DOI:10.19789/j.1004-9398.2015.01.010



# 交叉脱氢偶联反应研究进展*

左长生[1] 张红英[2] 颜雪明[3]**
(1. 永新县芦溪乡合东小学,江西 吉安 343403; 2. 衡阳财经工业职业技术学院材料系,湖南 衡阳 4210011;
3. 南华大学化工学院,湖南 衡阳 421001)

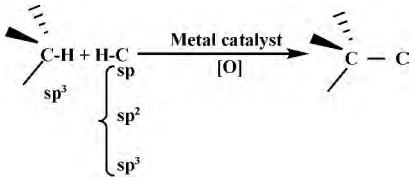
## 摘 要

交叉脱氢偶联(CDC反应)是在氧化条件下直接通过两分子反应底物C—H键的断裂而形成C—C键的一种高效率、高原子经济性的直线合成方法. 本文按照以下分类,含有胺N原子α-C—H键底物的CDC反应;含有醚O原子α-C—H键底物的CDC反应;烯丙基和苄基底物进行的CDC反应;烷烃的CDC反应,详细综述了近年来该领域的一些研究进展.

关键词:交叉脱氢偶联,C—H活化,氧化偶联.
中图分类号:O643.36, O623.225

碳碳键的形成一直是有机合成化学中的热点研究领域[1]. 过渡金属介入催化反应是当前构建碳碳键最有效和最常用方法之一,然而,传统的过渡金属催化采用有机金属试剂作为反应底物,而有机金属试剂常常难于制备、使用也不方便、且制备过程需要消耗试剂和原料,不可避免地产生副产物[2,3]. 近年来发展的C—H键直接官能团化反应,利用金属直接催化活化C—H键,一步实现其官能团化,避免了反应底物的预先功能化,降低了原料消耗,是高效构筑C—C键的有效途径[4-5]. 在此研究基础之上,Li, C. J. 课题组最近发展了一种更绿色、更高效的C—C键形成的新方法,并称之为交叉脱氢偶联(Cross-Dehydrogenative-Coupling 简称CDC反应). 该方法是在氧化条件下直接利用两分子反应底物的C—H键来构建复杂分子(Scheme 1),因而,是一种真正意义上的直线合成,已成为过渡金属催化领域的研究热点[6-8].

在CDC反应中,$sp^3$杂化的C—H键和其它杂化类型的C—H键通过CDC反应产生C—C键是C—H活化中比较困难的领域,而且很多的反应都用到钌、铑、钯等贵金属催化剂[9]. 通过廉价的过渡金属催化剂如铜或铁盐在氧化剂的存在下,催化$sp^3$杂化的C—H键的和其它类型的C—H通过CDC反应产生C—C键在C—H活化领域中处于前沿,被越来越多的人关注和研究[7]. 本文中,我们将对CDC反应按以下几分类进行概述即,含有胺N原子α-C—H键底物的CDC反应;含有醚O原子α-C—H键底物的CDC反应;烯丙基和苄基底物进行的CDC反应;烷烃的CDC反应.




Scheme 1

## 1 含有胺N原子α-C—H键底物进行的CDC反应

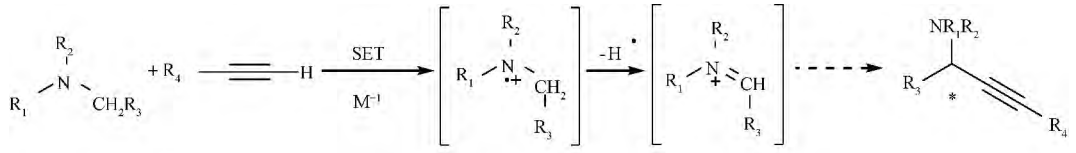
### 1.1 炔基化($sp^3$-sp偶联)

关于叔胺C—H键活化的交叉脱氢偶联前人已经做了一些很好的研究工作,Leonard[9]和Murahashi[10]等也对关于该类C—H键活化的反应做了相关论述. 其反应机理普遍认为是C—H键邻位的氮原子发生单电子转移,从而形成叔胺阳离子,最后由亲核试剂进攻进行类似于Mannich的反应,从而得到CDC偶联产物. 李朝军利用C—H键活化首次实现了叔胺和炔烃的偶联(Scheme 2).

收稿日期:2014-04-25
* 湖南省教育厅科学研究重点资助项目(11C1084);衡阳市科技发展计划项目(2013KJ06);南华大学高层次人才启动基金项目(2012XQD008).
** 通讯作者,E-mail: yanxueming88@126.com



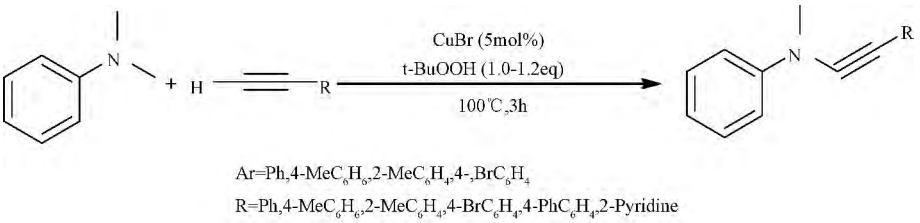
(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net




**Scheme 2**

李朝军课题组还利用 N,N-二甲基苯胺和苯乙炔作为反应底物,用 TBHP(过氧化氢叔丁基)做氧化剂,CuBr 作为催化剂得到目标产物. 各种不同的 *N*,*N*-二甲基苯胺和炔烃都做了研究,并且得到了令人满意的结果,收率在 12% ~82% (Scheme 3)[11].

