

可见光促进(氮杂)芳香胺与重氮乙酸乙酯的 *N*-烷基化反应

赵亚婷^{a,b,c} 刘帆^c 汪秋安^{*,a} 夏吾炯^{*,c}

(^a 湖南大学化学化工学院 长沙 410000)

(^b 衢州学院化学与材料工程学院 衢州 324000)

(^c 哈尔滨工业大学(深圳)理学院 深圳 518055)

摘要 本工作利用可见光催化剂和 Lewis 酸双催化体系,在可见光条件下实现了重氮乙酸乙酯与苯胺衍生物或氮杂芳烃的 *N*-烷基化反应,合成了一系列 α -氨基酸类化合物.该反应条件温和,有良好的官能团兼容性和底物普适性.机理验证实验证明该反应涉及了自由基机理,由重氮盐在光催化剂作用下通过 proton-coupled electron transfer (PCET)过程形成了烷基自由基,并在 Lewis 酸催化作用下与胺发生自由基偶联反应形成 *N*-烷基化产物.这种新的催化机制进一步丰富了重氮化合物在可见光化学反应中的应用类型与范围.

关键词 可见光;重氮化合物;自由基;*N*-烷基化

Visible-Light-Promoted *N*-Alkylation Reactions of (aza)Aromatic Amines with Ethyl Diazoacetate

Zhao, Yating^{a,b,c} Liu, Fan^c Wang, Qiuan^{*,a} Xia, Wujiong^{*,c}

(^a College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410000)

(^b College of Chemical and Material Engineering, Quzhou University, Quzhou 324000)

(^c School of Science, Harbin Institute of Technology (Shenzhen), Shenzhen 518055)

Abstract Unnatural α -amino acid derivatives are greatly important in pharmaceuticals and biochemicals owing to their diverse biological activities, and usually serve as versatile building blocks in organic synthesis as well. A variety of approaches have been developed to prepare α -amino acid derivatives, among which N—H insertion reactions of diazo compounds are considered to be one of the most direct methods. These N—H insertion reactions typically proceed through carbene active intermediates that derived from diazo compounds by UV-induction or metal catalysis. As a green and powerful avenue to organic synthesis, visible-light-mediated methodology has also been applied to N—H insertion of diazo compounds principally through carbene intermediates. Due to the single reaction mechanism of these reactions, however, the scope of diazo compounds were limited to α -aryl diazoacetates that can directly absorb the visible-light. Therefore, exploring new activation modes is conducive to expanding the applicable scope and reaction type of diazo compounds in visible-light-mediated reactions. Herein we report visible-light-promoted *N*-alkylation reactions of (aza)aromatic amines with ethyl diazoacetate based on the mechanism of proton-coupled electron transfer (PCET). A series of α -amino acid derivatives were synthesized by the combination of photocatalyst and Lewis-acid catalyst. This method featured in mild reaction conditions, good functional group tolerance and wide range of substrate scope. Mechanism experiments indicated the reaction involved in radical intermediate rather than carbene that engaged in conventional N—H insertion reactions. According to the fluorescence quenching experiment, the alkyl radical intermediate was formed by the PCET step between ethyl diazoacetate and excited photocatalyst. And then radicals cross-coupling occurred under the coordination of Lewis-acid to produce the final *N*-alkylation products. This new catalytic strategy expands the applications of diazo compounds in visible-light chemical reactions. The general procedure for the visible-light-promoted *N*-alkylation reactions of (aza)aromatic amines with ethyl diazoacetate is as following: Aniline **1a** (0.1 mmol), ethyl diazoacetate **2** (0.2 mmol), Fe(OTf)₂ (0.02 mmol) and photocatalyst [Ir(ppy)₂(NCMe)₂]PF₆ (0.005 mmol) were dissolved in MeOH (2 mL). Then the mixture was degassed via a “freeze-pump-thaw” procedure (3 times). After that, the resulting mixture was stirred under irradiation of 30 W blue LEDs at room temperature. Upon reaction completion, the crude product was purified by flash chromatograph on silica gel to give the final product.

Keywords visible-light; diazo compound; radical; *N*-alkylation

* E-mail: WangQA@hnu.edu.cn; xiawj@hit.edu.cn

Received December 7, 2022; published January 11, 2023.

