聚苯胺负载铜催化嘧啶-2-胺的 Buchwald-Hartwig 偶联反应

陈颖 景峭壁* 俞磊*

(扬州大学化学化工学院 江苏扬州 225002)

摘要 Buchwald-Hartwig 偶联反应可用于嘧啶-2-胺的修饰。由于嘧啶-2-胺结构在药物中广泛存在, 该反应有重要的工业应用价值。聚苯胺负载铜催化剂可由苯胺在铜盐存在下氧化聚合来合成, 该催化剂可催化嘧啶-2-胺的 Buchwald-Hartwig 偶联反应。由于聚苯胺载体上氮本身就具有配位性能, 该反应无需添加额外配体, 即可以较高转化数(TON)催化反应。作为非均相催化剂, 聚苯胺负载铜可回收利用, 从而显著降低催化剂成本, 符合工业应用需求。

关键词 聚苯胺; 铜; 催化; Buchwald-Hartwig 偶联; 无配体

Polyaniline-Supported Copper-Catalyzed Buchwald-Hartwig Couplings of Pyrimidin-2-amines

Chen, Ying^a Jing, Xiaobi* Yu, Lei*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225002)

Abstract Buchwald-Hartwig couplings can modify the pyrimidin-2-amines. Since the pyrimidin-2-amine structures widely exist in medicines, the reaction is of significant industrial application values. The polyaniline-supported copper catalyst (Cu@PANI) was synthesized via the oxidative polymerization of aniline in the presence of copper salt and it could catalyze the Buchwald-Hartwig couplings of pyrimidin-2-amines. Since the nitrogen in polyaniline could well coordinate with copper, the reaction did not require additional ligands and occurred at relatively high catalyst turnover numbers (TONs). As a heterogeneous catalyst, Cu@PANI could be recycled and reused to reduce the cost of catalyst, and meet the requirements of industrial application.

Keywords polyaniline; copper; catalysis; Buchwald-Hartwig coupling; ligand-free

Buchwald-Hartwig 偶联反应可直接形成 C—N 键, 生成相关含氮化合物, 被广泛应用于天然产物和药物合成中^[1]。其中, 由于嘧啶-2-胺是许多抗肿瘤药物(例如伊马替尼碱)中的常见结构(图 1), 其衍生物的 Buchwald-Hartwig 偶联反应尤其重要^[2]。该反应可实现嘧啶-2-胺结构的引入, 并可应用于嘧啶-2-胺的修饰, 为药物合成提供了强有力的工具。然而, 目前催化技术存在一些问题, 如使用贵金属、高用量配体、催化剂不可回收以及低催化剂转化数等^[3]。因此, 从实际应用出发, 开发催化剂可回收、无配体的高效催化方法是一个很有意义的研究课题。

另一方面, 纳米催化剂是催化领域的发展前沿之一^[4]。其中, 以聚苯胺为载体的纳米金属催化剂, 有很

Imatinib base

图 1 含有嘧啶-2-胺的抗肿瘤药伊马替尼碱的结构式
Figure 1 Chemical structure of the anti-tumor drug of imatinib base containing pyrimidin-2-amine

强的实用价值^[5]。苯胺价格低廉, 适合大规模应用。虽然苯胺有毒, 但聚苯胺毒性较小^[6]。此外, 与无机配体相比, 聚苯胺取代基可调控催化剂性能, 从而使得催化剂能够适用于各种反应场合^[7]。随着催化氧化技术的飞

* Corresponding authors. E-mail: xbjing@yzu.edu.cn; yulei@yzu.edu.cn.

Received March 17, 2020; revised May 1, 2020; published online May 19, 2020.

Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK20181449), the Jiangsu Provincial Six Talent Peaks Project (No. XCL-090) and the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions.

江苏省自然科学基金(No. BK20181449)、江苏省“六大”人才高峰高层次人才项目(No. XCL-090)以及江苏省优势学科资助项目。

速发展^[8], 合成聚苯胺的绿色方法已成熟^[9], 为相关催化剂的工业化应用奠定了基础. 最近, 我们课题组设计制备了聚苯胺负载铜催化剂, 并将之应用到嘧啶-2-胺衍生物的 Buchwald-Hartwig 偶联反应中, 开发出一种无需额外配体的高效方法.

