

铜催化脘类化合物苄位 sp^3 C—H 键胺化反应：合成喹唑啉衍生物

张茜 吕允贺 李燕 熊涛 张前*

(东北师范大学化学学院 长春市 130024)

摘要 报道了 *N*-芳基脘类化合物苄位 sp^3 C—H 键的分子内直接胺化反应，以 42%~82% 的收率成功合成了一系列多取代的喹唑啉衍生物，并初步研究了该反应的机理。

关键词 铜; *N*-芳基脘; C—N 键形成; 喹唑啉衍生物

Copper-Catalyzed Benzylic sp^3 C—H Amination Reaction of Amidines : Synthesis of Quinazoline Derivatives

Zhang, Qian Lü, Yunhe Li, Yan Xiong, Tao Zhang, Qian*

(Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

Abstract Quinazoline motif is an important heterocyclic framework, which widely exists in many biologically active molecules and natural products. Although numerous synthetic efforts have been made for the preparation of quinazoline derivatives in recent years, it is still highly desirable to search for a more convenient and efficient approach. As part of our ongoing interest in transition-metal-catalyzed C—H functionalization, herein, we report a novel copper-catalyzed synthesis of quinazoline derivatives from amidines. During these transformations, the selectivity of benzylic sp^3 C—H over aryl sp^2 C—H bond was efficiently realized. Various 2-arylquinazoline derivatives were obtained in moderate to good yields. A representative procedure for the copper-catalyzed construction of quinazolines from amidines is as following: *N*-(*o*-tolyl)benzimidamide (**1a**, 0.4 mmol, 89.7 mg), $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (0.04 mmol, 13.8 mg) and Ag_2CO_3 (0.8 mmol, 219 mg) were added to a 25 mL sealed tube, followed by addition of DMF (2 mL). The mixture was stirred at 140 °C for 10 h. After cooling to room temperature, the mixture was poured into ice-water and extracted with CH_2Cl_2 (15 mL $\times$ 3). The combined organic layers were dried (Na_2SO_4), filtered over Celite, evaporated *in vacuo*. The residue was purified by a shot flash silica gel column chromatography (petroleum ether/ethyl acetate, *V*: *V* = 15 : 1) to afford the product **2a** (71%, 62.4 mg).

Keywords copper; *N*-arylamidines; C—N bond formation; quinazoline derivatives

1 引言

喹唑啉是一类重要的含氮杂环化合物，很多具有显著的抗肿瘤^[1]、抗病毒^[2]及抗结核^[3]活性的药物以及天然产物中都含有这一结构。虽然目前已有较多关于喹唑啉类化合物合成方法的报道^[4]，但是开发更加简洁高效的方法，例如通过氧化偶联反应^[5]从 sp^3 C—H 键出发直接构建 C—N 键^[6]来合成喹唑啉及其衍生物，仍然十分必要。

近年来，过渡金属催化的 C—H 键活化反应^[7]及其直接胺化反应取得了很大的进展，利用这一策略已经成功地实现了包括吡啶^[8,9]、苯并内磺酰胺^[10]、喹唑啉^[11]、 β -内酰胺^[12]、苯并咪唑^[13]、吡咯^[14]在内的许多种含氮^[15]及含氧^[16]杂环类化合物的构筑。例如：2008 年，Buchwald 小组^[13a]从 *N*-芳基脘类底物出发，通过铜催化 C—H 键直接胺化反应构建了苯并咪唑类化合物。施章

