基取代的铑杂环丁烯化合物**63**. 虽然**63**与不饱和化合物如炔炔, CS<sub>2</sub>, MeSCN等都能发生插入反应, 但是仅与CO反应可得到稳定的扩环产物**64** (Scheme 15), 其它反应生成的产物都不稳定, 容易进一步发生还原消除.



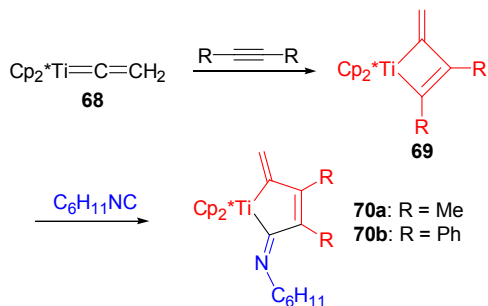
Scheme 15

1996年, Werner等<sup>[35]</sup>研究了铑配合物**65**与烷基异腈的插入反应, 首先**65**与甲腈发生单分子插入反应生成铑杂环丁烯化合物**66**, 随后**66**还能进一步与过量的异腈反应, 生成双分子异腈插入的扩环产物铑杂环戊二烯化合物**67** (Scheme 16). 反应过程是甲腈取代铑中心的三异丙基锑配体, 配位的甲腈进一步插入到金属杂环丁烯的Rh-烯基键形成配位不饱和的铑杂环戊二烯化合物, 第二分子异腈再配位到金属中心形成最终产物.



Scheme 16

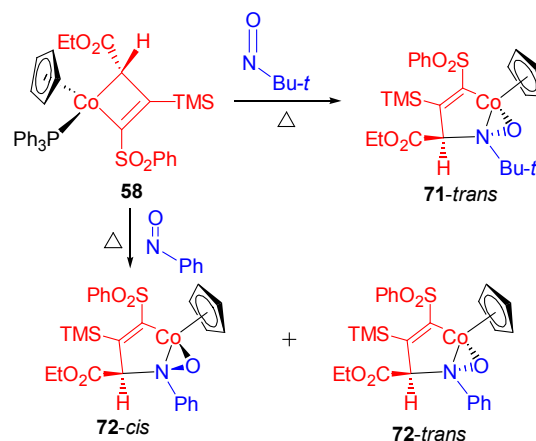
1996年, Ganter等<sup>[36]</sup>通过钛亚乙烯化合物与炔烃反应合成了 $\alpha$ -亚甲基取代的钛杂环丁烯化合物**69**. 虽然**69**与腈、酮及大部分的炔烃都不反应, 但能与环己基异腈发生反应, 生成单分子异腈插入的产物**70** (Scheme 17).



Scheme 17

2009年, O'Connor等<sup>[37]</sup>报道了钴杂环丁烯化合物

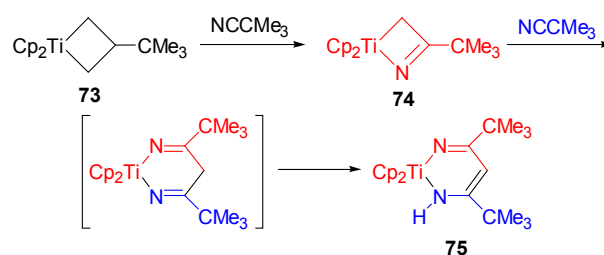
**58**与亚硝基化合物的反应, 反应生成扩环的 $\eta^2(N,O)$ - $N,N$ -二烷基羟氨配合物, 这一反应不仅具有区域选择性, 还具有立体选择性. 亚硝基化合物的位阻对反应的立体选择性影响很大, 当大位阻的2-甲基-2-亚硝基丙烷与化合物**58**反应时, 生成单一 $trans$ 产物; 而位阻较小的亚硝基苯与化合物**58**反应时, 生成 $cis$ 产物与 $trans$ 产物比例为8:1 (Scheme 18).



Scheme 18

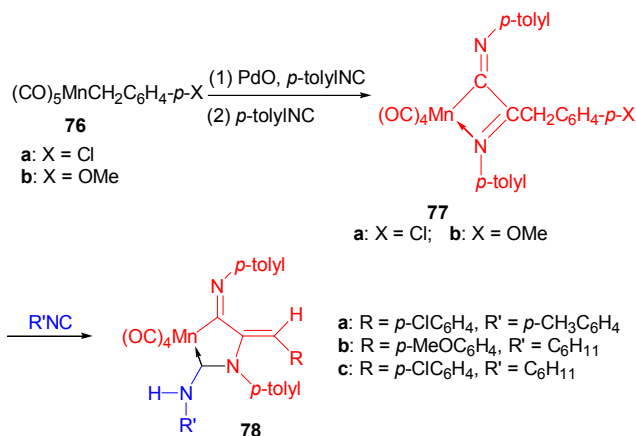
此外, 环内含一个杂原子的金属杂环丁烯类化合物的扩环反应也受到了人们广泛的关注.

在进行了金属杂环丁烯化学的研究基础上, 1989年, Doxsee等<sup>[38]</sup>又把研究领域拓展到了含杂原子的金属杂环丁烯化合物.  $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$ 前体**73**与1当量的新戊腈发生[2+2]环加成反应合成了含氮原子的钛杂环丁烯**74**, **74**能进一步与新戊腈反应, 通过[4+2]环加成反应生成含两个氮原子的钛杂六元环化合物**75** (Scheme 19).



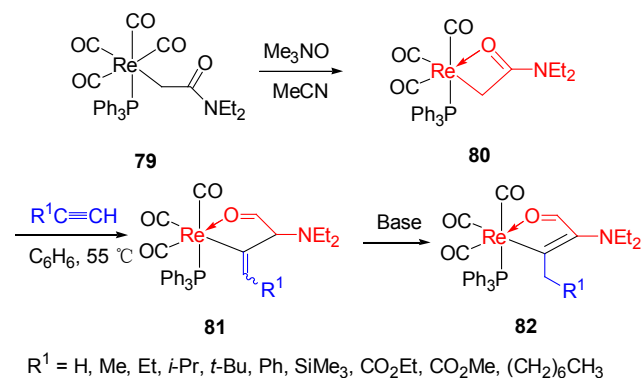
Scheme 19

1989年, Alexander等<sup>[39]</sup>研究了异腈对羰基锰化合物的插入反应. 羰基锰化合物**76**与两分子对甲基异腈反应生成1-锰-2-氮杂环丁烯化合物**77**, 化合物**77**可再与一分子异腈反应生成Mn-N键插入的扩环产物**78**, **78**为环内卡宾化合物 (Scheme 20). 化合物**78**的形成机理可能是: 首先异腈取代**77**中配位的亚胺基得到中间体, 然后亚胺孤对电子对亲核进攻异腈上的碳原子, 最后, 苯基上的氢转移到异腈的N上形成化合物**78**.



Scheme 20

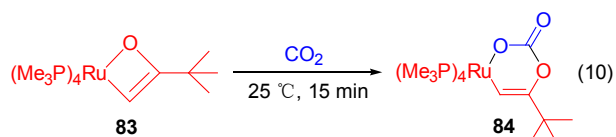
1990年, Heathcock等<sup>[40]</sup>研究了炔烃与铼配合物的反应. 在 Me<sub>3</sub>NO 作用下, 铼配合物 **79** 很快转化成环状化合物 **80**, **80** 可在温和条件下与末端炔烃迅速反应生成含环外双键的扩环产物 **81**, **81** 不稳定, 在 Lewis 碱的作用下转化成铼杂咪唑化合物 **82** (Scheme 21).