1 结果与讨论

由于药物中间体合成项目需要, 我们课题组开始研究通过 Buchwald-Hartwig 偶联修饰嘧啶-2-胺的实用催化方法. 铜是一种廉价金属, 被广泛用于催化偶联反应^[10]. 因此, 选择铜为催化金属合成聚苯胺负载铜催化剂(Cu@PANI), 用于催化反应. 该催化剂可以由苯胺与醋酸铜的混合溶液在过氧化氢氧化下制备, 是一种黑色粉末. 随后研究该催化剂在碘苯(**1a**)与 *N*-甲基嘧啶-2-胺(**2a**)的偶联反应中的应用. 首先对反应中所使用的碱进行筛选, 分别用氢氧化钾、碳酸钠、氢氧化钠和叔丁醇钾在初始条件下进行反应. 研究结果表明, 使用氢氧化钾和碳酸钠能促进反应, 但不能产生预计的偶联产物(表 1, Entries 1, 2); 使用氢氧化钠能促进反应, 产物产率仅为 48% (表 1, Entry 3); 幸运的是, 强碱叔丁醇钾可促进反应发生, 以令人满意的产率获得偶联产物(表 1, Entry 4). 反应中, 使用两倍于碘苯的物质的量的碱是最佳条件, 增加或减少碱的用量都会导致反应产率下降(表 1, Entries 5, 6 vs. 4). 随后对反应溶剂进行了考察, 发现 1,4-二氧六环是最佳溶剂, 其它溶剂如二甲基甲酰胺(DMF)、二甲亚砜(DMSO)以及甲苯都不适用于该反应(表 1, Entries 4 vs. 7~9).

表 1 碱与溶剂的筛选^a

Table 1 Alkali and solvent screening

Entry	Base (equiv.) ^b	Solvent	3a ^c /%
1	KOH (2)	1,4-Dioxane	Trace
2	Na ₂ CO ₃ (2)	1,4-Dioxane	Trace
3	NaOH (2)	1,4-Dioxane	48
4	<i>t</i> -BuOK (2)	1,4-Dioxane	72
5	<i>t</i> -BuOK (1)	1,4-Dioxane	43
6	<i>t</i> -BuOK (3)	1,4-Dioxane	61
7	<i>t</i> -BuOK (2)	DMF	Trace
8	<i>t</i> -BuOK (2)	DMSO	0
9	<i>t</i> -BuOK (2)	Toluene	Trace

^a A mixture of **1a** (1 mmol), **2a** (1.5 mmol), Cu@PANI (20 mg) and base in 2 mL of solvent was stirred at 110 °C for 24 h under N₂ protection. ^b On the basis of the molar amount of **1a**.

随后, 在确定了反应所使用的碱和溶剂的基础上,

对反应条件进一步进行优化. 首先, 减少催化剂会导致产物产率明显下降(表 2, Entries 3 vs. 1, 2), 而增加催化剂的用量对最终的产率没有太大的影响(表 2, Entries 3 vs. 4). 其次, 降低反应温度, 原料转化不完全, 从而降低产物产率(表 2, Entries 5, 6). 升高温度会产生一系列的副产物(可通过薄层层析检测到), 同样导致产物产率下降(表 2, Entry 7). 最后, 反应时间为 24 h 最佳, 缩短反应时间不利于原料充分转化(表 2, Entries 8, 9), 延长反应时间会导致产物产率有所降低(表 2, Entry 10).

表 2 反应条件的优化^a

Table 2 Optimization of the reaction conditions

Entry	Catalyst (mg)	Temp./°C	Time/h	3a ^b /%
1	Cu@PANI (10)	110	24	29
2	Cu@PANI (15)	110	24	54
3	Cu@PANI (20)	110	24	72
4	Cu@PANI (25)	110	24	71
5	Cu@PANI (20)	25	24	0
6	Cu@PANI (20)	80	24	46
7	Cu@PANI (20)	140	24	69
8	Cu@PANI (20)	110	2	Trace
9	Cu@PANI (20)	110	12	54
10	Cu@PANI (20)	110	48	67

^a **1a** (1 mmol), **2a** (1.5 mmol), *t*-BuOK (2 mmol) and Cu@PANI were stirred in 2 mL of 1,4-dioxane under N₂ protection. ^b On the basis of the molar amount of **1a**.