杰课题组^[13b]也从同样的底物出发，利用钯催化的 C—H 键活化反应实现了苯并咪唑的合成。但是在上述两个例子中，即使在导向基团临近位置有苄基 sp^3 C—H 键存在的情况下^[13b]，C—N 键形成的反应仍然高选择性的发生在导向基团临近位置的芳环 sp^2 C—H 键。最近，Chiba 课题组^[11]报道了铜催化的 sp^3 C—H 胺化反应，并实现了一例由 *N*-(2,6-二甲基)苯基脘出发，通过 C—N 键形成反应来构建 2-芳基喹唑啉。近年来，我们课题组也一直致力于过渡金属催化 C—H 键官能团化^[17]以及 C—N 键形成反应^[17]的研究。2013 年，我们课题组以三氟甲磺酸铜作为催化剂，Selectfluor 作为氧化剂，利用 DMF, DMA, DMSO 等常见溶剂分子中与杂原子相连的 sp^3 C—H 键作为一碳合成子，实现了脘类化合物的分子间高效[5+1]环合构建 2-芳基喹唑啉类化合物^[18]。综上所述，我们推测如果选择适当的催化剂体系，可以使 sp^3 C—H 优于 sp^2 C—H 发生分子内 C—N 键形成反应，从

* E-mail: Zhangq651@nenu.edu.cn

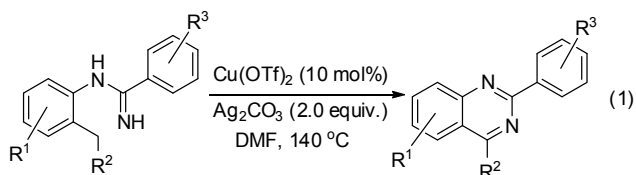
Received August 14, 2014; published October 10, 2014.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21172033, 21372041) and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (No. 20110043110002).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21172033, 21372041)及高等学校博士点基金(No. 20110043110002)资助。

而实现 *N*-芳基脒类底物的环合来构建喹啉衍生物.



2 结果与讨论

2.1 反应条件的优化

首先, 我们尝试使用 *N*-芳基脒(**1a**, 0.4 mmol)作为底物, Cu(OTf)₂ (0.04 mmol)作为催化剂, Ag₂CO₃ (0.8 mmol)作为氧化剂, DCE (2 mL)作为溶剂, 在 140 °C 的条件下搅拌 10 h, 以 55% 的收率得到了预期产物 2-(邻-甲基苯基)-苯基喹啉(**2a**, 图 1). 随后为了进一步提高反应产率, 我们分别从催化剂、氧化剂以及溶剂等几个方面进行了反应条件的优化, 结果列于表 1 中. 可以看到, 当使用 CuCl, [Cu(CH₃CN)₄]PF₆, CuOAc, Cu(OAc)₂, Cu(OOCCF₃)₂ 以及 CuBr₂ 作为催化剂时, 反应虽能进行, 但是收率均较低(20%~40%, 表 1, Entries 2~6). 在确定 Cu(OTf)₂ 为此反应的催化剂后, 我们又对氧化剂进行了筛选(表 1, Entries 7~9), 使用 Ag₂O 时反应的收率明显降低(36%, 表 1, Entry 7), 使用其他氧化剂, 如 Ce(SO₄)₂ 或过氧化叔丁醇(TBHP)时收率也有所降低(41%~31%, 表 1, Entries 8, 9). 另外, 当向体系中加入 AgNO₃ 或者 Selectfluor 时, 该反应不能发生(表 1, Entries 10, 11), 而 O₂ 作为氧化剂时只能得到痕量的产物(表 1, Entry 12), 因此氧化剂确定为 Ag₂CO₃. 该反应在没有催化剂或氧化剂存在时不能发生(表 1, Entries 13, 14). 随后我们尝试了甲苯、乙腈、DMSO 等作为反应溶剂, 反应收率都有明显下降(表 1, Entries 15~17). 当使用 DMF 作溶剂时, 反应收率提高至 71% (表 1, Entry 18). 因此, 我们得出的最优反应条件是 **1a** (0.4 mmol), Cu(OTf)₂ (0.04 mmol), Ag₂CO₃ (0.8 mmol), DMF (2 mL), 140 °C 反应 10 h.