Scheme 21

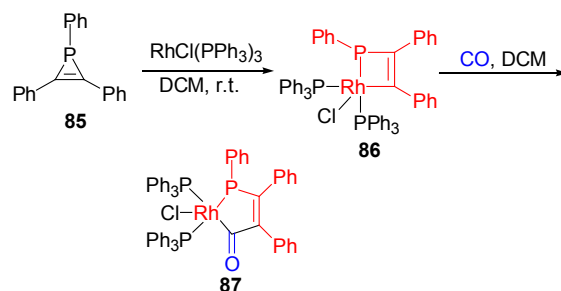
一般情况下, 含吸电子取代基的炔烃比较容易插入到 M—C 键之中, 而含给电子基的炔烃不易发生这一反应. 上述反应能够顺利进行是因为反应并非炔烃直接插入到 M—C 键, 而是通过氧化插入反应进行的.

1991年, Andersen等<sup>[41]</sup>研究了钌杂四元环的反应性, 向钌杂氧杂环丁烯 **83** 的苯溶液中加入 1 当量的 CO<sub>2</sub> 迅速发生 [4+2] 环加成反应, CO<sub>2</sub> 插入到 M—O 键中生成钌杂六元环产物 **84**, 分离产率为 42% (Eq. 10).



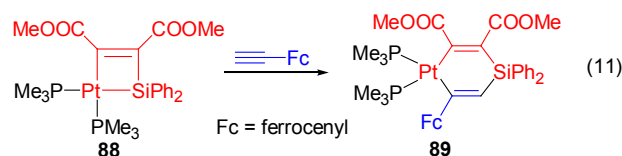
1992年, Riley等<sup>[42]</sup>通过 RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 对膦衍生物 **85** 的插入反应合成了铑杂磷杂环丁烯化合物 **86**. 在 CO 气氛中 **86** 可转化为 CO 插入产物 **87**, 其产率为 80%

(Scheme 22).

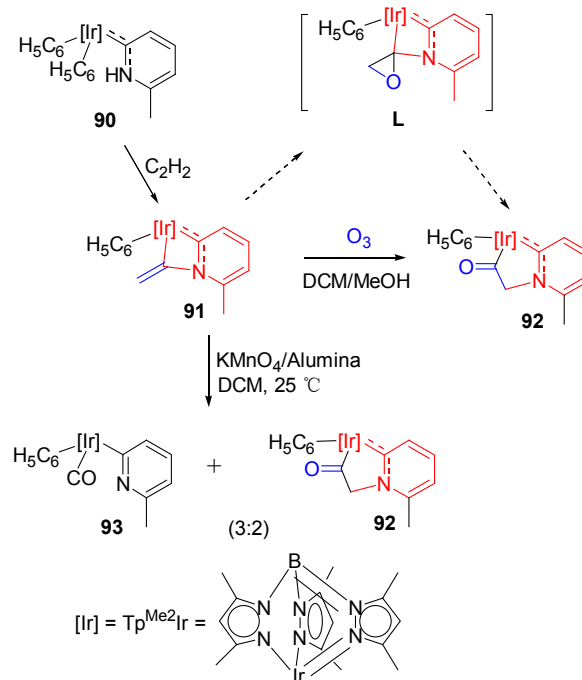


Scheme 22

2003年, Osakada等<sup>[43]</sup>研究了铂杂四元环化合物与乙炔基二茂铁的反应. 在 60 °C 甲苯溶液中, 铂杂硅杂环丁烯与乙炔基二茂铁反应生成六元金属杂环化合物 **89** (Eq. 11).



2013年, Carmona等<sup>[44]</sup>在研究具有受阻 Lewis 酸碱对性质的铱配合物 **90** 的反应性时, 通过 **90** 与乙炔反应合成了含环外双键的铱杂四元环化合物 **91**. **91** 臭氧解得扩环产物 **92**, 推测 **92** 的形成可能经历了含环氧乙烷结构的中间体 **L** (Scheme 23). 此外, **91** 在高锰酸钾的氧化下除可生成开环产物 **93** 外也生成扩环产物 **92**.

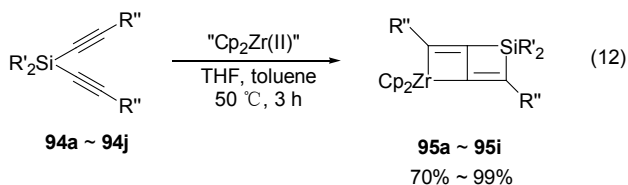


Scheme 23



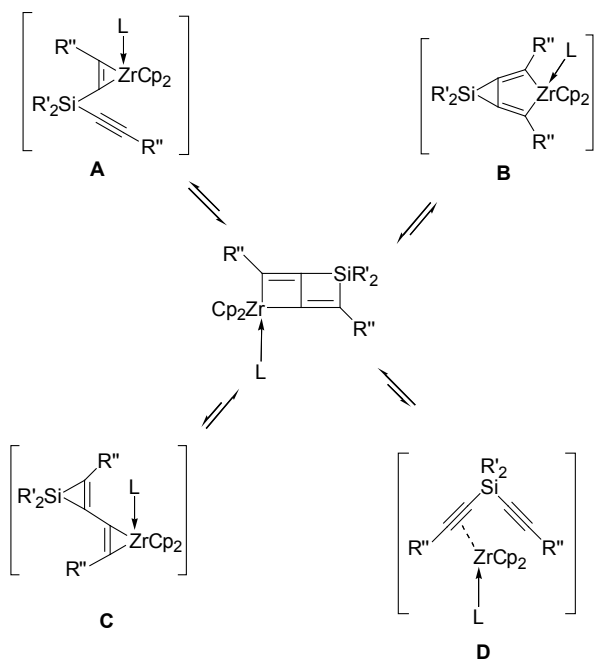
## 2.2.2 含金属杂环丁烯单元的稠环化合物扩环反应

1995年, Takahashi 和合作者<sup>[45]</sup>通过二炔基硅烷 **94** 与低价态锆化合物[Cp<sub>2</sub>Zr]反应, 获得结构中含有锆杂环丁烯单元的稠环化合物 **95**. 如 Eq. 12 所示, 该方法具有很好的普适性, 可获得含多种取代基的稠环产物.



- a: R' = Me, R'' = Ph  
 b: R' = Me, R'' = Tol  
 c: R' = Me, R'' = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
 d: R' = Me, R'' = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
 e: R' = Me, R'' = 4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
 f: R' = Me, R'' = Pr  
 g: R' = Et, R'' = Ph  
 h: R' = Ph, R'' = Ph  
 i: R' = Ph, R'' = *t*-Bu

化合物 **95** 含有两个 Zr—C 键和两个 Si—C 键, 具有丰富的反应性. 2001 年开始, Xi 等系统研究了化合物 **95a**~**95i** 及其钛类似物与腈<sup>[14,46]</sup>、炔烃<sup>[47]</sup>和其它不饱和化合物<sup>[48]</sup>的扩环反应. 与金属杂环丁烯与不饱和化合物的简单扩环反应机理不同, 稠环化合物 **95** 的扩环反应大多经历了环骨架重排(A, B, C 和 D) (Scheme 24), 再进一步与不饱和化合物反应生成扩环产物, 化合物 **95** 的扩环反应详见 Xi 研究组的最近两篇综述<sup>[49,50]</sup>.