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 (No. 21901141) and the Start-up Funds of Quzhou University (No. BSYJ201714).
国家自然科学基金(No. 21901141)和衢州学院科研启动基金(No. BSYJ201714)资助项目.

1 引言

α -氨基酸及其衍生物是一类重要的化合物,能表现出多样的生物活性,在生命医药、农药等领域有广泛应用^[1].此外,它们还是一类用途广泛的有机合成中间体,可用来合成各种化工原料,如化妆品、食品添加剂等.因此,研究 α -氨基酸及其衍生物的合成在化学和生物学中具有重要意义.

目前已经发展了多种制备 α -氨基酸及其衍生物的途径,而重氮化合物的N—H插入反应被认为是最直接的合成方法之一^[2].重氮化合物是一种常见的卡宾前体,根据所含取代基的电子效应不同主要被划分为以下几种类型:供体/受体,双供体,双受体,受体,供体(如图1所示),其中关于供体/受体型重氮化合物的应用最为普遍.重氮化合物可通过光诱导^[3]、金属催化^[4]、酸催化^[5]、生物催化^[6]等作用产生卡宾活性中间体,其中过渡金属催化的各类重氮化合物的N—H插入反应研究已取得了显著进展,反应通过配体调控可获得良好的选择性和底物普适性(如图2a所示).然而,随着绿色化学理念深入人心,发展新的合成方法使这些化学转变在更温和、更绿色的反应条件下得以实现仍然是非常可取的.

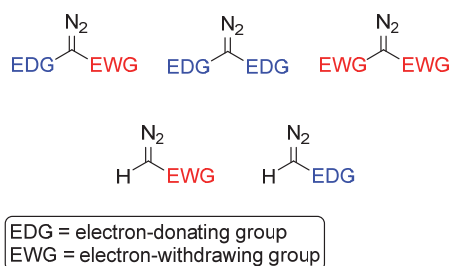


图1 重氮化合物的类型
Figure 1 Typical diazo compounds

可见光促进的化学反应具有绿色环保、操作简单、条件温和等优点,符合现代绿色可持续化学的要求.近年来,通过游离卡宾中间体的可见光促进重氮化合物的卡宾转移反应发展成一种实用、温和而有力的工具,已被有效地应用于环丙烷化反应、X—H插入反应、重排反应等^[3].然而,与发展成熟的过渡金属催化方法相比,可见光诱导重氮试剂的N—H插入反应还处于发展早期.已报道文献中所使用的重氮试剂基本局限于 α -芳基重氮乙酸酯这类供体/受体型重氮烷,这类重氮化合物可直接吸收可见光并分解成卡宾中间体来参与反应(如图2b所示).例如,Davies等^[7]报道了在蓝光照射下的各类脂肪胺与 α -芳基重氮乙酸酯的N—H插入反应,得到了一系列 α -氨基酸衍生物.Jurberg等^[8]报道了蓝光促进酰胺、沙丁胺素、磺酰胺、酰亚胺与 α -苯基重氮乙酸酯的N—H插入反应.另外,咪唑与 α -苯基重氮乙酸酯在蓝光下生成相应N—H插入化合物的反应相继被报道^[9].其他类型的胺,如苯并三唑、咪唑等氮杂芳烃,通过蓝

光诱导作用与 α -苯基重氮乙酸酯的N—H插入反应也被分别报道^[10].

由于上述反应的反应机理单一,可见光促进胺类的N-烷基化反应中可利用的重氮化合物类型在很大程度上受到了一定限制.因此,探索新的活化机制有利于扩展重氮化合物在可见光化学反应中的反应类型和底物适用范围^[11].本工作报道了重氮乙酸酯这类受体型重氮烷在可见光诱导条件下与各类苯胺或氮杂芳烃发生的基于PCET (proton-coupled electron transfer)机理的N-烷基化反应(如图2c所示),制备一系列 α -氨基酸衍生物,进一步丰富多类型重氮化合物在可见光化学过程中的应用.