2.2 底物普适性的考察

在最优反应条件下, 我们对底物的普适性进行了考察(表 2). 正如表 2 中描述的, 从一系列的脒衍生物出发均能以中等到较高的产率获得预期的喹啉产物. 与 C=N 双键相连的苯环上取代基 R³ 可以是邻位、对位、间位的甲基(59%~71%, **2a**~**2c**), 甲氧基(47%, **2d**)、卤原子如氯(57%, **2e**)、苯环(82%, **2f**)等. 当与氮原子相连的苯环上取代基 R¹ 是甲基、甲氧基或氯原子时, 均以中等到较高的收率获得了目标产物(**2g**~**2k**). 从表 2 中数据可以看出, 当 R¹ 甲基在氮原子的对位及间位时, 产物 **2g**, **2h** 的收率分别为 82% 和 51%, 但当 R¹ 甲基在氮原子

表 1 反应条件的优化

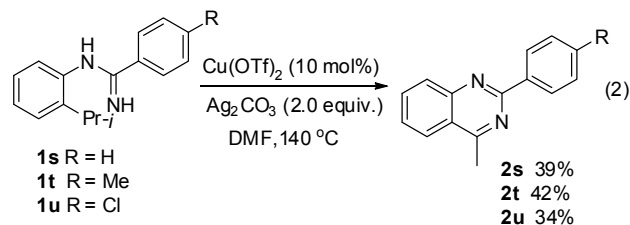
Table 1 Optimization of the reaction conditions^a

Entry	Catalyst	Oxidant	Solvent	Yield of 2a ^b /%
1	Cu(OTf) ₂	Ag ₂ CO ₃	DCE	55
2	CuCl	Ag ₂ CO ₃	DCE	34
3	[Cu(CH ₃ CN) ₄]PF ₆	Ag ₂ CO ₃	DCE	34
4	CuOAc	Ag ₂ CO ₃	DCE	40
5	Cu(OAc) ₂	Ag ₂ CO ₃	DCE	20
6	Cu(OOCCF ₃) ₂	Ag ₂ CO ₃	DCE	30
7	Cu(OTf) ₂	Ag ₂ O	DCE	36
8	Cu(OTf) ₂	Ce(SO ₄) ₂	DCE	41
9	Cu(OTf) ₂	TBHP	DCE	37
10	Cu(OTf) ₂	AgNO ₃	DCE	NR
11	Cu(OTf) ₂	Selectfluor	DCE	NR
12	Cu(OTf) ₂	O ₂	DCE	trace
13	None	Ag ₂ CO ₃	DCE	NR
14	Cu(OTf) ₂	None	DCE	NR
15	Cu(OTf) ₂	Ag ₂ CO ₃	Toluene	36
16	Cu(OTf) ₂	Ag ₂ CO ₃	Acetonitrile	22
17	Cu(OTf) ₂	Ag ₂ CO ₃	DMSO	29
18	Cu(OTf) ₂	Ag ₂ CO ₃	DMF	71

^a Reactions were carried out with **1a** (0.4 mmol), catalyst (0.04 mmol, 0.1 equiv.) and oxidant (0.8 mmol, 2.0 equiv.) in DMF (2 mL) at 140 °C for 10 h.

^b Yield of the isolated product.

邻位时, 产物 **2i** 收率为 42%, 另有 57% 的底物 **1a** 被回收, 这一现象可能是由于空间效应导致的. 值得一提的是, 产物 **2e**, **2k**, **2q** 以及 **2r** 芳环上的卤原子使得二芳基喹啉的进一步官能团化成为可能. 随后我们用乙基或苄基取代与氮原子成环的甲基时, 该反应仍可以顺利进行, 分别以 74% 及 63% 的收率获得相应的喹啉产物 **2l** 及 **2m**. 当用异丙基取代甲基时, 我们分别得到了去甲基的喹啉产物 **2s** (39%), **2t** (42%) 和 **2u** (34%) (Eq. 2).



另外, 我们还对该反应苄位 C—H 键的反应活性进行了考察(Eq. 3). 我们选择氮原子邻位同时含有乙基与甲基的芳基脒 **1v** 作为底物, 在最优反应条件(表 1, Entry 18)下反应 10 h 后, 分离得到了产物 **2va** 与产物 **2vb** 的

混合物, 总收率 30%, 其中 **2va** 收率 24%, **2vb** 收率 6%. 上述实验结果说明在此类环合反应中苄位二级 C—H 键的活性比一级 C—H 键的活性高.