Scheme 24

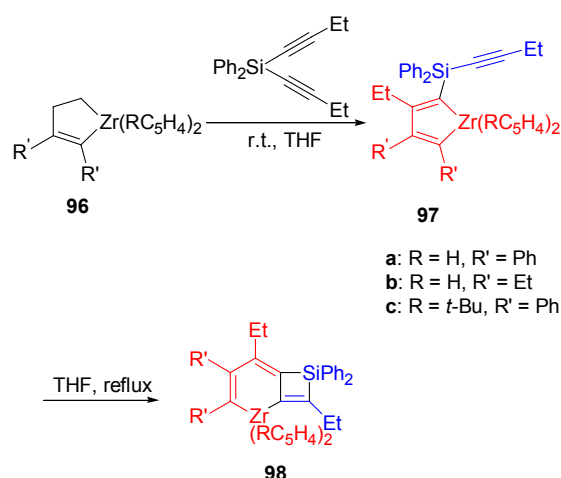
## 3 过渡金属杂五元环的扩环反应

## 3.1 过渡金属杂环戊二烯的扩环反应

金属杂环戊二烯化合物是合成共轭有机化合物的

重要中间体<sup>[51]</sup>, 它可与炔烃<sup>[52]</sup>或腈<sup>[53]</sup>反应生成苯的衍生物, 与异腈<sup>[54]</sup>、CO、异氰酸酯、羰基化合物<sup>[55]</sup>等反应生成环戊二烯衍生物. 通常认为金属杂环戊二烯化合物与不饱和化合物的反应可能经历了不饱和化合物对金属—碳键的插入反应, 但生成的扩环产物很少被分离. 目前, 金属杂环戊二烯化合物的扩环研究还相对较少.

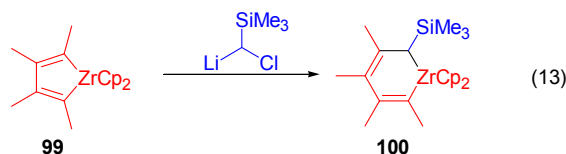
1997年, Takahashi 和 Xi 等<sup>[45b]</sup>通过锆杂环戊二烯化合物 **96** 与二炔基硅烷反应合成了硅基取代的锆杂环戊二烯化合物 **97** 并研究了其反应性. 研究发现: 锆杂环戊二烯化合物 **97** 在 THF 中回流 3 h 发生碳骨架重排, 形成分子内炔基插入的含锆杂六元环单元的稠环化合物 **98** (Scheme 25).



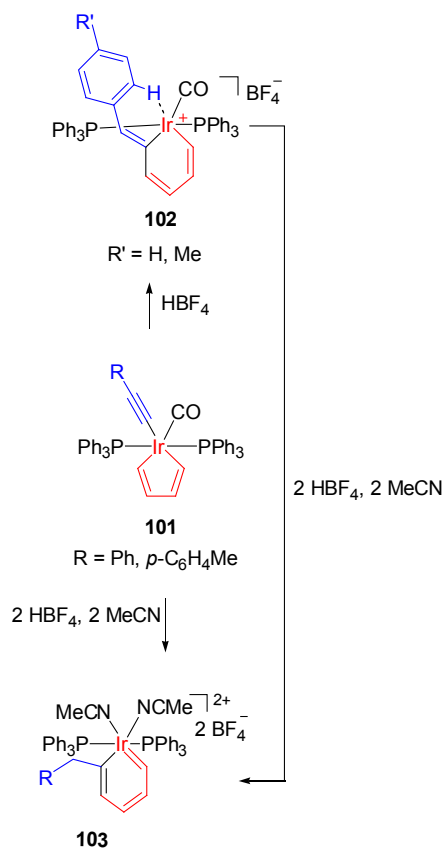
- a: R = H, R' = Ph  
 b: R = H, R' = Et  
 c: R = *t*-Bu, R' = Ph

Scheme 25

2000年, 他们<sup>[56]</sup>又研究了锆杂环戊二烯化合物 **99** 与 1-氯-1-三甲基硅基甲基锂的反应, 生成卡宾碳对 Zr—C 键插入的扩环产物锆杂环己二烯化合物 **100** (Eq. 13).



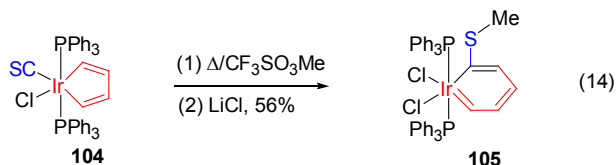
2002年, Chin 等<sup>[57]</sup>在研究铌杂环戊二烯与末端炔烃反应选择性地合成烯炔化合物的机理时发现, 炔基取代的铌杂环戊二烯化合物 **101** 与 HBF<sub>4</sub> 发生插入反应生成六元铌杂环化合物. 根据反应体系是否含有过量乙腈可生成不同的扩环产物: 无乙腈参与反应时, 生成铌杂环己二烯 **102**, 铌杂环己二烯 **102** 结构上含有一个环外双键和一个稀有的芳基 agostic 氢; 过量乙腈参与反应时, 则生成铌苯化合物 **103**. 另外, 铌杂环己二烯化合物 **102** 与过量 HBF<sub>4</sub> 及乙腈反应也能转化成铌苯 **103** (Scheme 26).



Scheme 26

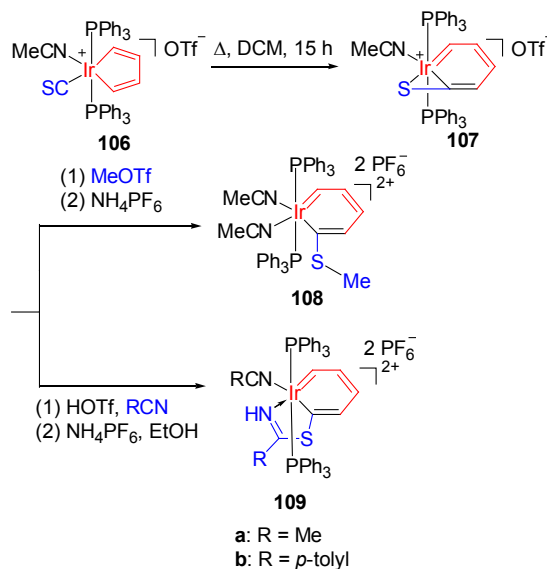
化合物 **102** 的形成机理可能是 **101** 在质子的作用下先生成铱亚乙烯基化合物中间体, 随后铱杂环戊二烯的  $\alpha$ -碳进攻亲电的铱亚乙烯基的  $\alpha$ -碳, 从而形成最终产物 **102**.

实际上, 金属杂环戊二烯是合成金属苯的重要前体. 自 1982 年 Roper 等<sup>[58]</sup> 利用硫代羰基的迁移插入合成第一例稳定的金属苯以来, 该课题组发展了一系列通过金属杂环戊二烯的扩环反应合成金属苯的高效方法. 2008 年, Wright 等<sup>[59]</sup> 合成了中性的硫代羰基取代的铱杂环戊二烯化合物 **104**, **104** 与 CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Me 反应, 硫代羰基中的碳原子迁移插入到铱杂环戊二烯单元中, 形成扩环产物铱苯 **105** (Eq. 14).