在最优的条件下对底物进行了一系列的拓展, 以研究反应的底物适应性. 实验结果表明, 当苯环上引入吸电子基团时, 其碳卤键较活泼, 可以很好地发生反应(表 3, Entries 2~4). 苯环上连有给电子基团时, 其电子云密度有所提高, 降低了碳卤键的反应活性(表 3, Entries 5~8 vs. 1~4). 这种现象在苯环被甲氧基取代时最为明显(表 3, Entry 6). 当苯环上引入两个给电子基团时, 其产物产率比仅连有一个给电子基团时有明显的下降(表 3, Entries 7 vs. 5), 而这与前述电子效应对产物产率的影响趋势相吻合. 此外, 芳环邻位引入甲氧基, 对反应的产物产率影响不大(表 3, Entry 8). 受空间位阻影响, 碘苯的反应产物产率较低(表 3, Entry 9). 此外, 该催化剂对硫有一定的容忍性, 在催化碘代噻吩反应时, 可以以中等产率获得产物(表 3, Entry 10). 需要注意的是, 该催化剂体系目前只适用于 *N*-甲基嘧啶-2-胺(**2a**). 如使用一级胺 **2b**, 即使与活性较弱的 4-甲氧基碘苯反应, 也会生成 *N*-(4-甲氧苯基)嘧啶-2-胺(氮上发生一次偶联)与 *N,N'*-二(4-甲氧苯基)嘧啶-2-胺(氮上发生两次偶联)的混合物, 并且由于两种产物极性相似难以分离, 导致该反

应在合成上没有意义(表 3, Entry 11). 此外, 由于非均相催化剂载体位阻较大, 若嘧啶-2-胺氮上带有较大位阻基团, 例如 *N*-异丙基基嘧啶-2-胺, 则难以与碘苯发生偶联(表 3, Entry 12).

表 3 底物扩展^a
Table 3 Substrate extension

Entry	Ar	R (2)	Product	Yield ^b /%
1	Ph	Me (2a)	3a	72
2	4-ClC ₆ H ₄	Me (2a)	3b	72
3	4-BrC ₆ H ₄	Me (2a)	3c	68
4	4-FC ₆ H ₄	Me (2a)	3d	73
5	4-MeC ₆ H ₄	Me (2a)	3e	71
6	4-MeOC ₆ H ₄	Me (2a)	3f	63
7	3,5-(Me) ₂ C ₆ H ₃	Me (2a)	3g	64
8	2-MeOC ₆ H ₄	Me (2a)	3h	70
9		Me (2a)	3i	65
10		Me (2a)	3j	54
11	4-MeOC ₆ H ₄	H (2b)	Mixture	
12	Ph	<i>i</i> -Pr (2c)	No reaction	

^a **1** (1 mmol), **2** (1.5 mmol), *t*-BuOK (2 mmol) and Cu@PANI (20 mg) were stirred in 1,4-dioxane (2 mL) at 110 °C for 24 h under N₂ protection. ^b On the basis of the molar amount of **1a**.

作为非均相催化剂, Cu@PANI 可通过离心分离的方法从反应体系中分离, 并重复使用. 在 10 倍放大的反应中(**1a** 与 **2a** 偶联), 该催化剂表现出色, 在对分离过程中损失的催化剂质量进行补充后, 催化剂可重复使用 5 次而不失活(图 2). 此外, 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-MS)分析表明, 该催化剂中含铜量为 0.68%, 而据此计算, 催化剂转化数在 254(对应 54%产率)到 366(对应 78%产率)之间.