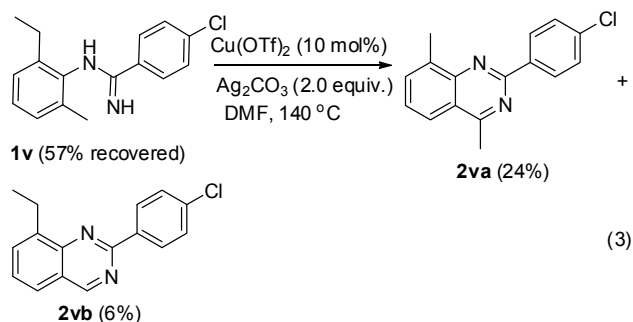
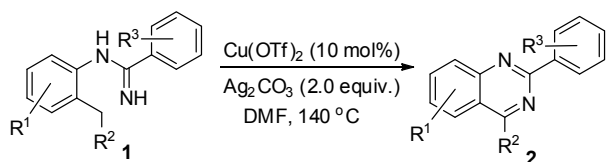


表 2 底物的普适性考察

Table 2 Substrate scope of the reaction^{a,b}



Product	Yield/%	Product	Yield/%
	71		49
	54		57
	59		74
	47		63
	57		67
	82		49

续表

Product	Yield/%	Product	Yield/%
	82		56
	51		55
	42		64

^a Reactions were carried out with **1** (0.4 mmol), $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (0.1 equiv.) and Ag_2CO_3 (2.0 equiv.) in DMF (2 mL) at 140 °C for 10 h. ^b Yield of the isolated product.

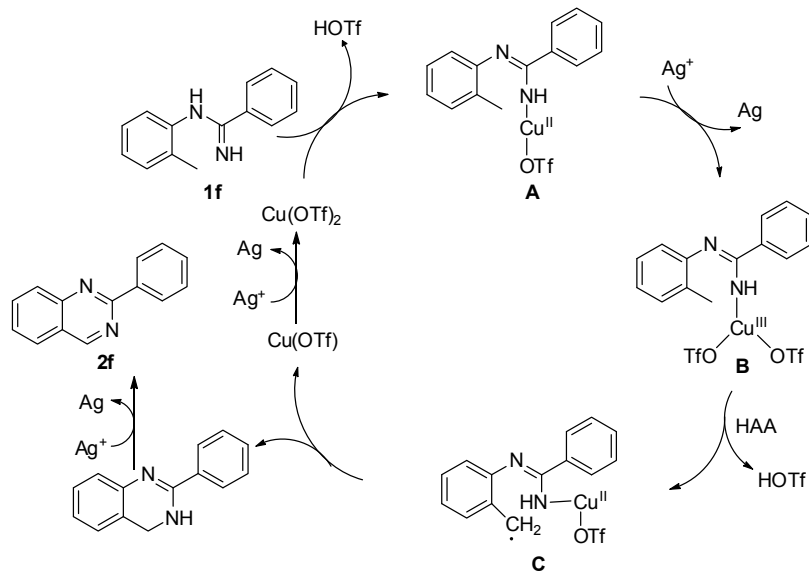
3 可能的反应机理和结论

为了验证反应的机制, 我们用脒 **1a** 作为底物, 在最优反应条件(表 1, Entry 18) 下, 向体系中加入不同剂量的自由基抑制剂 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)并对反应进行监测. 我们发现当 BHT 的用量为 0.08 mmol (0.2 equiv.)时, 反应进行的十分缓慢, 10 h 后产物 **2a** 的收率仅有 23%. 增加 BHT 的用量到 0.2 mmol (0.5 equiv.)时, 反应不能发生, 底物全部回收. 根据以上的实验结果, 我们推测该反应可能经历了自由基历程(Scheme 1). 以底物 **1f** 的反应为例: 首先, 底物 **1f** 与三氟甲磺酸铜反应生成二价铜物种 **A**, **A** 被 Ag_2CO_3 氧化成三价铜中间体 **B**^[19], 随后发生三价铜作用下的氢原子攫取生成苄基自由基 **C**. 接着 **C** 发生自由基环合反应生成二氢喹啉并脱去一分子三氟甲磺酸亚铜, 最后二氢喹啉氧化脱氢得到喹啉产物 **2f**. 而生成的一价铜被银离子氧化成二价铜继续接下来的催化循环.