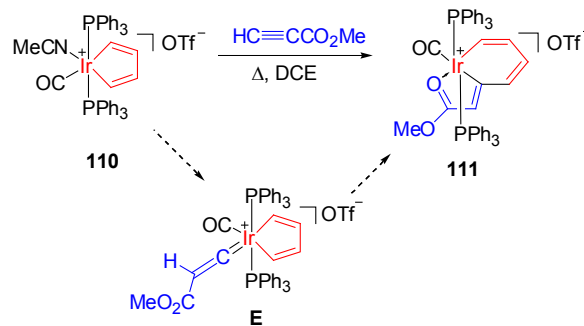
2009 年, 他们<sup>[60]</sup> 又合成了硫代羰基取代的铱杂环戊二烯化合物 **106**, 并研究了其扩环反应. 与 **104** 的反应性类似, 在加热条件下, 硫代羰基中的碳原子迁移插入到铱杂环戊二烯单元中, 形成  $\eta^2$ -C(S) 取代的扩环产物铱苯 **107**. **107** 甲基化后生成甲硫基取代的铱苯 **108**,

**107** 还可在酸和醇作用下与腈发生 [3+2] 关环反应生成稠环化合物 **109** (Scheme 27).



Scheme 27

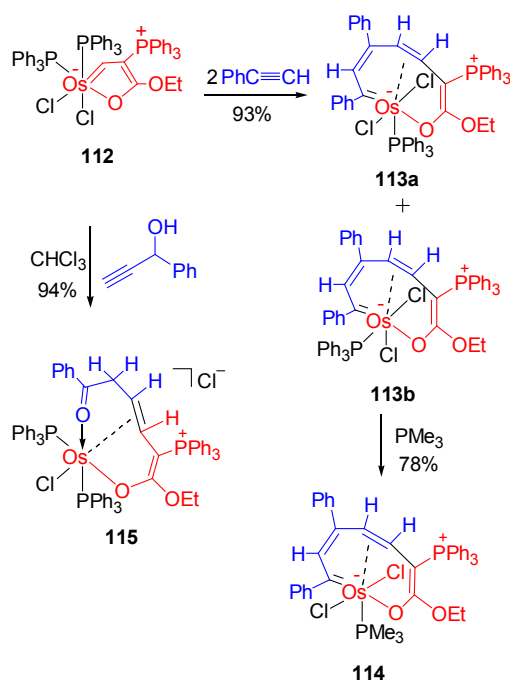
2011 年, Wright 等<sup>[61]</sup> 又研究了 CO 取代的阳离子型铱杂环戊二烯化合物 **110** 与丙炔酸甲酯的反应. 在加热的条件下, **110** 与丙炔酸甲酯反应生成扩环产物铱苯并呔喃 **111**. **111** 的生成可能经历了铱亚乙烯基中间体 **E** (Scheme 28).



Scheme 28

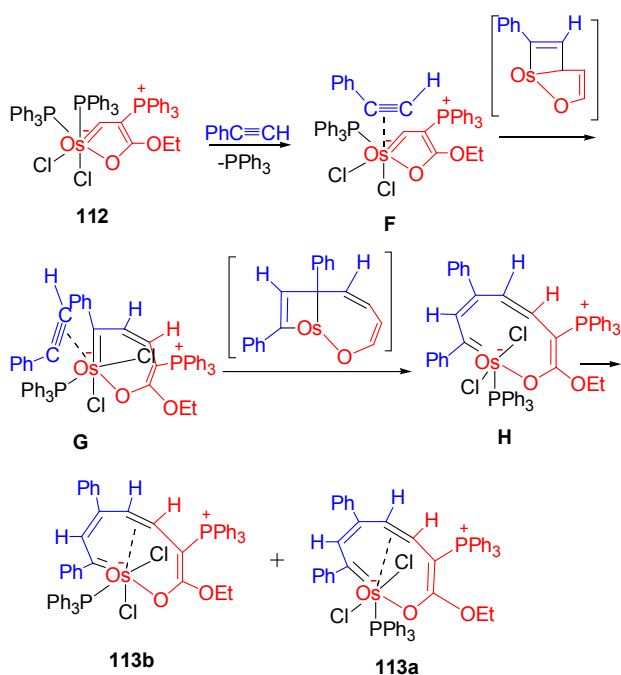
此外, 环内含杂原子的金属杂环戊二烯类化合物也是一类重要的反应活性中间体<sup>[62]</sup>, 它能发生有趣的扩环反应得到一系列结构新颖的金属杂环化合物.

2009 年, 我们课题组<sup>[63]</sup> 研究了杂原子取代的金属杂环戊二烯化合物——铱呔喃 **112** 与炔烃的反应, 在 CHCl<sub>3</sub> 中, **112** 与过量的苯乙炔反应 1 h 可高产率生成两分子炔烃插入的九元环化合物 **113a** 和 **113b**. 此外, 化合物 **113a** 和 **113b** 可进一步与 PMe<sub>3</sub> 发生配体取代反应单一地转化成化合物 **114**. 室温下 CHCl<sub>3</sub> 中, **112** 与 HC≡CCH(OH)Ph 反应 1 h 则高产率得到单分炔插入的九元环化合物 **115** (Scheme 29).



Scheme 29

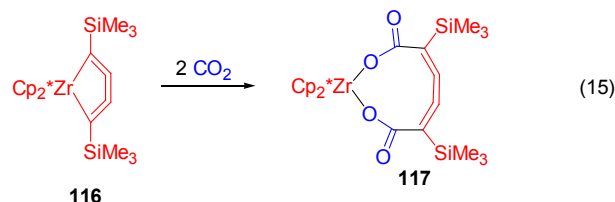
推测 **113** 的形成机理如下图所示(Scheme 30): 首先, 苯乙炔取代钨呔喃 **112** 的一个  $\text{PPh}_3$  配体形成中间体 **F**, 然后配位的炔基与钨卡宾发生[2+2]环加成反应开环形成七元环 **G**, **G** 再插入一分子苯乙炔形成九元环中间体 **H**, 最后环内双键配位到钨中心得到稳定的产物 **113**. 推测九元环化合物 **115** 的形成也经历了类似的扩环过程.



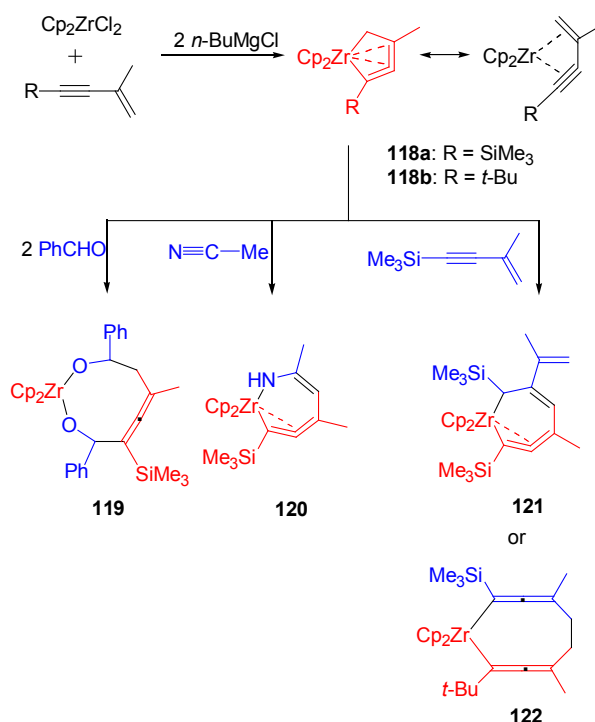
Scheme 30

### 3.2 过渡金属杂环内联烯的扩环反应

与上述金属杂环化合物相比, 金属杂环内联烯化合物是一类环张力更大的化合物, 其与不饱和化合物的反应性更加丰富<sup>[64]</sup>. 1999年, Rosenthal等<sup>[65]</sup>合成了钨杂环内多烯化合物 **116** 并研究了其与  $\text{CO}_2$  的反应性, **116** 可与  $\text{CO}_2$  发生双分子插入反应, 生成扩环产物 **117** (Eq. 15).