炔烃自身的性质对与收率的影响很大,一般的来说芳炔都能得到很好的收率,而烷基炔的收率则比差,并且值得提出的是带有官能团如醇和酯的炔烃化合物也能很好的反应.




**Scheme 3**

四氢异喹啉衍生物和炔烃也可以进行 CDC 反应,收率在 74%. 大多数的不对称 C—C 键的形成,一般都是由双键转化成手性中心. 如果能够用含有—$CH_2$—的底物经过 CDC 形成手型中心是非常有意义的. 李朝军用铜催化剂和手性的双恶唑啉配体、Quinap 和 Binap[12] 进行了 CDC 反应产生手性中心的尝试,其中配体 1 和 Cu(OTf) 的结合得到了最好的结果 (Scheme 4)[13]. 虽然 ee 值和收率只有中等,但这是合成手型化合物新方法的尝试.

氨基酸普遍存在于各种天然的产物以及各种药物之中,因此合成氨基酸的方法一直是有机合成中的热点[14],而直接的对天然的多肽的 α 位进行修饰是一种潜在的合成多肽的方法,具有更大的意义. 李朝军课题组发现甘氨酸衍生化合物可以在室温条件下和炔烃进行 CDC 反应,因此实现了对于多肽结构的修饰 (Scheme 5)[15]. 而对于多肽的结构进行官能化 α 位进行修饰,现有的合成方法中鲜有报道[16,17].

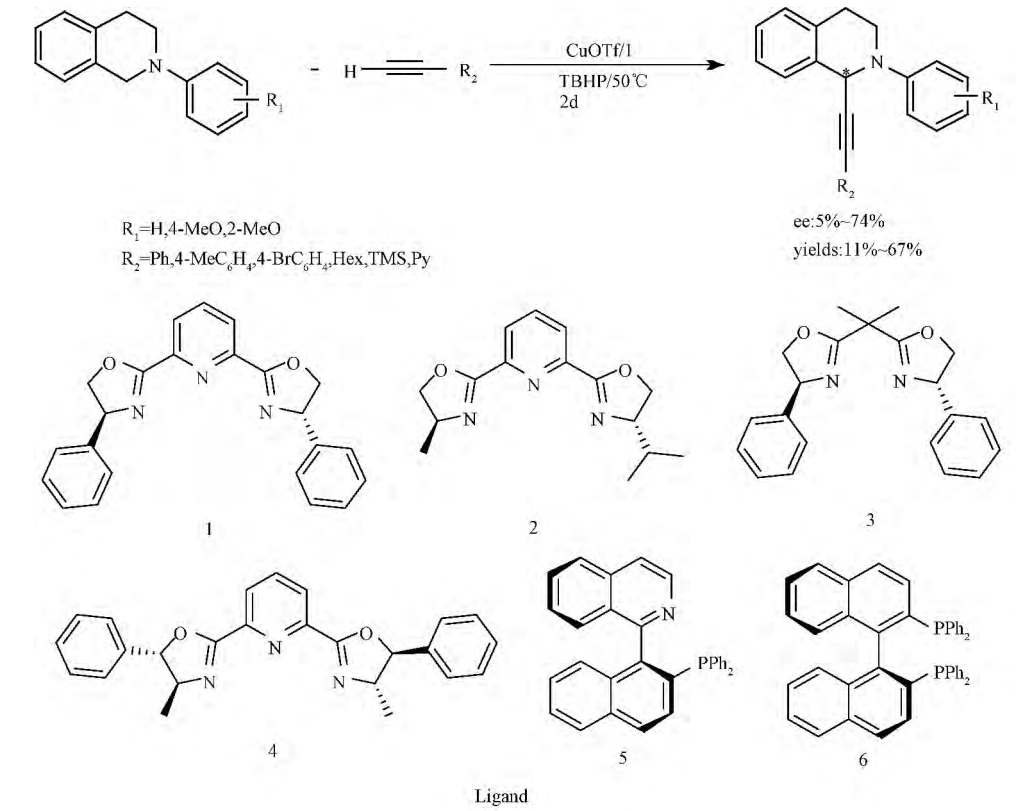
### 1.2　芳基化($sp^3$-$sp^2$偶联)

叔胺通过 C—H 活化产生的胺阳离子中间体实现了炔烃和胺类化合物的偶联,这也预示着其它亲核试剂也有可能通过 CDC 反应实现和叔胺的偶联. N-苯基四氢异喹啉和吲哚在 CuBr / TBHP 反应体系中可以进行 CDC 反应并得到了很好的收率(Scheme 6)[18]. 这一反应可以在没有干燥和惰性气体的条件下进行,对于反应条件要求不甚严格. 反应一般在吲哚的 3 位发生,如果 3 位被取代则得到 2 位取代产物. 带有供电和吸电子基团的吲哚衍生物都可以进行 CDC 反应,并且得到较好的收率.