总之, 我们发展了一种简单、高效的合成 2-芳基喹啉衍生物的新方法, 实现了苄基 sp^3 C—H 键优于芳基 sp^2 C—H 键成环反应的选择性. 该反应具有较好的底物普适性和较高的产物收率, 所得到的喹啉可以进一步官能团化, 为合成一系列含有 2-芳基喹啉骨架的药物及生物活性分子提供了一种新方法.

4 实验部分

铜催化的 *N*-芳基脒类化合物合成 2-芳基喹啉衍生物的实验方法: 向干燥的 25 mL 密封反应管中分别加入苯基脒 **1a** (0.4 mmol)、三氟甲磺酸铜(0.04 mmol)、碳酸银(0.8 mmol)和 DMF (2 mL), 随后将反应管密封, 140 °C 条件下搅拌 10 h. 反应完毕冷却至室温, 将反应混合



图式 1 铜催化的喹啉的合成反应机理。

Scheme 1 Mechanism of copper-catalyzed synthesis of quinazoline.

物倾倒入冰水中并用二氯甲烷萃取(15 mL×3), 合并有机相并用硫酸钠干燥, 减压浓缩后得到的混合物进行柱层析(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=15:1$)分离纯化, 得到 2-芳基喹啉产物 **2a** (62.4 mg, 71%)。