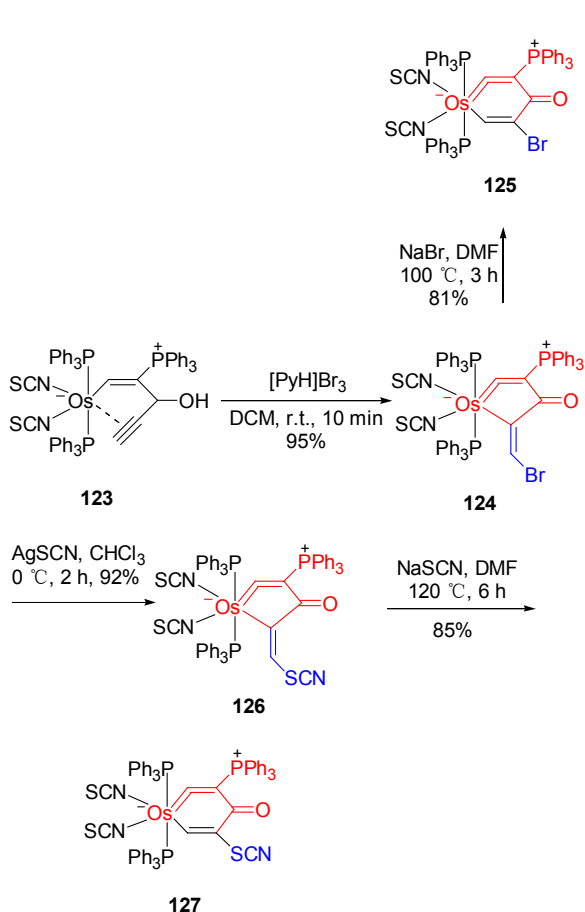
2012年, Erker等<sup>[66]</sup>通过 $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ 与烯炔化合物反应合成了钨杂五元环内联烯化合物 **118** 并研究了其与不饱和化合物的扩环反应, 环上取代基对 **118** 的反应性具有重要影响. 钨杂五元环内联烯化合物 **118a** 与苯甲醛反应生成两分子醛插入的扩环产物 **119**, 与乙腈反应生成  $\text{C}\equiv\text{N}$  插入的扩环产物 **120**, 与 2-甲基-4-三甲基硅基-1-丁烯-3-炔发生炔基插入反应生成七元扩环产物 **121**; 而 **87b** 与 2-甲基-4-三甲基硅基-1-丁烯-3-炔则发生 1,4-加成产物, 生成九元环扩环产物 **122** (Scheme 31).



Scheme 31

2013年, 我们<sup>[67]</sup>报道了钨杂五元环内联烯化合物 **124** 的合成及其扩环反应.  $\eta^2$ -炔基钨配合物 **123** 与三溴吡啶鎓反应高产率得到钨杂五元环内联烯化合物 **124**.

理论计算表明 **124** 具有较大的环张力, 能量上有发生扩环反应的趋势. 进一步实验表明, 在 DMF 溶液中 100 °C 条件下与 NaBr 反应 3 h, 化合物 **124** 确实能够转化成铱杂六元环内联烯化合物 **125**. 另外, **124** 中烯基上的溴也可被 SCN 取代, 在加热条件下形成六元铱杂环内联烯化合物 **127** (Scheme 32).

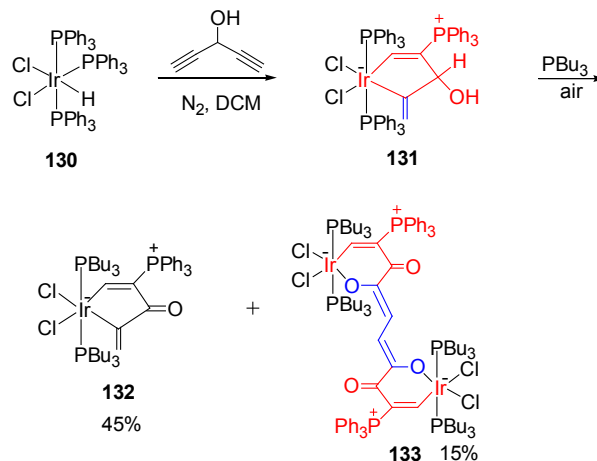
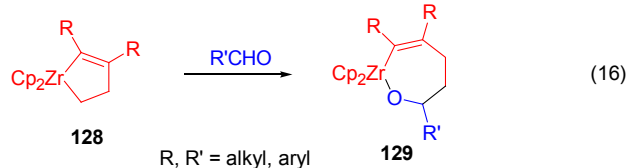


Scheme 32

### 3.3 过渡金属杂环戊烯的扩环反应

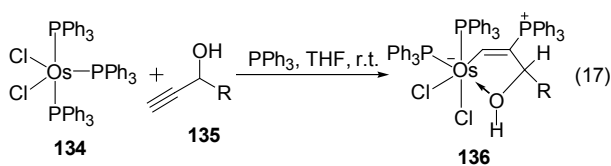
虽然金属杂环戊烯与不饱和化合物的扩环反应是合成多种有机化合物的有效途径<sup>[68]</sup>, 但金属杂环戊烯扩环产物的成功分离种类并不多. 1993 年, Takahashi 等<sup>[69]</sup>研究了铱杂环戊烯 **128** 与醛的反应, 在 0 °C 或室温条件下, 醛插入化合物 **128** 的 Zr-烷基键形成氧杂铱杂七元环化合物 **129** (Eq. 16).

2007 年, 我们<sup>[70]</sup>通过  $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$  与 *cis*- $\text{IrHCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  反应高产率合成了铱杂五元环化合物 **131**. **131** 在空气氛下与三正丁基膦反应, 除生成氧化产物 **132** 外, 还生成少量的氧插入扩环产物 **133** (Scheme 33). 化合物 **133** 为一个共轭碳桥连双核铱杂六元环结构, 具有优良的电化学性能、空气和热稳定性.



Scheme 33

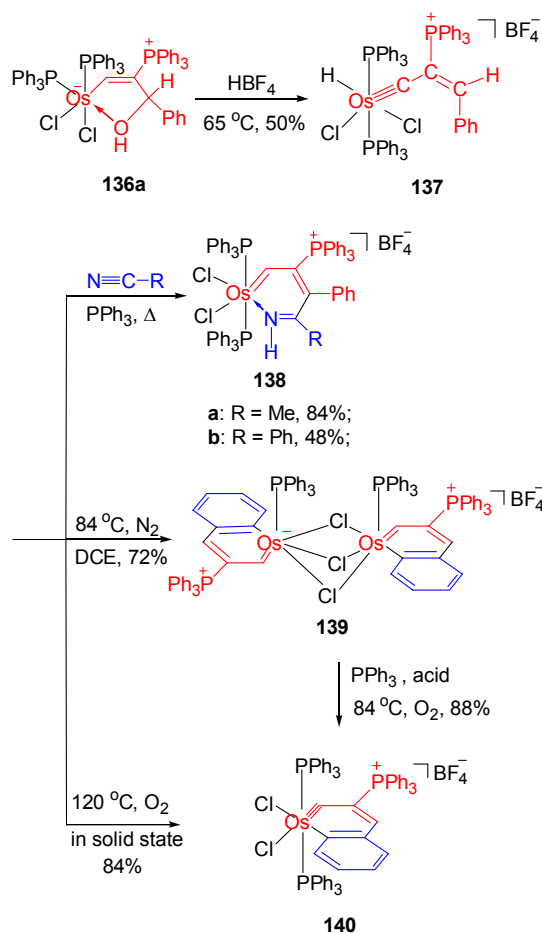
环内含杂原子的金属杂环戊烯也是一类具有丰富反应性的物种<sup>[71]</sup>, 特别是羟基配位的金属乙炔基五元环化合物, 它可与酸快速反应离去羟基形成卡宾、卡拜、金属亚乙烯等一系列高反应性中间体<sup>[72]</sup>, 再与不饱和底物反应或发生分子内 C—H 活化形成各种扩环产物. 2009 年以来, 我们<sup>[73-78]</sup>对羟基配位的铱乙炔基五元环化合物的合成及其扩环反应进行了详细研究. 我们通过  $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  与炔醇衍生物反应, 合成了一系列含有不同取代基的铱乙炔基化合物 **136** (Eq. 17).