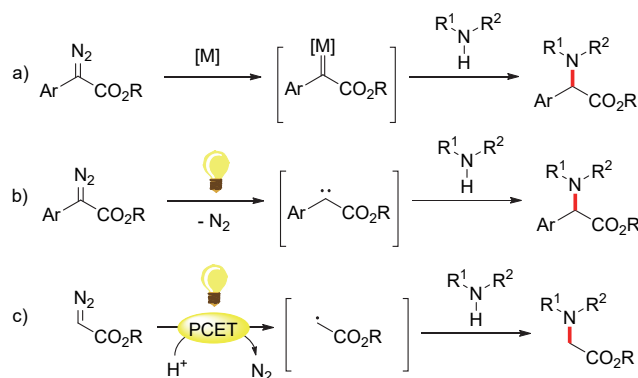


图2 胺与重氮化合物的N-烷基化反应
Figure 2 N-alkylation of amine with diazo compound

2 结果与讨论

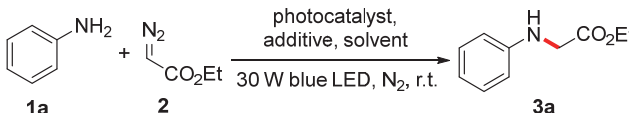
2.1 反应条件优化

我们选择了简单易得的苯胺 **1a** 和重氮乙酸乙酯 **2** 作为模板反应底物来对反应条件进行优化.当以 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 为光催化剂, MeCN 为反应溶剂, $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ 为添加剂,原料体系在 30 W 蓝色 LED 灯照射下反应 24 h 后,能以 30% 的 GC (Gas Chromatography) 收率获得 N-烷基化反应产物 **3a** (表 1, Entry 1). 条件控制实验证明 (表 1, Entries 2~4), 光催化剂、添加剂以及可见光光照均是该反应顺利进行的有效促进因素.随后,我们对反应的一系列影响参数进行了考察.首先,我们探究了光催化剂的种类对该反应的影响 (表 1, Entries 5~8), 实验结果显示光催化剂 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ 是最优催化剂,能使反应收率提高到 47%.接着,以 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ 为光催化剂,对反应溶剂进行了筛选 (表 1, Entries 9~12). 当把溶剂替换成 MeOH 时,反应能以 66% 的产率得到目标产物 **3a**. 当使用其他的反应溶剂,例如二氯甲烷(DCM)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)等,则无法获得更好的反应结果.随后,我们对不同 Lewis 酸添加剂对反应的影响进行了考察 (表 1, Entries 13~16), 结果均无法使反应效率进一步提高.例如,当选用 $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 时,反应基本无法进行.采用 $\text{Y}(\text{OTf})_3$ 、

$\text{Sm}(\text{OTf})_3$ 等作添加剂时, 反应产率均有明显的下降. 因此 $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ 仍然是最佳添加剂. 最终, 我们确定该反应的最优条件为: 以 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ 为光催化剂, MeOH 为反应溶剂, $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ 为 Lewis 酸添加剂, 30 W 蓝色 LED 灯为可见光源.

表 1 可见光促进苯胺与重氮乙酸乙酯的 *N*-烷基化反应条件优化

Table 1 Optimization of reaction conditions for visible-light-enabled *N*-alkylation reaction of aniline with ethyl diazoacetate



Entry ^a	Photocatalyst	Solvent	Additive	Yield ^b /%
1	$\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$	MeCN	$\text{Fe}(\text{OTf})_2$	30
2	—	MeCN	$\text{Fe}(\text{OTf})_2$	6
3	$\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$	MeCN	—	15
4 ^c	$\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$	MeCN	$\text{Fe}(\text{OTf})_2$	10
5	<i>fac</i> - $\text{Ir}(\text{ppy})_3$	MeCN	$\text{Fe}(\text{OTf})_2$	12
6	$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$	MeCN	$\text{Fe}(\text{OTf})_2$	47
7	$[\text{Ru}(\text{bpz})_3](\text{PF}_6)_2$	MeCN	$\text{Fe}(\text{OTf})_2$	42
8	Eosin Y	MeCN	$\text{Fe}(\text{OTf})_2$	30
9	$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$	DCM	$\text{Fe}(\text{OTf})_2$	37
10	$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$	DMF	$\text{Fe}(\text{OTf})_2$	trace
11	$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$	MeOH	$\text{Fe}(\text{OTf})_2$	66
12	$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$	THF	$\text{Fe}(\text{OTf})_2$	43
13	$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$	MeOH	$\text{Cu}(\text{OTf})_2$	0
14	$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$	MeOH	$\text{Y}(\text{OTf})_3$	35
15	$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$	MeOH	$\text{Sm}(\text{OTf})_3$	40
16	$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$	MeOH	NaOTf	15