2 结论

聚苯胺负载铜是一种易制备的廉价金属催化剂. 将该催化剂用于催化嘧啶-2-胺的 Buchwald-Hartwig 偶联反应, 可以以较高催化剂转化数实现嘧啶-2-胺的修饰, 反应效率较高. 值得一提的是, 由于聚苯胺载体氮对铜有一定的配位效应, 该催化剂在使用时无需添加配体, 并且, 作为非均相催化剂, 它可以重复使用, 从而大大降低了催化剂成本. 该催化剂有望广泛应用于制药工业, 而我们课题组正在对其稳定性、耐久性以及大量合成工艺, 作进一步研究.

图 2 催化剂回收与循环使用测试
Figure 2 Recycle and reuse of the catalyst

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

熔点由 WRS-2A 电子熔点仪测定; 红外谱图通过 Antaris II 傅里叶变换红外分析仪获得; 核磁共振测试使用 Bruker Avance 400 型核磁共振仪(氢核磁共振频率 400 MHz, 碳-13 核磁共振频率 100 MHz, 使用氘代氯仿作溶剂, 四甲基硅作内标物); 质谱用 Thermo Trace DSQ II 质谱仪测定; 元素分析用 Elementar Vario EL cube 元素分析仪测定. 催化剂铜含量由 PerkinElmer Optima 7300DV 电感耦合等离子体发射光谱仪测定. 化学试剂与溶剂直接从药品供应商处购买. 其中, 化学试剂纯度不低于 98%, 溶剂皆为分析纯, 并且直接使用.

3.2 催化剂 Cu@PANI 的合成

将 4.7 mL 苯胺溶解在 50 mL 1 mol/L 的 HCl 水溶液中. 与此同时, 将 22.7 mg 一水合醋酸铜溶于另外 50 mL HCl 水溶液中(1 mol/L). 然后, 将上述溶液混合在一起, 加入 1 mL 质量分数为 30%的过氧化氢水溶液. 该混合物在室温下放置 24 h. 用氢氧化钠水溶液(1 mol/L)中和后, 所得沉淀离心分离, 并用去离子水清洗三次, 然后在 65 °C 真空烘箱中干燥 1 h, 即可制成 Cu@PANI 催化剂.

3.3 Cu@PANI 催化嘧啶-2-胺衍生物的 Buchwald-Hartwig 偶联反应

将 1.5 mmol 嘧啶-2-胺衍生物、20 mg Cu@PANI、2 mmol 叔丁醇钾以及一个磁力搅拌子放入 10 mL 反应管中. 充氮气保护后, 往反应管中注入含有 1 mmol 卤代烃的 2 mL 1,4-二氧六环溶液. 反应体系在磁力搅拌下 110 °C 加热 24 h. 产物用制备薄层层析色谱分离提纯.

(展开剂: 石油醚/乙酸乙酯, $V/V=5/1$).

N-甲基-*N*-苯基嘧啶-2-胺(**3a**): 白色固体, m.p. 51.4~52.8 °C (lit.^[11a] 49~51 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.34 (d, $J=4.7$ Hz, 2H), 7.41 (t, $J=7.1$ Hz, 2H), 7.33 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.23 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 6.56 (t, $J=4.3$ Hz, 1H), 3.52 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 161.8, 157.6, 145.5, 129.2, 126.5, 125.9, 110.7, 38.7; IR (KBr) ν : 3023, 2927, 1948, 1577, 1536, 1494, 1398, 1315, 1219, 1178, 1108, 980, 787, 764, 686, 567 cm⁻¹; MS (EI, 70 eV) m/z (%): 185 (15, [M]⁺), 108 (100).

N-(4-氯苯基)-*N*-甲基嘧啶-2-胺(**3b**): 白色固体, m.p. 78.3~79.8 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.32 (d, $J=4.7$ Hz, 2H), 7.33 (d, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.26 (d, $J=7.3$ Hz, 2H), 6.58 (t, $J=4.7$ Hz, 1H), 3.49 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 161.7, 157.7, 143.9, 131.0, 129.2, 127.8, 111.1, 38.6; MS (EI, 70 eV) m/z (%): 219 (15, [M]⁺), 108 (100); IR (KBr) ν : 3027, 2927, 2857, 1903, 1577, 1545, 1490, 1393, 1311, 1214, 1182, 1090, 971, 833, 792, 571, 479 cm⁻¹. Anal. calcd for C₁₁H₁₀ClN₃: C 60.14, H 4.59; found C 60.20, H 4.58.