本工作所使用的脒类底物的合成方法参见参考文献[20, 13a, 13b]。

References

- [1] (a) Henderson, E. A.; Bavetsias, V.; Theti, D. S.; Wilson, S. C.; Clauss, R.; Jackman, A. L. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 5020. (b) Doyle, L. A.; Ross, D. D. *Oncogene* **2003**, *22*, 7340. (c) Foster, A.; Coffrey, H. A.; Morin, M. J.; Rastinejad, F. *Science* **1999**, *286*, 2507.
- [2] (a) Chien, T. C.; Chen, C. S.; Yu, F. H.; Chern, J. W. *Chem. Pharm. Bull.* **2004**, *52*, 1422. (b) Herget, T.; Freitag, M.; Morbitzer, M.; Kupfer, R.; Stamminger, T.; Marschall, M. *Antimicrob. Agents Chemother.* **2004**, *48*, 4154.
- [3] (a) Waisser, K.; Gregor, J.; Dostal, H.; Kunes, J.; Kubicova, L.; Klimesova, V.; Kaustova, J. *Farmaco* **2001**, *56*, 803. (b) Kunes, J.; Bazant, J.; Pour, M.; Waisser, K.; Slosarek, M.; Janota, J. *Farmaco* **2000**, *55*, 725.
- [4] For recent reviews about the synthesis of quinazolines and its derivatives, see: (a) Connolly, D. J.; Cusack, D.; O'Sullivan, T. P.; Guiry, P. J. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10153. (b) Michael, J. P. *Nat. Prod. Rep.* **2007**, *24*, 223. For the recent reports of quinazolines, see: (c) Deng, L. Q.; Zhong, H.; Wang, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 414. (邓兰青, 钟宏, 王帅, 有机化学, **2014**, *34*, 414.) (d) Yang, X. H.; Wang, X.; Wu, M. H. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 1015. (杨绪红, 王翔, 吴鸣虎, 有机化学, **2014**, *34*, 1015.) (e) Liu, H. B.; Xu, H. J.; Lü, P.; Pan, N. N.; Li, S. Q. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 674. (刘海彬, 徐惠娟, 吕萍, 潘宁宁, 李双奇, 化学学报, **2012**, *70*, 674.) (f) Zhang, M. M.; Liu, Y.; Wang, X. S. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 1682. (张梅梅, 刘蕴, 王香善, 有机化学, **2014**, *34*, 1682.) (g) Ou, J. J.; Liu, K. C.; Wang, Y.; Zhang, H.; Liu, R. Q.; Li, Q. B.; Wang, Q. M.; Li, Y. Q.; Rui, C. H.; Liu, S. Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 526. (欧俊军, 刘克昌, 王毅, 张浩, 刘瑞全, 李奇博, 汪清民, 李永强, 芮昌辉, 刘尚钟, 有机化学, **2014**, *34*, 526.) (h) Liu, J. H.; Liu, Y.; Jian, J. Y.; Bao, X. P. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 370. (刘军虎, 刘勇, 蹇军友, 鲍小平, 有机化学, **2013**, *33*, 370.)
- [5] (a) Shi, W.; Liu, C.; Lei, A. W. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2761. (b) Liu, C.; Zhang, H.; Shi, W.; Lei, A. W. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1780. (c) Zhao, Y. S.; Wang, H. B.; Hou, X. H.; Hu, Y. H.; Lei, A. W.; Zhang, H.; Zhu, L. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15049. (d) Liu, C.; Jin, L. Q.; Lei, A. W. *Synlett* **2010**, *17*, 2527.
- [6] (a) Tang, C. H.; Yuan, Y. Z.; Cui, Y. X.; Jiao, N. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 7480. (b) Zhang, C.; Xu, Z. J.; Zhang, L. R.; Jiao, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 11088. (c) Zhang, C.; Xu, Z. J.; Zhang, L. R.; Jiao, N. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 5258. (d) Xu, Z. J.; Zhang, C.; Jiao, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 11367. (e) Zhang, B.; Feng, P.; Sun, L. H.; Cui, Y. X.; Ye, S.; Jiao, N. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9198. (f) Wu, G.; Su, W. P. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5278. (g) Zhao, H. Q.; Shang, Y. P.; Su, W. P. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5106. (h) Lü, T. Y.; Wang, Z.; You, J. S.; Lan, J. B.; Gao, G. J. *Org. Chem.* **2013**, *78*, 5723. (i) Li, X. Y.; Li, B. J.; You, J. S.; Lan, J. B. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 1925.
- [7] (a) Ma, Y. Y.; Li, W.; Yu, B. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 541. (马玉勇, 李微, 俞飏, 化学学报, **2013**, *71*, 541.) (b) Pan, F.; Shi, Z. J. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1679. (潘菲, 施章杰, 化学学报, **2012**, *70*, 1679.) (c) Liu, D. J.; Yu, H. Z.; Fu, Y. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 1385. (刘丁嘉, 于海珠, 傅尧, 化学学报, **2013**, *71*, 1385.)
- [8] (a) Nguyen, Q.; Sun, K.; Driver, T. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7262. (b) Neumann, J. J.; Rakshit, S.; Dröge, T.; Glorius, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 6892. (c) Shi, R. Y.; Lu, L. J.; Zhang, H.; Chen, B. R.; Sha, Y. C.; Liu, C.; Lei, A. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 10582.
- [9] (a) Nades, E. T.; Daugulis, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7. (b) He, G.; Zhao, Y.; Zhang, S.; Lu, C.; Chen, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3. (c) Sun, K.; Sachwani, R.; Richert, K. J.; Driver, T. G. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3598. (d) Yang, L.; Ma, Y. H.; Song, F. J.; You, J. S. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3024.
- [10] (a) Ichinose, M.; Suematsu, H.; Yasutomi, Y.; Nishioka, Y.; Uchida, T.; Katsuki, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 9884. (b) Ruppel, J. V.; Kamble, R. M.; Zhang, X. P. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4889.
- [11] Wang, Y. F.; Chen, H.; Zhu, X.; Chiba, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11980.
- [12] (a) Wang, Z.; Ni, J.; Kuninobu, Y.; Kanai, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 3496. (b) Li, W.; Liu, C.; Zhang, H.; Ye, K. Y.; Zhang, G. H.; Zhang, W. Z.; Duan, Z. L.; You, S. L.; Lei, A. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 2443.
- [13] (a) Brasche, G.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1932. (b) Xiao, Q.; Wang, G.; Liu, W. H.; Meng, F. K.; Chen, J. H.; Yang, Z.; Shi, Z. J. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7292. (c) Wang, H. G.; Wang, Y.; Peng, C. L.; Zhang, J. C.; Zhu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13217.
- [14] (a) Gao, M.; He, C.; Chen, H. Y.; Bai, R. P.; Cheng, B.; Lei, A. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 6958. (b) Meng, L. K.; Wu, K.; Liu, C.; Lei, A. W. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5853. (c) Ke, J.; He, C.; Liu, H. Y.; Li, M. J.; Lei, A. W. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7549.
- [15] (a) Li, L. J.; Zhang, Y. Q.; Zhang, Y.; Zhu, A. L.; Zhang, G. S. *Chin.*