- a R = Ph
- b R = Me
- c R = Et
- d R =  $\text{CH}=\text{CH}_2$
- e R = Pyridyl

2009 年, 我们<sup>[74]</sup>研究了化合物 **136a** 的脱羟基产物铱卡拜 **137** 与腈及其分子内 C—H 活化反应. **137** 可与乙腈发生形式上的 [4+2] 环加成反应生成铱吡啶盐 **138** (Scheme 34), 化合物 **138** 是首例具有典型芳香性的金属吡啶盐. 铱卡拜化合物 **137** 还可通过苯环的分子内 C—H 活化选择性合成铱萘 **139** 及铱萘炔 **140**<sup>[75]</sup>. 氮气氛下, **137** 在 DCE 中加热回流生成三氯桥连铱萘化合物 **139**, 氧气氛下反应则得到铱萘炔化合物 **140**. **137** 也可

在固体状态下空气氛中加热转化成 **140**。此外, 氧气氛下, **139** 也能与酸及  $\text{PPh}_3$  反应高产率转化成 **140** (Scheme 34)。该反应首次实现了金属苯与金属苯炔的转化。



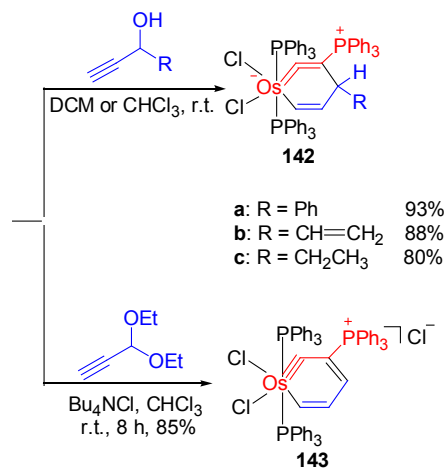
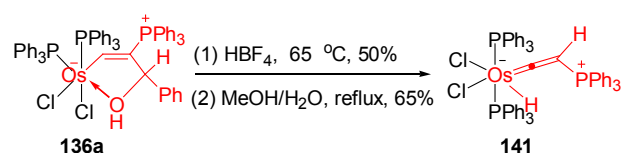
Scheme 34

化合物 **136a** 还可在酸和醇的作用下生成锇氢亚乙烯基化合物 **141**。化合物 **141** 可与  $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{OH})\text{Ph}$  发生形式上的[3+3]环加成反应, 生成异锇苯 **142a**。类似的, **141** 还能与  $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$  和  $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$  反应生成异锇苯 **142b** 和 **142c**<sup>[76]</sup> (Scheme 35)。另外, 锇亚乙烯基化合物 **141** 与  $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{OEt})_2$  则通过形式上的[3+3]环加成反应生成锇苯炔 **143**<sup>[77]</sup>。

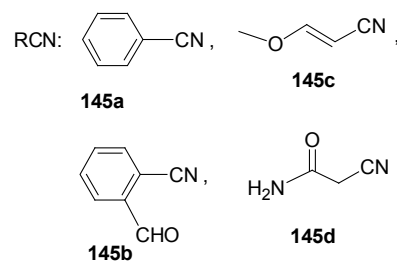
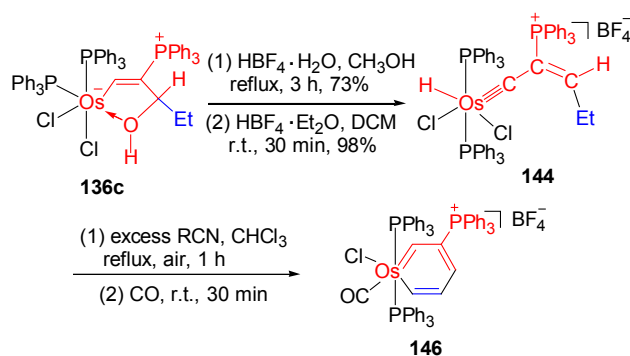
最近, 我们还发现乙基取代的五元环化合物 **146c** 可在酸作用下先形成乙烯基卡拜 **144**, 再进一步发生乙基上的 C—H 活化生成锇苯 **146** (Scheme 36)<sup>[78]</sup>。

#### 4 总结与展望

对于现代有机合成化学的研究而言, 如何全面地掌控反应过程并将各个反应步骤进行巧妙组合, 从而设计出环境友好的绿色合成实施计划是备受关注的主题。而



Scheme 35



Scheme 36

过渡金属杂小环化合物作为许多重要的金属参与的现代有机合成反应以及金属促进的催化反应的活性中间体, 在有机合成、催化等相关领域都具有广阔的应用前景, 成为当代化学前沿研究领域之一。因此对过渡金属杂小环的扩环反应深入的系统研究, 不仅有助于对反应机理的探索, 而且能够挖掘合成方法学上的潜力。

由于过渡金属的多样性(不同金属、配体、氧化态、几何构型等)、价键类型的复杂性以及成环模式的差异性, 使得过渡金属杂小环的扩环反应性具有较大差异。金属杂五元环由于环张力相对较小, 比较稳定, 扩环反

应较难发生。而金属杂四元环的扩环反应研究相对更多,反应性也更加丰富。此外,与前过渡系金属杂小环相比,目前针对后过渡系金属杂小环化合物的扩环反应的研究很少。

因此,总体而言,过渡金属杂小环的扩环反应(尤其是后过渡系金属杂小环)具有广阔的拓展空间,对其深入探索不仅有望合成新型金属有机化合物,还有望发展全新的金属促进的高选择性催化反应,为高效、原子经济性的绿色合成化学提供新方法。