^a Reaction conditions: **1a** (0.1 mmol), **2** (0.2 mmol), additive (0.02 mmol), photocatalyst (0.005 mmol), solvent (2 mL), 30 W blue LEDs, N_2 , room temperature for 24 h. ^b Determined by GC. ^c Without visible-light irradiation.

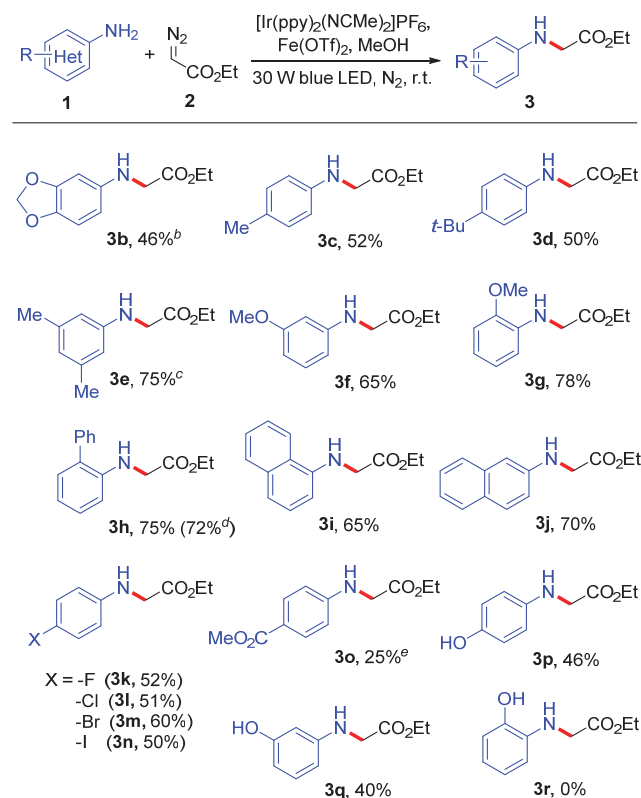
2.2 底物普适性考察

确立了最优反应条件后, 我们验证了该反应的底物普适性范围. 首先, 考察了取代基的电子或位阻效应对苯胺类化合物发生 *N*-烷基化反应的影响, 研究结果如表 2 所示. 当苯胺含有不同给电子取代基, 如甲基、叔丁基等, 反应都能顺利进行(表 2, **3b**~**3d**). 而且, 底物苯环上的多个给电子取代基有利于提高反应效率(表 2, **3e**). 取代基的位置对反应有一定影响, 邻位取代基的反应底物所得产物的产率较高(表 2, **3f**, **3g**). 另外, 联苯类胺也适用于该反应, 反应后能以 75% 的产率获得目标产物 **3h**, 且放大反应对产率影响不大. 稠环的 1-萘胺和 2-萘胺都能较好地与重氮乙酸乙酯发生 *N*-烷基化反应, 反应收率分别为 65% 和 70% (表 2, **3i**, **3j**). 将取代基换成卤素类基团时, 反应后同样能以中等产率获得目标化合物(表 2, **3k**~**3n**). 然而, 底物苯环上的强吸电子基团对反应有显著影响. 例如, 含有酯基的苯胺仅能以 25% 的收率获得相应产物 **3o**, 而含有硝基、三氟甲基、氰基时, 反应均无法进行. 值得注意的是, 该反应对未受保护的一OH 有良好的兼容性, 但一OH 所处的位置对反应结果有一定影响(表 2, **3p**~**3r**). 当一OH 处于间位、对位

时, 反应后均可获得目标产物, 而当一OH 处于邻位时反应无法发生, 这可能是由于反应过程中的邻位氢键作用抑制了反应的进行. 除了以上伯胺类底物外, 我们还探究了仲胺类底物如 *N*-甲基苯胺的反应情况, 结果未能生成预期的 *N*-烷基化产物.