- Chem. Lett.* **2014**, 25, 1161. (b) Wang, H. B.; Wang, L.; Shang, J. S.; Li, X.; Wang, H. Y.; Gui, J.; Lei, A. W. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 76. (c) Liu, J.; Fan, C.; Yin, H. Y.; Qin, C.; Zhang, G. T.; Zhang, X.; Yi, H.; Lei, A. W. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 2145. (d) He, C.; Hao, J.; Xu, H.; Mo, Y. P.; Liu, H. Y.; Hao, J. J.; Lei, A. W. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11073. (e) Gao, M.; Tian, J.; Lei, A. W. *Chem. Asian J.* **2014**, 9, 2068.
- [16] (a) Zhang, X. Y.; Fang, L. L.; Liu, N.; Wu, H. Y.; Fang, X. S. *Chin. Chem. Lett.* **2012**, 23, 1129. (b) He, C.; Guo, S.; Ke, J.; Hao, J.; Xu, H.; Chen, H. Y.; Lei, A. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5766. (c) Huang, Z. L.; Jin, L. Q.; Feng, Y.; Peng, P.; Yi, H.; Lei, A. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 7151. (d) Meng, L. K.; Zhang, G. H.; Liu, C.; Wu, K.; Lei, A. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 10195.
- [17] (a) Xiong, T.; Li, Y.; Bi, X.; Lv, Y. H.; Zhang, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 7140. (b) Li, Y.; Li, Z. S.; Xiong, T.; Zhang, Q.; Zhang, X. Y. *Org. Lett.* **2012**, 14, 3522.
- [18] (a) Sun, K.; Li, Y.; Xiong, T.; Zhang, J. P.; Zhang, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1694. (b) Xiong, T.; Li, Y.; Lv, Y. H.; Zhang, Q. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6831. (c) Ni, Z. K.; Zhang, Q.; Xiong, T.; Zheng, Y. Y.; Li, Y.; Zhang, H. W.; Zhang, J. P.; Liu, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 1244. (d) Xiong, T.; Li, Y.; Mao, L. J.; Zhang, Q.; Zhang, Q. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2246. (e) Zhang, H. W.; Pu, W. Y.; Xiong, T.; Li, Y.; Zhou, X.; Sun, K.; Liu, Q.; Zhang, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 2529. (f) Lv, Y. H.; Li, Y.; Xiong, T.; Pu, W. Y.; Zhang, H. W.; Sun, K.; Liu, Q.; Zhang, Q. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6439. (g) Lv, Y. H.; Zheng, Y. Y.; Li, Y.; Xiong, T.; Zhang, J. P.; Liu, Q.; Zhang, Q. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 8866.
- [19] Bhadra, S.; Matheis, C.; Katayev, D.; Gooßen, L. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 9279.
- [20] Singh, B.; Collins, J. C. *Chem. Commun.* **1971**, 498.

(Zhao, C.)