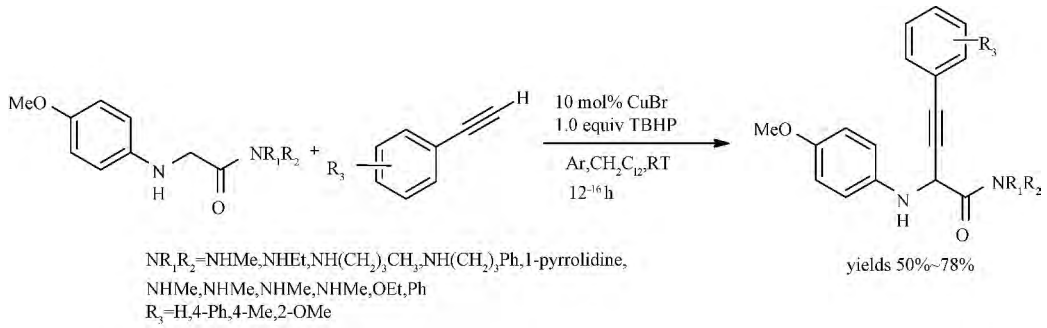
Tsuyuka Sugiishi 等[19] 利用便宜易得的二价锌在甲苯溶液中实现了炔基取代的叔胺与末端炔烃 CDC 反应的偶联,该催化反应条件温、操作简便、利用空气作为氧化剂,产物的最高收率可以达到 83%,反应底物范围比较广,具有潜在的实际应用价值(Scheme 7).



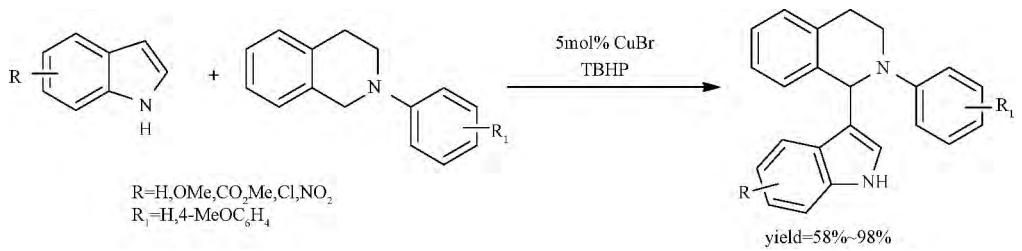
(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net




**Scheme 4**




**Scheme 5**

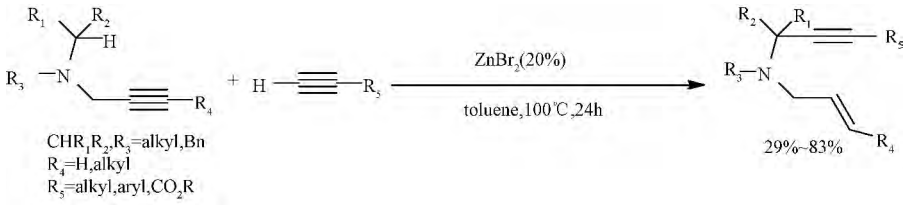



**Scheme 6**

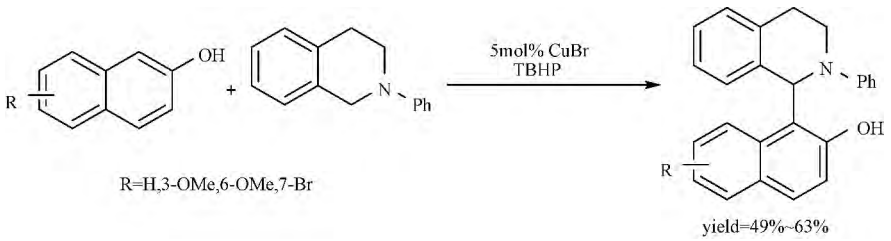
2-萘酚也是富电子的芳基化合物,是一种很好的亲核试剂. 事实上在 CuBr / TBHP 体系中,N-苯基四氢异喹啉和 2-萘酚成功的发生了 CDC 反应,同时也有二萘酚副产物生成(Scheme 8)[20]. 各种铜盐催化剂例



(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net




**Scheme 7**

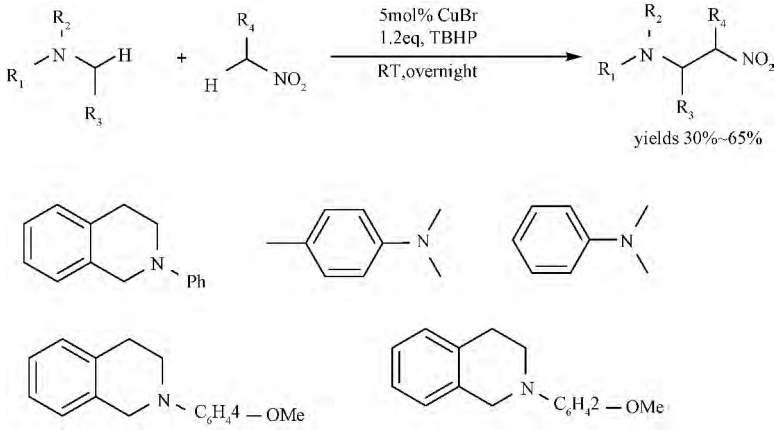



**Scheme 8**

如 CuI、CuCl、Cu(OTf)$_2$、$CuBr_2$ 和 $CuSO_4$ 都可以催化反应的进行,而在催化剂中 $CuBr_2$ 的效果最好.

### 1.3　烷基化 ($sp^3$-$sp^3$偶联)

$sp^3$ C—H 和 sp C—H 化合物以及 $sp^3$ C—H 和 $sp^2$C—H 化合物之间都可以进行 CDC 反应,那么 $sp^3$-$sp^3$偶联通过 CDC 反应是不是也可以发生呢? 李朝军课题组首先进行了这方面的工作. 他们选取了 α-$sp^3$ C—H 的四氢异喹啉和硝基甲烷作为底物,在 CuBr / TBHP 体系中成功的得到了类 aza-Henrry 反应的产物[21]. 在反应中硝基甲烷作为溶剂,在室温过夜得到了大于 90% 收率的好结果. 其它的铜催化剂例如 CuI、CuCl、Cu(OTf)$_2$、$CuBr_2$、$CuSO_4$、Cu(OAc)$_2$ 和 $CuCl_2$ 都做了尝试,而 CuBr 的结果最好. 通过 CDC 反应实现了各种叔胺和硝基烷烃的偶联,,提供了一种新的合成 β-硝基胺衍生物的方法 (Scheme 9).