表 2 苯胺类反应底物拓展^a

Table 2 Substrate scope of aryl amines^a

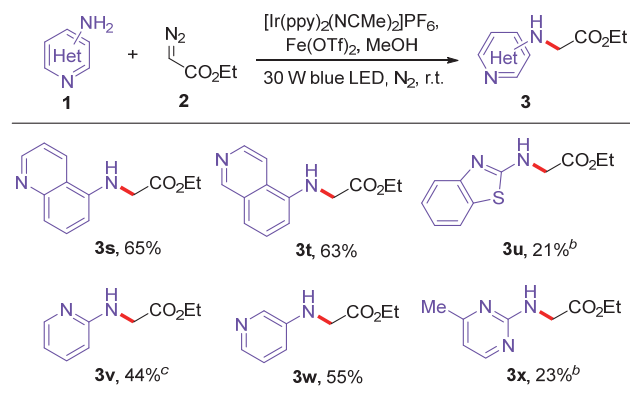


^a Reaction conditions: **1** (0.1 mmol), **2** (0.2 mmol), $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (0.02 mmol), $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$ (0.005 mmol), MeOH (2 mL), 30 W blue LEDs, N_2 , room temperature for 24 h unless otherwise noted; isolated yield. ^b Reaction for 12 h. ^c Reaction for 6 h. ^d Reaction performed with 0.5 g substrate **1** for 36 h. ^e Reaction for 30 h.

接着, 我们还考察了杂芳香胺类底物的适用性, 结果如表 3 所示. 5-氨基喹啉和 5-氨基异喹啉都能顺利地与重氮乙酸乙酯发生 *N*-烷基化反应并生成对应的目标产物 **3s** 和 **3t**, 产率分别为 65% 和 63%. 另外, 2-氨基吡啶和 3-氨基吡啶均能适用于该反应体系, 而 4-氨基吡啶却无法产生目标化合物(表 3, **3v**, **3w**). 此外, 其他杂芳香类胺也可用于该 *N*-烷基化反应(表 3, **3u**, **3x**).

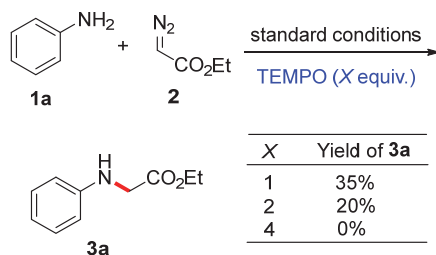
2.3 反应机理讨论

为了研究该反应的可能反应机理, 我们首先利用 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)自由基捕获剂进行了自由基捕获实验. 如图 3A 所示, 当标准反应体系中加入 1 equiv. 的 TEMPO 时, 目标产物的产率从 66% 下降到 35%. 随着 TEMPO 的用量增加至 4 equiv., 目标产物的产率逐步降低至 0. 该实验证明反应过程中涉及了自由基中间体.

表3 杂芳香胺类反应底物拓展^aTable 3 Substrate scope of heteroaryl amines^a

^a Reaction conditions: **1** (0.1 mmol), **2** (0.2 mmol), Fe(OTf)₂ (0.02 mmol), [Ir(ppy)₂(NCMe)₂]PF₆ (0.005 mmol), MeOH (2 mL), 30 W blue LEDs, N₂, room temperature for 24 h unless otherwise noted; isolated yield. ^b Reaction for 40 h. ^c Reaction for 8 h.