N-(4-溴苯基)-*N*-甲基嘧啶-2-胺(**3c**): 白色固体, m.p. 93.2~94.1 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.32 (d, $J=4.7$ Hz, 2H), 7.48 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.20 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 6.58 (t, $J=4.7$ Hz, 1H), 3.50 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 161.6, 157.7, 144.5, 132.2, 128.1, 118.9, 111.1, 38.5; IR (KBr) ν : 3032, 2927, 2853, 1893, 1586, 1485, 1388, 1306, 1063, 970, 829, 783, 714, 631, 571, 479 cm⁻¹; MS (EI, 70 eV) m/z (%): 263 (15, [M]⁺), 108 (100). Anal. calcd for C₁₁H₁₀BrN₃: C 50.02, H 3.82; found C 50.09, H 3.84.

N-(4-氟苯基)-*N*-甲基嘧啶-2-胺(**3d**): 白色固体, m.p. 69.5~70.6 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.32 (d, $J=4.1$ Hz, 2H), 7.28~7.25 (m, 2H), 7.08 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.57 (t, $J=4.3$ Hz, 1H), 3.50 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 161.8, 157.7, 128.4, 128.3, 116.2, 116.0, 110.8, 38.8; ¹⁹F NMR (242 MHz, CDCl₃) δ : -116.1; MS (EI, 70 eV) m/z (%): 203 (15, [M]⁺), 108 (100); IR (KBr) ν : 3027, 2927, 1948, 1586, 1549, 1508, 1393, 1315, 1209, 1154, 1090, 980, 838, 792, 553 cm⁻¹. Anal. calcd for C₁₁H₁₀FN₃: C 65.01, H 4.96; found C 65.10, H 4.99.

N-甲基-*N*-对甲苯基嘧啶-2-胺(**3e**): 白色固体, m.p. 81.5~82.6 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.33 (d, $J=4.7$ Hz, 2H), 7.22 (s, 4H), 6.54 (t, $J=4.7$ Hz, 1H), 3.51 (s, 3H), 2.34 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 161.1, 157.7, 143.5, 135.7, 130.0, 126.5, 111.3, 38.8, 21.9;

MS (EI, 70 eV) m/z (%): 199 (26, [M]⁺), 108 (100); IR (KBr) ν : 2927, 2849, 1586, 1503, 1458, 1393, 1282, 1228, 1095, 1027, 787, 746, 526 cm⁻¹. Anal. calcd for C₁₂H₁₃N₃: C 72.33, H 6.58; found C 72.25, H 6.61.

N-(4-甲氧苯基)-*N*-甲基嘧啶-2-胺(**3f**):^[11b] 白色固体, m.p. 133.1~134.2 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.31 (d, $J=2.8$ Hz, 2H), 7.25~7.20 (m, 2H), 6.93 (d, $J=6.8$ Hz, 2H), 6.53~6.51 (m, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.48 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 162.2, 157.6, 157.5, 138.5, 127.9, 114.6, 110.3, 55.4, 38.9; IR (KBr) ν : 2927, 1885, 1581, 1490, 1380, 1223, 1008, 801, 558 cm⁻¹; MS (EI, 70 eV) m/z (%): 215 (22, [M]⁺), 106 (100).

N-(3,4-二甲苯基)-*N*-甲基嘧啶-2-胺(**3g**): 淡黄色油状物; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.31 (d, $J=4.8$ Hz, 2H), 7.16 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.07~7.01 (m, 2H), 6.52 (t, $J=4.8$ Hz, 1H), 3.48 (s, 3H), 2.26 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 162.1, 157.7, 143.2, 137.6, 134.5, 130.5, 127.8, 124.0, 110.4, 38.9, 20.0, 19.4; IR (film) ν : 2927, 1728, 1591, 1485, 1393, 1136, 984, 798, 622 cm⁻¹; MS (EI, 70 eV) m/z (%): 213 (20, [M]⁺), 106 (100). Anal. calcd for C₁₃H₁₅N₃: C 73.21, H 7.09; found C 73.28, H 7.06.