**Scheme 9**

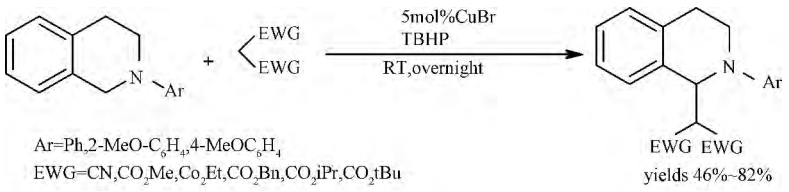
丙二酸酯是一种在有机合成中经常使用的化合物,由于它具有很好的亲核性,所以李朝军课题组将它和 N-苯基四氢异喹啉进行 CDC 反应,相应的得到了 β-二酯胺衍生物 (Scheme 10)[20].

用 CuBr/TBHP 体系,丙二酸酯和叔胺反应得到了较高的收率,催化剂 CuBr 的用量仅为 0.5%. 最近,Sodeoka 课题组用 N-Boc 四氢异喹啉和丙二酸在 Pd/DDQ 体系中成功的进行的 CDC 反应,并得到了 86% ee 值的产物[21].

另外,除了以上介绍的各种类型的 CDC 反应,李朝军课题组还发展了用小分子催化剂活化反应底物,经由 CDC 反应实现 C—C 偶联. DABCO 是 MBH 反应中常用的一种催化剂,用来活化带有吸电子基团的烯烃和醛或者 Shiff 碱反应. 李朝军课题组将其

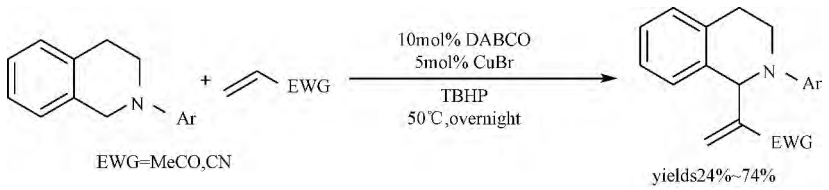


(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



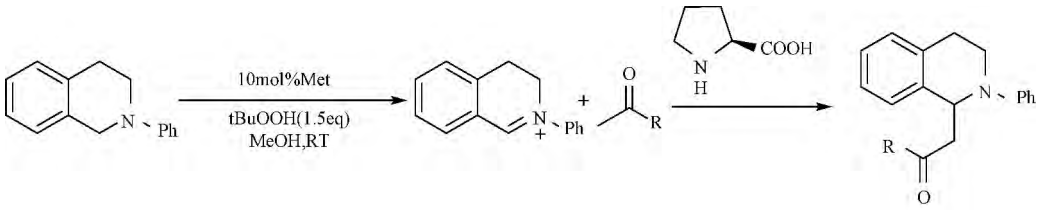

**Scheme 10**

运用到了 CDC 反应之中,活化烯腈和烯酮进攻活化 N 原子的 α-C—H 键后形成的叔胺阳离子,是一种类 aza-MBH 的反应,这也是将有机小分子运用到 CDC 反应中的首个例子(Scheme 11)[20].




**Scheme 11**

Klussmann 首次将烯胺催化引入到 CDC 反应中[22]:脯氨酸和酮缩合形成了具有很强亲核性的烯胺中间体,并由此进攻叔胺氧化得到的季胺阳离子中间体,进行类 Mannich 反应完成 CDC 反应,得到 β-氨基酮类化合物(Scheme 12).




**Scheme 12**

Klussmann 推测了铵正离子的双催化循环模型(Scheme 13),通过自由基这一路径叔胺底物氧化为铵阳离子中间体 I,而酮和脯氨酸经过缩合形成的亲核性的烯胺 II,烯胺亲核进攻铵阳离子中间体形成 C—C 键并得到的亚胺中间体 III. 最后亚胺中间体经过水解得到产物,然后脯氨酸和金属催化剂再生并循环使用.