A) Radical trapping experiment with TEMPO



B) Quenching experiment of photocatalyst

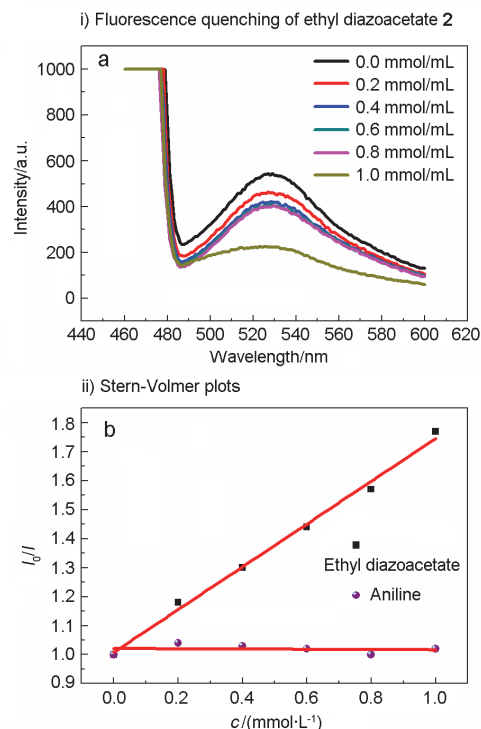


图3 机理验证实验

Figure 3 Experimental studies for mechanistic support

另外,我们还进行了荧光淬灭实验来进一步探究反应机理.结果如图 3B 所示,重氮醋酸乙酯比苯胺更有效地淬灭激发态的铱催化剂,证明光致单电子转移的初始步骤发生在重氮醋酸乙酯和激发态的铱催化剂之间.

基于以上机理研究实验结果和前期文献报道,我们对该反应提出了一个可能的反应机理.如图 4 所示,光催化剂 Ir³⁺在可见光照射下达到其激发态 Ir^{3+*}后,通过 PCET 过程将重氮醋酸乙酯 **2** 还原成碳自由基中间体 **4**.同时,光催化剂 Ir^{3+*}转变成氧化态的 Ir⁴⁺,能与苯胺 **1a** 发生 SET (single electron transfer) 转移过程并回到基态的 Ir³⁺,并生成苯胺正离子自由基 **5**.然后,在 Lewis 酸催化剂 Fe(OTf)₂ 的配位作用下,苯胺正离子自由基 **5** 与碳自由基 **4** 发生自由基偶联,脱除质子后最终生成 *N*-烷基化产物 **3a**.

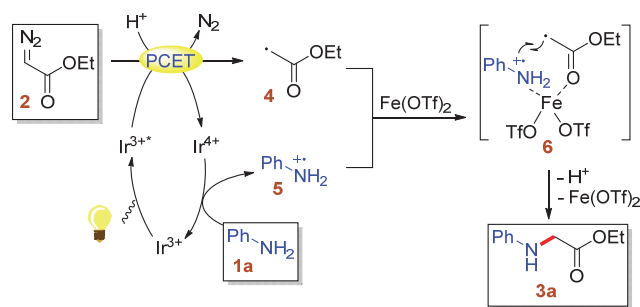


图4 可能的反应机理

Figure 4 Proposed reaction mechanism

3 结论

本工作利用可见光催化剂和 Lewis 酸双催化体系,在可见光诱导条件下实现了受体型重氮烷与各类苯胺或氮杂芳烃的 *N*-烷基化反应,合成了一系列 α -氨基酸衍生物.该反应条件温和,有较好的官能团兼容性和较广泛的底物普适性范围.机理验证实验证明,该反应过程不同于常规反应中所涉及的卡宾中间体机理,重氮烷与光催化剂通过 PCET 步骤形成了烷基自由基中间体,并在 Lewis 酸催化作用下发生自由基偶联反应生成了 *N*-烷基化产物.这种新的催化策略拓展了重氮化合物在可见光化学反应中的应用类型.

4 实验部分

在装有磁子的 5 mL 反应瓶中按比例加入反应原料胺(0.1 mmol)、重氮醋酸乙酯(0.2 mmol)、添加剂 Fe(OTf)₂ (0.02 mmol)以及光催化剂 [Ir(ppy)₂(NCMe)₂]PF₆ (0.005 mmol),反应瓶充氮除氧,然后再用注射器加入 2 mL 干燥甲醇,将反应瓶置于 30 W 蓝色 LED 灯下进行光照反应.薄层色谱(TLC)监测原料反应完后,将反应体系通过短硅胶柱过滤,收集滤液并减压浓缩,将得到的粗产物通过硅胶板薄层析纯化得到最终产物.