N-(2-甲氧苯基)-*N*-甲基嘧啶-2-胺(**3h**):^[11c] 淡黄色油状物; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.31 (d, $J=2$ Hz, 2H), 7.20 (s, 4H), 6.53 (s, 1H), 3.50 (s, 3H), 2.35 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 162.0, 157.7, 142.9, 135.7, 129.9, 129.8, 126.5, 115.2, 110.5, 38.8, 21.1; IR (film) ν : 3450, 3027, 2927, 2293, 1898, 1581, 1485, 1393, 1113, 984, 793, 553 cm⁻¹; MS (EI, 70 eV) m/z (%): 215 (20, [M]⁺), 106 (100).

N-甲基-*N*-(2-萘基)嘧啶-2-胺(**3i**): 白色固体, m.p. 81.2~82.1 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.31 (s, 2H), 7.92 (d, $J=10$ Hz, 1H), 7.85 (d, $J=8$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.57~7.53 (m, 1H), 7.50~7.47 (m, 1H), 7.45~7.44 (m, 1H), 7.42 (d, $J=1.2$ Hz, 1H), 6.55 (t, $J=4.8$ Hz, 1H), 3.60 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 162.0, 157.7, 143.1, 134.1, 131.7, 128.7, 127.7, 127.7, 126.2, 126.0, 125.7, 123.6, 111.0, 38.9; IR (KBr) ν : 3042, 2940, 1577, 1485, 1398, 961, 801, 751, 764, 479 cm⁻¹; MS (EI, 70 eV) m/z (%): 235 (17, [M]⁺), 106 (100). Anal. calcd for C₁₅H₁₃N₃: C 76.57, H 5.57; found C 76.60, H 5.55.

N-甲基-*N*-(3-噻吩基)嘧啶-2-胺(**3j**): 淡黄色固体, m.p. 73.5~74.4 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.37 (d, $J=5.2$ Hz, 2H), 7.26 (s, 2H), 7.12 (s, 1H), 6.59 (s, 1H),