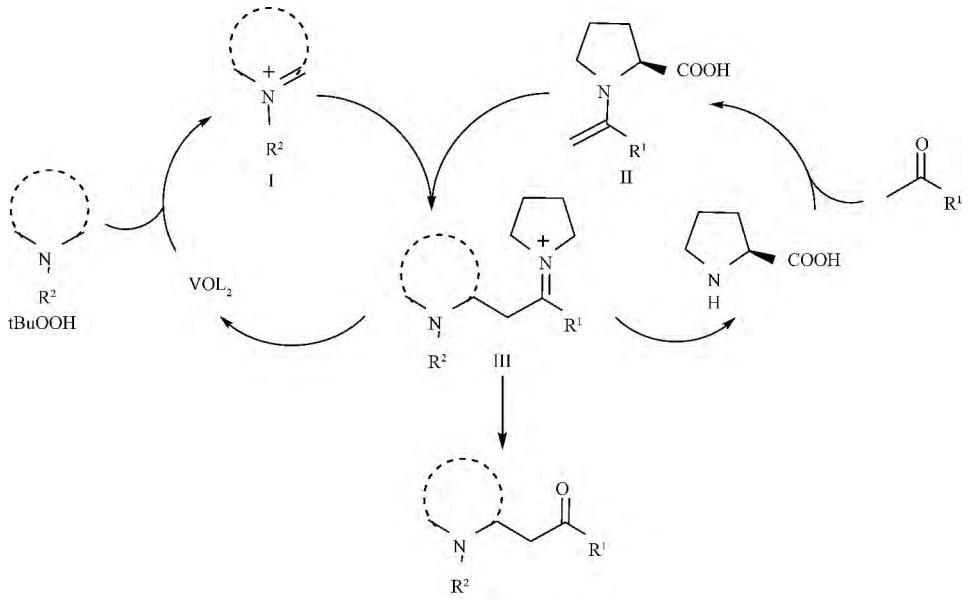
黄志真课题组[22,23],也开展了过渡金属和仲氨协同催化酮和叔胺的 CDC 反应研究. 在氧化的环境中,由过渡金属催化叔胺氧化得到季铵正离子中间体,而仲胺作为有机小分子催化剂可用来活化酮形成亲核性的烯胺中间体,随后由烯胺进攻季铵正离子进行类 Mannich 反应完成甲基酮和叔胺的 CDC 反应. 他们对各种不同的金属和仲氨催化剂进行筛选,得到了 CuBr 或 $Cu(OAc)_2$. $H_2O$ 和四氢吡咯这一最优的组合,并由此合成了一系列的 β-氨基酮化合物,并得到了 42% ~87% 的收率(Scheme 14). 除此之外,他们在类似条件下实现了 CuBr 催化吲哚和叔胺的 CDC 反应,合成了一系列的吲哚烷基化物(Scheme 15).

## 2 含有醚 O 原子 α-C—H 键的底物进行的 CDC 反应

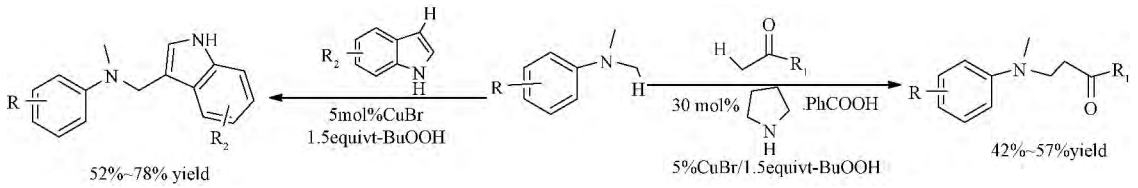
醚化合物中的 O 原子 α-C—H 键的官能化要比 N 原子 α-C—H 键的官能化更具有挑战性,因为前者有更高的氧化势能,因此要选用比 TBHP 更强的氧化剂. 之前已经有很多文献报道 2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌(DDQ)可以将醚化合物氧化成氧正离子化合物,因此选用 DDQ 作为氧化剂来代替 TBHP 来实现醚类化合物的 CDC 反应. 在 DDQ 作为氧化剂的环境下,用铟和铜作为催化剂实现了醚类化合物和丙二酸二甲酯 C—C 偶联(Scheme 16)[24]. 其中



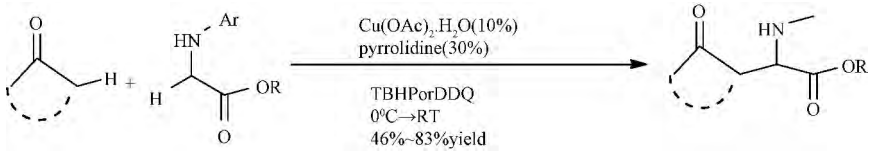
(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



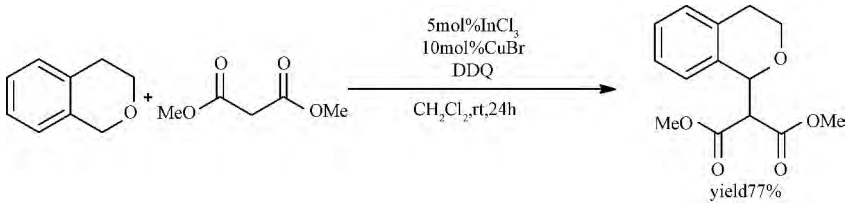

**Scheme 13**




**Scheme 14**




**Scheme 15**




**Scheme 16**

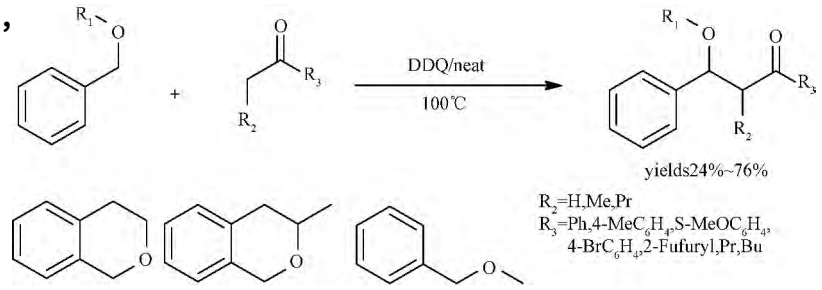
采用铟是为了和 DDQ 作用强化 DDQ 的氧化性，而铜的作用则是活化丙二酸二甲酯使其具有更好的亲核性.