## References

- [1] Selected reviews of metallacycles:  
(a) Li, Z.; Zhao, B.; Xi, Z. *Chemistry* **2002**, (2), 78 (in Chinese). (李志平, 赵炳筠, 席振峰, 化学通报, **2002**, (2), 78.)  
(b) Xi, Z.; Li, Z. *Top. Organomet. Chem.* **2004**, 8, 27.  
(c) Negishi, E. *Dalton Trans.* **2005**, 827.  
(d) Erker, G.; Kehr, G.; Fröhlich, R. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 36.  
(e) Rosenthal, U.; Burlakov, V. V.; Bach, M. A.; Beweries, T. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 719.  
(f) Suzuki, N.; Hashizume, D. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1307.  
(g) Chen, C.; Xi, C. *Chin. Sci. Bull.* **2010**, 55, 3235.  
(h) Beweries, T.; Haehnel, M.; Rosenthal, U. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 18.  
(i) Wang, Q.; Lin, C.; Xi, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, 30, 157 (in Chinese). (王奇峰, 林辰, 席振峰, 有机化学, **2010**, 30, 157.)  
(j) Mao, K.; Fu, X.; Liu, D.; Li, S.; Liu, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 780 (in Chinese). (毛可彬, 付晓平, 刘丹, 李石, 刘元红, 有机化学, **2013**, 33, 780.)
- [2] (a) Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18.  
(b) Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1746.
- [3] (a) Buchmeiser, M. R. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1565.  
(b) Choi, S.-K.; Gal, Y.-S.; Jin, S.-H.; Kim, H. K. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1645.
- [4] (a) Dewar, M. J. S. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, 18, C71.  
(b) Chatt, J.; Duncanson, L. A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.
- [5] Frenking, G.; Fröhlich, N. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 717.
- [6] Tsuchiya, K.; Kondo, H.; Nagashima H. *Organometallics* **2007**, 26, 1044.
- [7] Yamazaki, H.; Aoki, K.; Yamamoto, Y.; Wakatsuki, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3546.
- [8] Buchwald, S. L.; Lum, R. T.; Dewan, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7441.
- [9] Buchwald, S. L.; Watson, B. T.; Huffman, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7411.
- [10] Vaughan, G. A.; Sofield, C. D.; Hillhouse, G. L.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5491.
- [11] Buijink, J. K. F.; Kloetstra, K. R.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1996**, 15, 2523.
- [12] Beweries, T.; Fischer, C.; Peitz, S.; Burlakov, V. V.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Heller, D.; Rosenthal, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4463.
- [13] Mansel, S.; Thomas, D.; Lefeber, C.; Heller, D.; Kempe, R.; Baumann, W.; Rosenthal, U. *Organometallics* **1997**, 16, 2886.
- [14] Zhang, S.; Zhang, W.-X.; Zhao, J.; Xi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14042.
- [15] Lee, L. W. M.; Piers, W. E.; Parvez, M.; Rettig, S. J.; Young, V. G. *Organometallics* **1999**, 18, 3904.
- [16] (a) Schrock, R. R.; Pedersen, S. F.; Churchill, M. R.; Ziller, J. W. *Organometallics* **1984**, 3, 1574.  
(b) Zhu, J.; Jia, G.; Lin, Z. *Organometallics* **2006**, 25, 1812.  
(c) Mortreux A.; Coutelier, O. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 254, 96.
- [17] Loewe, C.; Shklover V.; Berke, H. *Organometallics* **1991**, 10, 3396.
- [18] (a) Padolik, L. L.; Gallucci, J. C.; Wojcicki, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9986.  
(b) Plantevin, V.; Gallucci, J. C.; Wojcicki, A. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 222, 199.  
(c) Plantevin, V.; Wojcicki, A. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2000.
- [19] (a) Plantevin, V.; Wojcicki, A. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2013.  
(b) Wu, H.-P.; Weakley, T. J. R.; Haley, M. M. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1191.
- [20] Recent reviews of metallabenzenes:  
(a) Paneque, M.; Poveda, M. L.; Rendón, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 19.  
(b) Jia, G. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2167.  
(c) Bleeke, J. R. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1035.  
(d) Wright, L. J. *Dalton Trans.* **2006**, 1821.  
(e) Landorf, C. W.; Haley, M. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 3914.  
(f) Jia, G. *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 479.  
(g) He, G.; Xia, H.; Jia, G. *Chin. Sci. Bull.* **2004**, 49, 1543.  
(h) Bleeke, J. R. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1205.
- [21] Clark, G. R.; Lu, G.-L.; Roper, W. R.; Wright L. J. *Organometallics* **2007**, 26, 2167.
- [22] Poon, K. C.; Liu, L.; Guo, T.; Li, J.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Lin, Z.; Jia, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 2759.
- [23] (a) Masuda, T.; Higashimura, T. *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 51.  
(b) Katz, T. J.; Sivavec, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 737.  
(c) Fox, H. H.; Wolf, M. O.; O'Dell, R.; Lin, B. L.; Schrock, R. R.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2827.
- [24] (a) Katz, T. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 3010.  
(b) Diver, S. T. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 671.  
(c) Mori, M. *Materials* **2010**, 3, 2087.  
(d) Li, J.; Lee, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 4269.
- [25] Rubin, M.; Rubina, M.; Gevorgyan, V. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3117.
- [26] (a) Shono, T.; Kurashige, R.; Mukaiyama, R.; Tsubouchi, A.; Takeda, T. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 4074.  
(b) O'Connor, J. M.; Baldrige, K. K.; Vélez, C. L.; Rheingold, A. L.; Moore, C. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8826.
- [27] (a) Doxsee, K. M.; Mouser, J. K. M. *Organometallics* **1990**, 9, 3012.  
(b) Doxsee, K. M.; Mouser, J. K. M.; Farahi, J. B. *Synlett* **1992**, 13.
- [28] Doxsee, K. M.; Mouser, J. K. M. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1687.
- [29] Meinhardt, J. D.; Grubbs, R. H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 171.
- [30] Heijden, H. V. D.; Hessen, B. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 345, 27.
- [31] (a) Stewart, I. C.; Douglas, C. J.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **2008**, 10, 441.  
(b) Geny, A.; Leboeuf, D.; Rouquié, G.; Vollhardt, K. P. C.; Malacria, M.; Gandon, V.; Aubert, C. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 5408.
- [32] Holland, R. L.; Bunker, K. D.; Chen, C. H.; DiPasquale, A. G.; Rheingold, A. L.; Baldrige, K. K.; O'Connor, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10093.