References

- [1] (a) Nájera, C.; Sansano, J. M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4584. (b) Lau, J. L.; Dunn, M. K. *Bioorg. Med. Chem.* **2018**, *26*, 2700. (c) Lenci, E.; Trabocchi, A. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 3262. (d) Lima, L. M.; da Silva, B. N. M.; Barbosa, G.; Barreiro, E. J. *Eur. J. Med. Chem.* **2020**, *208*, 112829.
- [2] (a) Ren, Y. Y.; Zhu, S. F.; Zhou, Q. L. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 3087. (b) Feng, J.; Yi, X.; Fu, Y.; Yu, Y.; Huang, F. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 3013 (in Chinese). (封佳俊, 易享炎, 傅耀锋, 于杨, 黄菲, 有机化学, **2019**, *39*, 3013). (c) Chen, R.; Ma, G.; Li, Y.; Zhang, J.; Xia, R.; Wang, K. K.; Liu, L. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 10990.
- [3] (a) Yang, Z.; Stivanin, M. L.; Jurberg, I. D.; Koenigs, R. M. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 6833. (b) Cai, B.; Xuan, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 4565 (in Chinese). (蔡宝贵, 宣俊, 有机化学, **2021**, *41*, 4565). (c) Durka, J.; Turkowska, J.; Gryko, D. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 8895. (d) Li, M.; Qu, B.; Xiao, Y.; Xiao, W.; Lu, L. *Sci. Bull.* **2021**, *66*, 1719. (e) Zhang, M.; Chen, P.; Xiong, W.; Hui, X.; Lu, L.; Xiao, W. *CCS Chem.* **2022**, *4*, 2620. (f) Wang, B.; Wei, Y.; Xiong, F.; Qu, B.; Xiao, W.; Lu, L. *Sci. China Chem.* **2022**, *65*, 2437.
- [4] (a) Arredondo, V.; Hiew, S. C.; Gutman, E. S.; Premachandra, I. D.; Van Vranken, D. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 4156. (b) Li, M. L.; Yu, J. H.; Li, Y. H.; Zhu, S. F.; Zhou, Q. L. *Science* **2019**, *366*, 990. (c) Damiano, C.; Sonzini, P.; Gallo, E. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 4867. (d) Cailler, L. P.; Kroitor, A. P.; Martynov, A. G.; Gorbunova, Y. G.; Sorokin, A. B. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 2023.
- [5] Hu, S.; Wu, J.; Lu, Z.; Wang, J.; Tao, Y.; Jiang, M.; Chen, F. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 3223.
- [6] Nam, D.; Tinoco, A.; Shen, Z.; Adukure, R. D.; Sreenilayam, G.; Khare, S. D.; Fasan, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2590.
- [7] Jurberg, I. D.; Davies, H. M. L. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5112.
- [8] Okada Jr., C. Y.; dos Santos, C. Y.; Jurberg, I. D. *Tetrahedron* **2020**, *76*, 131316.
- [9] (a) Empel, C.; Patureau, F. W.; Koenigs, R. M. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 11316. (b) Stivanin, M. L.; Fernandes, A. A. G.; da Silva, A. F.; Okada Jr., C. Y.; Jurberg, I. D. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 1106.
- [10] (a) Yang, J.; Duan, J.; Wang, G.; Zhou, H.; Ma, B.; Wu, C.; Xiao, J. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 7284. (b) Maiti, D.; Das, R.; Sen, S. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 2522.
- [11] (a) Ma, N.; Guo, L.; Qi, D.; Gao, F.; Yang, C.; Xia, W. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 6278. (b) Li, F.; Pei, C.; Koenigs, R. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202111892. (c) Su, Y. L.; Liu, G. X.; De Angelis, L.; He, R.; Al-Sayyed, A.; Schanze, K. S.; Hu, W. H.; Qiu, H.; Doyle, M. P. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 1357. (d) Xie, Y.; Xuan, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 4247 (in Chinese). (谢阳, 宣俊, 有机化学, **2022**, *42*, 4247). (e) Li, S.; Zhou, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 3944 (in Chinese). (李森, 周磊, 有机化学, **2022**, *42*, 3944).

(Cheng, B.)