令人遗憾的是 In/Cu/DDQ 这一体系似乎只能用于苄基醚和具有较高活性的丙二酸酯的 CDC 反应，而对于酮和醚化合物则没有很好的反应效果. 但是李朝军课题组发现，只使用 DDQ 作为氧化剂，而不实用任何的金属催化剂在 neat 条件下反而能促使酮化合物和醚的 CDC 反应，从而实现二者的 C—C 偶联[25]. 对于这一反应的机理，可能是在反应进行之中，由于 DDQ 可以捕获氢阳离子的作用，促使



(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

酮形成了烯醇结构，



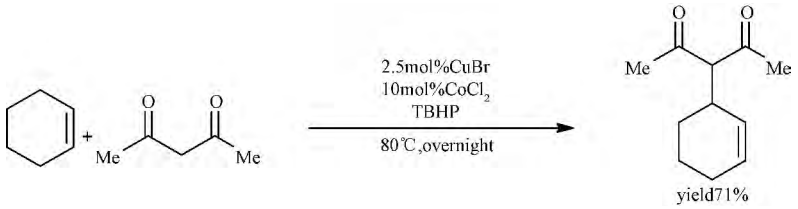

Scheme 17

化形成的含有不饱和双键的氧正离子中间体，实现了酮和醚的 CDC 反应.

## 3 烯丙基和苄基底物进行的 CDC 反应

### 3.1 烯丙基的烷基化

Pd 催化的烯丙基化合物的烷基化反应(Tsuji-Trost reaction)是形成 C—C 键的一种重要的方法[26]. 但是这类反应中在烯丙位一般都需要离去基团(例如碳酸酯或者醋酸酯基)，通过 Pd 的催化基团离去而亲核试剂进攻从而实现 C—C 偶联. 从理论上来说，直接使用烯丙位的 C—H 而不是离去基团可以节省合成离去基团的步骤，进而可以提高可以提高反应的效率. 通过研究发现使用 CuBr 和 $CoCl_2$ 做为双金属催化剂可实现 2,4-二羰基化合物和烯丙基化合物化合物进行 C—C 偶联(Scheme 18)[27].

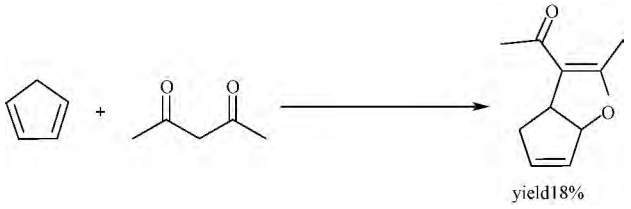



Scheme 18

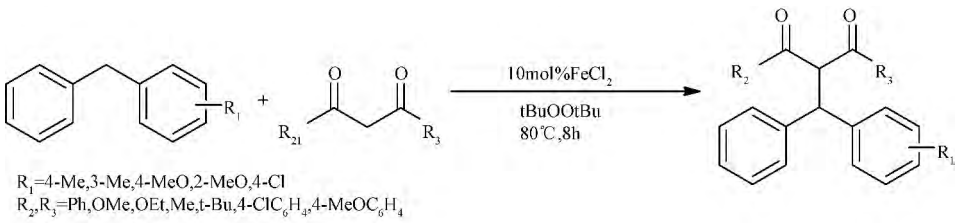
另外二烯烃化合物也可以和 2,4-二羰基化合物通过 CDC 反应实现 C—C 偶联. 非常有趣的是当使用环戊二烯作为底物和乙酰丙酮进行 CDC 反应时得到了二氢呋喃的衍生物(Scheme19).

### 3.2 苄基的烷基化($sp^3$-$sp^3$偶联)

用二甲苯和苯乙酰乙酸乙酯作为反应底物，李朝军课题组探讨了苄基的烷基化的可能性. 通过对催化剂的筛选，发现 $FeCl_2$ 的催化效果最为出色. 氧化剂则选用了过氧二叔丁基替代过氧化氢叔丁基，因为对于该反应，过氧二叔丁基的效果更好(Scheme 20)[28].




Scheme 19




Scheme 20

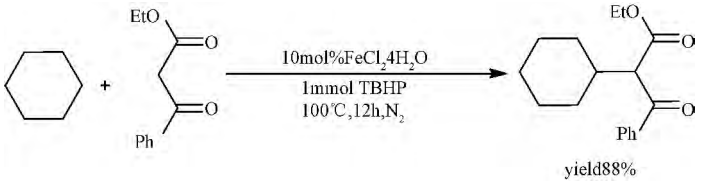


(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

## 4　以烷烃为底物进行的 CDC 反应

### 4.1　烷烃的烷基化( $sp^3$-$sp^3$偶联)

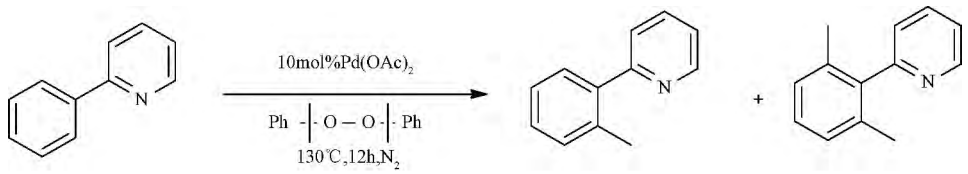
在所有的 C—H 键活化中,和不含有任何的官能团的简单烷烃进行 CDC 反应是最有挑战性的. Fenton [29] 和 Gif [30] 通过使用铁催化剂在温和的条件下实现了将烷烃的 C—H 键转化成 C—O 的反应. 而通过引入相应的底物,有可能使这一反应朝形成 C—C 键的方向发展. 用 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 作为催化剂,过氧化氢叔丁基做氧化剂,在氮保下 100 ℃反应 12 h 可得到目标产物( Scheme 21) [31] . 各种活化的亚甲基化合物和环己烷、环戊烷、环辛烷和环庚烷等都可以进行反应并且得到了较好的收率. 反应的机理可能是,在 $FeCl_2$ 的作用下过氧化物形成了烷氧基自由基,在自由基的作用下烷烃失去一个氢原子形成烷基自由基. 同时 Fe 和二羰基化合物结合形成烯醇的的结构,并进攻烷基自由基从而得到目标产物.