- [33] Meinhart, J. D.; Santarsiero, B. D.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3318.
- [34] Wakatsuki, Y.; Miya, S.-Y.; Yamazaki, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1201.
- [35] Werner, H.; Heinemann, A.; Windmüller, B.; Steinert, P. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 903.
- [36] Beckhaus, R.; Sang, J.; Wagner, T.; Ganter, B. *Organometallics* **1996**, *15*, 1176.
- [37] Holland, R. L.; O'Connor, J. M. *Organometallics* **2009**, *28*, 394.
- [38] Doxsee, K. M.; Farahi, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7239.
- [39] Motz, P. L.; Alexander, J. J.; Ho, D. M. *Organometallics* **1989**, *8*, 2589.
- [40] Stack, J. G.; Simpson, R. D.; Hollander, F. J.; Bergman, R. G.; Heathcock, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2716.
- [41] Hartwig, J. F.; Bergman, R. G.; Andersen, R. A. *Organometallics* **1991**, *10*, 3344.
- [42] Ajulu, F. A.; Carmichael, D.; Hitchcock, P. B.; Mathey, F.; Meidine, M. F.; Nixon, J. F.; Ricard, L.; Riley, M. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 750.
- [43] Tanabe, M.; Horie, M.; Osakada, K. *Organometallics* **2003**, *22*, 373.
- [44] Cristóbal, C.; Hernández, Y. A.; López-Serrano, J.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Vattier, F.; Álvarez, E.; Maya, C.; Carmona, E. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4003.
- [45] (a) Takahashi, T.; Xi, Z.; Obora, Y.; Suzuki, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2665.  
(b) Xi, Z.; Fischer, R.; Hara, R.; Sun, W.-H.; Obora, Y.; Suzuki, N.; Nakajima, K.; Takahashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12842.
- [46] (a) Sun, X.; Wang, C.; Li, Z.; Zhang, S.; Xi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7172.  
(b) Zhang, W.-X.; Zhang, S.; Sun, X.; Nishiura, M.; Hou, Z.; Xi, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7227.  
(c) Zhang, S.; Sun, X.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12608.  
(d) Zhang, S.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8419.  
(e) Zhang, S.; Zhao, J.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1626.  
(f) Zhang, S.; Zhang, W.-X.; Zhao, J.; Xi, Z. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2442.  
(g) Zhao, J.; Zhang, S.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *Organometallics* **2011**, *30*, 3464.  
(h) Zhao, J.; Zhang, S.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *Organometallics* **2012**, *31*, 8370.  
(i) Zhao, J.; Zhang, S.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *Organometallics* **2014**, *33*, 8.
- [47] (a) Yu, T.; Deng, L.; Zhao, C.; Li, Z.; Xi, Z. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 677.  
(b) Liu, J.; Zhang, S.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *Organometallics* **2009**, *28*, 413.
- [48] Yu, T.; Sun, X.; Wang, C.; Deng, L.; Xi, Z. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1895.
- [49] Zhang, W.-X.; Zhang, S.; Xi, Z. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 541.
- [50] Zhao, J.; Zhang, S.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270*, 2.
- [51] (a) Xi, Z.; Li, Z. *Top. Organomet. Chem.* **2004**, *8*, 27.  
(b) Xi, Z. *Top. Catal.* **2005**, *35*, 63.  
(c) Takahashi, T.; Kuzuba, Y.; Kong, F.; Nakajima, K.; Xi, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17188.  
(d) Leng, L.; Xi, C.; Shi, Y.; Guo, B. *Synlett* **2003**, 183.  
(e) Chen, C.; Xi, C.; Lai, C.; Wang, R.; Hong, X. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 647.  
(f) Leng, L.; Xi, C.; Chen, C.; Lai, C. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 595.  
(g) Chen, C.; Xi, C.; Liu, Y.; Hong, X. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5373.  
(h) Chen, C.; Yan, X.; Xi, C. *Synth. Commun.* **2010**, *40*, 570.  
(i) Zhou, Y.; Yan, X.; Chen, C.; Xi, C. *Organometallics* **2013**, *32*, 6182.
- [52] (a) Shi, L.; Zhou, L.; Kanno, K.-I.; Takahashi, T. *J. Heterocycl. Chem.* **2011**, *48*, 517.  
(b) Ojima, I.; Tzamarioudaki, M.; Li, Z.; Donovan, R. J. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 635.  
(c) Liu, J.; Zhang, W.-X.; Guo, X.; Hou, Z.; Xi, Z. *Organometallics* **2007**, *26*, 6812.
- [53] Xi, Z.; Sato, K.; Gao, Y.; Lu, J.; Takahashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9568.
- [54] (a) Xi, Z.; Fan, H.; Mito, S.; Takahashi, T. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 108.  
(b) Lu, J.; Mao, G.; Zhang, W.; Xi, Z. *Chem. Commun.* **2005**, 4848.  
(c) Hu, Q.; Lu, J.; Wang, C.; Wang, C.; Xi, Z. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6614.
- [55] (a) Xi, Z.; Li, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2950.  
(b) Zhao, C.; Li, P.; Cao, X.; Xi, Z. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4292.  
(c) Xi, Z.; Guo, R.; Mito, S.; Yan, H.; Kanno, K.; Nakajima, K.; Takahashi, T. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1252.  
(d) Chen, C.; Xi, C.; Jiang, Y.; Hong, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8024.  
(e) Chen, C.; Xi, C.; Ai, Z.; Hong, X. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4055.
- [56] Xi, Z.; Huo, S.; Noguchi, Y.; Takahashi, T. *Chem. Lett.* **2000**, 218.
- [57] (a) Chin, C. S.; Kim, M.; Lee, H.; Noh, S.; Ok, K. M. *Organometallics* **2002**, *21*, 4785.  
(b) Chin, C. S.; Lee, H. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4518.
- [58] Elliott, G. P.; Roper, W. R.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 811.
- [59] Clark, G. R.; Johns, P. M.; Roper, W. R.; Wright, J. L. *Organometallics* **2008**, *27*, 451.
- [60] Dalebrook, A. F.; Wright, L. J. *Organometallics* **2009**, *28*, 5536.
- [61] Clark, G. R.; Johns, P. M.; Roper, W. R.; Sohn, T.; Wright, L. J. *Organometallics* **2011**, *30*, 129.
- [62] (a) Zhou, S.; Liu, D.; Liu, Y. *Organometallics* **2004**, *23*, 5900.
- [63] Lin, Y.; Gong, L.; Xu, H.; He, X.; Wen, T. B.; Xia, H. *Organometallics* **2009**, *28*, 1524.
- [64] (a) Fu, X.; Chen, J.; Li, G.; Liu, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5500.  
(b) Fu, X.; Liu, Y.; Li, Y. *Organometallics* **2010**, *29*, 3012.  
(c) Fu, X.; Yu, S.; Fan, G.; Liu, Y.; Li, Y. *Organometallics* **2012**, *31*, 531.  
(d) Yu, S.; You, X.; Liu, Y. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13936.  
(e) You, X.; Yu, S.; Liu, Y. *Organometallics* **2013**, *32*, 5273.
- [65] Pellny, P.-M.; Kirchbauer, F. G.; Burlakov, V. V.; Baumann, W.; Spannberg, A.; Rosenthal, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8313.
- [66] Bender, G.; Kehr, G.; Frohlich, R.; Petersen, J. L.; Erker, G. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3534.
- [67] Wang, T.; Zhu, J.; Han, F.; Zhou, C.; Chen, H.; Zhang, H.; Xia, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 13361.
- [68] (a) Liu, Y.; Gao, H.; Zhou, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4163.  
(b) Zhou, Y.; Chen, J.; Zhao, C.; Wang, E.; Liu, Y.; Li, Y. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5326.
- [69] (a) Coperet, C.; Negishi, E.; Xi, Z.; Takahashi, T. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 695.  
(b) Li, P.; Xi, Z.; Takahashi, T. *Chin. J. Chem.* **2001**, *19*, 45.  
(c) Zhao, C.; Yan, J.; Xi, Z. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4355.  
(d) Zhao, C.; Lu, J.; Yan, J.; Xi, Z. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6895.

- (e) Zhao, C.; Lu, J. Li, Z.; Xi, Z. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 1417.
- [70] Gong, L.; Wu, L.; Lin, Y.; Zhang, H.; Yang, F.; Wen, T. B.; Xia, H. *Dalton Trans.* **2007**, 4122.
- [71] (a) Mao, K.; Fan, G.; Liu, Y.; Li, S.; Xu, Y.; Dan, L. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 621.  
(b) Chen, J.; Liu, Y. *Organometallics* **2010**, *29*, 505.
- [72] (a) Liu, B.; Zhao, Q.; Wang, H.; Zeng, B.; Cao, X.; Xia, H. *Sci. China Chem.* **2013**, *56*, 1105.  
(b) Zhang, C.; Zhang, H.; Wei, A.; He, X.; Xia, H. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 1373 (in Chinese).  
(张春红, 张弘, 魏爱琳, 何旭敏, 夏海平, 化学学报, **2013**, *71*, 1373.)
- [73] Zhang, C.; Zhang, H.; Zhang, L.; Wen, T. B.; He, X.; Xia, H. *Organometallics* **2013**, *32*, 3738.
- [74] (a) Liu, B.; Wang, H.; Xie, H.; Zeng, B.; Chen, J.; Tao, J.; Wen, T. B.; Cao, Z.; Xia, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5430.  
(b) Liu, B.; Zhao, Q.; Wang, H.; Chen, J.; Cao, X.; Cao, Z.; Xia, H. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 2158.
- [75] Liu, B.; Xie, H. J.; Wang, H.; Wu, L.; Zhao, Q.; Chen, J.; Wen, T. B.; Cao, Z.; Xia, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5461.
- [76] (a) Zhao, Q.; Gong, L.; Xu, C.; Zhu, J.; He, X.; Xia, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1354.  
(b) Zhu, C.; Cao, X.; Xia, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 657.  
(c) Zhao, Q.; Cao, X.-Y.; Wen, T. B.; Xia, H. *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 269.
- [77] Zhao, Q.; Zhu, J.; Huang, Z.; Cao, X.-Y.; Xia, H. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11597.
- [78] Chen, J.; Zhang, C.; Xie, T.; Wen, T. B.; Zhang, H.; Xia, H. *Organometallics* **2013**, *32*, 3993.

(Qin, X.)