3.55 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 161.3, 157.7, 143.6, 125.4, 124.0, 114.5, 111.2, 38.4; MS (EI, 70 eV) m/z (%): 191 (13, $[\text{M}]^+$), 106 (100); IR (KBr) ν : 3082, 2945, 1554, 1471, 1398, 1205, 1067, 948, 783, 640, 539 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{S}$: C 56.52, H 4.74; found C 56.61, H 4.77.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **3a~3j** 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Dorel, R.; Grugel, C. P.; Haydl, A. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 17118.
(b) Forero-Cortés, P. A.; Haydl, A. M. *Org. Process Res. Dev.* **2019**, *23*, 1478.
(c) Heravi, M. M.; Kheilkordi, Z.; Zadsirjan, V.; Heydari, M.; Mal-mir, M. *J. Organomet. Chem.* **2018**, *861*, 17.
- [2] (a) Zhang, X.; Sun, J.; Chen, T.; Yang, C.; Yu, L. *Synlett* **2016**, *27*, 2233.
(b) Liu, Y.-F.; Wang, C.-L.; Bai, Y.-J.; Han, N.; Jiao, J.-P.; Qi, X.-L. *Org. Process Res. Dev.* **2008**, *12*, 490.
(c) Heo, Y.; Hyun, D.; Kumar, M. R.; Jung, H. M.; Lee, S. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 6657.
- [3] (a) Bhunia, S.; Vijay Kumar, S.; Ma, D. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 12603.
(b) Ohyoshi, T.; Akemoto, K.; Taniguchi, A.; Ishihara, T.; Kigoshi, H. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 18442.
(c) Garcia, R. C.; Pech, M. J.; Sommer, R.; Gorman, C. B. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 15079.
(d) Thomas, G. T.; Janusson, E.; Zijlstra, H. S.; McIndoe, J. S. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 11727.
- [4] (a) Yang, Y.; Li, M.; Cao, H.; Zhang, X.; Yu, L. *Mol. Catal.* **2019**, *474*, 110450.
(b) Chu, S.; Cao, H.; Chen, T.; Shi, Y.; Yu, L. *Catal. Commun.* **2019**, *129*, 105730.
(c) Zhao, S.; Xu, B.; Yu, L.; Fan, Y. *Chin. Chem. Lett.* **2018**, *29*, 475.
(d) Zhao, S.; Xu, B.; Yu, L.; Fan, Y. *Chin. Chem. Lett.* **2018**, *29*, 884.
(e) Chen, C.; Cao, K.; Wei, Z.; Zhang, Q.; Yu, L. *Mater. Lett.* **2018**, *226*, 63.
(f) Zhang, D.; Wei, Z.; Yu, L. *Sci. Bull.* **2017**, *62*, 1325.
- [5] (a) Yu, L.; Huang, Y.; Wei, Z.; Ding, Y.; Su, C.; Xu, Q. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 8677.
(b) Yu, L.; Han, Z.; Ding, Y. *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20*, 2124.
(c) Wang, Q.; Jing, X.; Han, J.; Yu, L.; Xu, Q. *Mater. Lett.* **2018**, *215*, 65.
(d) Zhang, D.; Deng, X.; Zhang, Q.; Han, J.; Yu, L. *Mater. Lett.* **2019**, *234*, 216.
(e) Chen, Y.; Zhang, Q.; Jing, X.; Han, J.; Yu, L. *Mater. Lett.* **2019**, *242*, 170.
- [6] Zhao, H.; Zhu, B.; Sekine, J.; Luo, S.; Yu, H. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2012**, *4*, 680.
- [7] Liu, Y.; Tang, D.; Cao, K.; Yu, L.; Han, J.; Xu, Q. *J. Catal.* **2018**, *360*, 250.
- [8] (a) Chen, C.; Cao, Y.; Wu, X.; Cai, Y.; Liu, J.; Xu, L.; Ding, K. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 1078.
(b) Cao, H.; Qian, R.; Yu, L. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 3113.
(c) Liu, K.; Deng, J.; Zeng, T.; Chen, X.; Huang, Y.; Cao, Z.; Lin, Y.; He, W. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 1868.
(d) Zheng, Y.; Wu, A.; Ke, Y.; Cao, H.; Yu, L. *Chin. Chem. Lett.* **2019**, *30*, 937.
(e) Cao, H.; Zhu, B.; Yang, Y.; Xu, L.; Yu, L.; Xu, Q. *Chin. J. Catal.* **2018**, *39*, 899.
- [9] Gao, G.; Han, J.; Yu, L.; Xu, Q. *Synlett* **2019**, *30*, 1703.
- [10] (a) Xie, L.; Peng, S.; Liu, F.; Liu, Y.; Sun, M.; Tang, Z.; Jiang, S.; Cao, Z.; He, W. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 7193.
(b) Wang, Z.; Yang, L.; Liu, H.; Bao, W.; Tan, Y.; Wang, M.; Tang, Z.; He, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 2639 (in Chinese). (王峥, 杨柳, 刘慧兰, 谭英芝, 包文虎, 汪明, 唐子龙, 何卫民, 有机化学, **2018**, *38*, 2639.)
(c) Fan, X.; Yi, R.; Wang, F.; Zhang, X.; Xu, Q.; Yu, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 2736 (in Chinese). (范昕, 易容, 王芳, 张旭, 徐清, 俞磊, 有机化学, **2018**, *38*, 2736.)
(d) Chen, F.; Chen, Y.; Cao, H.; Xu, Q.; Yu, L. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 14158.
- [11] (a) Johansson Seechurn, C. C. C.; Parisel, S. L.; Colacot, T. J. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7918.
(b) Chen, Y.; Hu, L.; Liang, L.; Guo, F.; Yang, Y.; Zhou, B. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 2048.
(c) Elbert, B. L.; Farley, A. J. M.; Gorman, T. W.; Johnson, T. C.; Genicot, C.; Lallemand, B.; Pasau, P.; Flasz, J.; Castro, J. L.; Mac-Coss, M.; Paton, R. S.; Schofield, C. J.; Smith, M. D.; Willis, M. C.; Dixon, D. J. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 14733.

(Li, L.; Fan, Y.)