**Scheme 21**

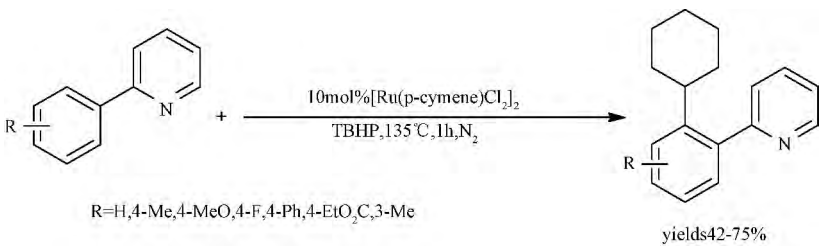
### 4.2　烷烃的芳基化

烷烃同过 CDC 反应实现了和烷基化合物的 C—C 偶联,那么烷烃和其它类型的化合物是不是也可以通过 CDC 反应实现偶联呢? 最近关于芳烃的 C—H 活化的报道层出不穷,通过 Pd 催化、Ru 催化和 Au 催化从而实现 C—C 偶联都有相关的报道. 李朝军课题组通过研究发现,在醋酸钯的催化下,2-苯基吡啶在过氧化物存在的环境下可以实现甲基化,而单价基和二甲基化的产物比例和氧化剂的用量有关( Scheme 22) [32] .




**Scheme 22**

但是该反应体系在 2-苯基吡啶和其它的烷烃如环己烷的中仅得到了微量的产物. 通过不断的摸索,Ru 催化剂和 TBHP 组成的反应体系成功的实现了环己烷和 2-苯基吡啶的偶联( Scheme 23) [33] . 其它的各种环烷烃都和 2-苯基吡啶反应,均得到了很好的收率. 反应的机理可能是,首先 Ru 催化 2-苯基吡啶 C—H 键活化,在 C—H 键中插入 Ru,进而通过烷烃的氢原子转移和促使烷烃 Ru 结合,最后反应中间体还原消除转移实现 C—C 偶联 [34] .




**Scheme 23**



(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

## 5 结 论

"绿色化学"是 21 世纪化学发展的主导方向,"化学反应的绿色化"体现了从源头消除污染的理念,因而是"绿色化学"的核心内容. CDC 偶联反应正是以发展化学合成中的绿色化学为理念应运而生的,在氧化条件下实现 C—H 键和 C—H 键直接偶联形成 C—C 键,从而构建复杂分子,是一种真正意义上的直线合成,体现了绿色合成的高效率和高原子经济性. 对 CDC 偶联反应研究的深入必将为以绿色化学为目标的下一个化学合成时代奠定坚实的基础.

## 参 考 文 献


[1] Corey E J, Cheng X M. The Logic of Chemical Synthesis [M]. New York: John Wiley & Sons, 1989.

[2] Crabtree R H. The Organometallic Chemistry of Transition Metals, 4th ed [M]. New York: Wiley Interscience, 2005.

[3] McQuillin F J, Parker D G, Stephenson G R. Transition Metal Organometallics for Organic Synthesis [M]. Cambridge: Cambridge University Press, UK, 1991.

[4] Crawley M L, Trost B M. Applications of Transition Metal Catalysis in Drug Discovery and Development: An Industrial Perspective [M]. John Wiley & Sons, 2012.

[5] McMurray L, Ohara F, Gaunt J M. Recent Developments in Natural Product Synthesis Using Metal-catalysed C – H Bond Functionalisation [J]. Chem Soc Rev, 2011, 40: 1885.

[6] Li C J. Cross-Dehydrogenative Coupling (CDC): Exploring C – C Bond Formations beyond Functional Group Transformations [J]. Acc Chem Res, 2009, 42: 335.

[7] Charles S Y, Dong M. Catalytic Dehydrogenative Cross-Coupling: Forming Carbon-Carbon Bonds by Oxidizing Two Carbon-Hydrogen Bonds [J]. Chem Rev, 2011, 111 (3): 1215.

[8] Liu C, Zhang H, Shi W, et al. A. Bond Formations between Two Nucleophiles: Transition Metal Catalyzed Oxidative Cross-Coupling Reactions [J]. Chem Rev, 2011, 111 (3): 1780.

[9] Leonard N J, Leubner G W. Reactions of Nitroparaffins with Pseudo Bases Related to Dihydroisoquinolinium Hydroxide [J]. J Am Chem Soc, 1949, 71: 3408.

[10] Murahashi S I, Komiya N, Terai H. Ruthenium-Catalyzed Oxidative Cyanation of Tertiary Amines with Hydrogen Peroxide and Sodium Cyanide [J]. Angew Chem Int Ed, 2005, 44: 6931.

[11] Li Z, Li C J. CuBr-Catalyzed Efficient Alkynylation of $sp^3$ C – H Bonds Adjacent to a Nitrogen Atom [J]. J Am Chem Soc, 2004, 126, 11810.

[12] McManus H A, Guiry P J. Recent Developments in the Application of Oxazoline-Containing Ligands in Asymmetric Catalysis [J]. Chem Rev, 2004, 104: 4151.

[13] Li Z, Li C J. Catalytic Enantioselective Alkynylation of Prochiral sp3 C – H Bonds Adjacent to a Nitrogen Atom [J]. Org Lett, 2004, 6: 4997.

[14] Twyman R M. Principles of Proteomics [M]. New York: BIOS Scientific Publishers, 2004: 1 – 350.

[15] Zhao L, Li C J. New Approaches to Functionalize Glycine Derivatives via Direct C – C Bond Formation [J]. Angew Chem Int Ed, 2008, 47: 7075.

[16] Wyvratt M J. Evolution of Angiotensin-Converting Enzyme Inhibitors Clin [J]. Physiol Biochem, 1988, 6: 217.

[17] Beak P, Zajdel W J, Reitz D B. Metalation and electrophilic substitution of amine derivatives adjacent to nitrogen: alpha-metallo amine synthetic equivalents [J]. Chem Rev, 1984, 84: 471.

[18] Li Z, Li C J. CuBr-Catalyzed Direct Indolation of Tetrahydroisoquinolines via Cross-Dehydrogenative Coupling between $sp^3$ C – H and $sp^2$ C – H Bonds [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127: 6968.

[19] Sugiishi T, Nakamura H. Zinc (II)-Catalyzed Redox Cross-Dehydrogenative Coupling of Propargylic Amines and Terminal Alkynes for Synthesis of *N*-Tethered 1,6-Enynes [J]. J Am Chem Soc, 2012, 134 (5): 2504 – 2507.

[20] Li Z, Bohle D S, Li C J. Cu-catalyzed cross-dehydrogenative coupling: A versatile strategy for C – C bond formations via the oxidative activation of $sp^3$ C – H bonds [J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2006, 103: 8928.

[21] Sasamoto N, Dubs C, Hamashima Y, et al. Pd (II) – Catalyzed Asymmetric Addition of Malonates to Dihydroisoquinolines [J]. J Am Chem Soc, 2006, 128: 14010.




(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[22] Abhishek S, Devarajulu S, Martin K. Oxidative coupling of amines and ketones by combined vanadium and organocatalysis [J]. Chem Commun, 2009, 3169.

[23] Yang F, Li J, Xie J, et al. Copper-Catalyzed Cross Dehydrogenative Coupling Reactions of Tertiary Amines with Ketones or Indoles [J]. Org Lett, 2010, 12 (22): 5214.

[24] Xie J, Huang Z Z. Cross-Dehydrogenative Coupling Reactions by Transition-Metal and Aminocatalysis for the Synthesis of Amino Acid Derivatives [J]. Angew Chem Int Ed, 2010, 49(52): 10181.

[24] Zhang Y, Li C J. Highly Efficient Cross-Dehydrogenative-Coupling between Ethers and Active Methylene Compounds [J]. Angew Chem Int Ed, 2006, 45: 1949.

[25] Zhang Y, Li C J. DDQ-Mediated Direct Cross-Dehydrogenative-Coupling (CDC) between Benzyl Ethers and Simple Ketones [J]. J Am Chem Soc, 2006, 128: 4242.

[26] Trost B M, Crawley M L. Asymmetric Transition-Metal-Catalyzed Allylic Alkylations: Applications in Total Synthesis [J]. Chem Rev, 2003, 103: 2921.

[27] Li Z, Li C J. Catalytic Allylic Alkylation via the Cross-Dehydrogenative-Coupling Reaction between Allylic $sp^3$ C – H and Methylenic $sp^3$ C – H Bonds [J]. J Am Chem Soc, 2006, 128: 56.

[28] Li Z, Cao L, Li C J. $FeCl_2$-Catalyzed Selective C – C Bond Formation by Oxidative Activation of a Benzylic C – H Bond [J]. Angew. Chem. Int. Ed, 2007, 46: 6505.

[29] Walling C. Intermediates in the Reactions of Fenton Type Reagents [J]. Acc Chem Res, 1998, 31: 155.

[30] Barton D H R, Doller D. The selective functionalisation of saturated hydrocarbons: Gif and all that [J]. Pure Appl Chem, 1991, 63: 1567.

[31] Zhang Y, Li C J. Highly Efficient Direct Alkylation of Activated Methylene by Cycloalkanes [J]. Eur J Org Chem, 2007: 4654.

[32] Zhang Y, Feng J, Li C J. Palladium-Catalyzed Methylation of Aryl C – H Bond by Using Peroxides [J]. J Am Chem Soc, 2008, 130: 2900.

[33] Deng G, Zhao L, Li C J. Ruthenium-Catalyzed Oxidative Cross-Coupling of Chelating Arenes and Cycloalkanes [J]. Angew Chem Int Ed, 2008, 47: 6278.

[34] Chatani N, Ie Y, Kakiuchi F, et al. $Ru_3(CO)_{12}$-Catalyzed Reaction of Pyridylbenzenes with Carbon Monoxide and Olefins. Carbonylation at a C – H Bond in the Benzene Ring [J]. J Org Chem, 1997, 62: 2604.

# The Research Progress of Cross-dehydrogenative-coupling

Zuo Changsheng[1]　Zhang Hongying[2]　Yan Xueming[3]

(1. Yongxin County Luxi Township He dong Primary School, Jiangxi Ji'an　343403;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Heng yang　421001;
3. Hengyang Finace Economics and Industry Polytechnic, Hengyang　421001)

**Abstract**

Cross-dehydrogenative-coupling (CDCreaction) is the direct synthesis of C – C bond through the two C – H bonds elimination under oxidative conditions with high efficiency and high atom economy. In this paper, the CDC reaction was sumarized according to the following classification, the CDC reaction of α – C – H bond of nitrogen in amines; the CDC reaction of α – C – H bond of oxygen in ethers; the CDC reaction of allylic and benzylic C – H bonds; and the CDC reactions alkane C-Hbonds.

**Key words:** cross-dehydrogenative-coupling, C – H activation, oxidative coupling.



(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net