

自由基促进硫甲基取代的炔酮的环化反应

许健^{a,b} 张世樊^c 罗莹^c 张荔^c
张帆^c 黄挺菁^c 宋秋玲^{*,a,b}

(^a 华侨大学材料科学与工程学院 厦门 361021)

(^b 华侨大学新一代物质转化研究所 厦门 361021)

(^c 华侨大学化工学院 厦门 361021)

摘要 硫代吡喃酮是一种重要的结构骨架, 广泛存在于天然产物、潜在药物及生物活性分子中。因此, 发展简洁、高效构建硫代吡喃酮的合成方法具有重要意义。发展了一种自由基促进的硫甲基取代炔酮的加成环化反应来构建硫代吡喃酮环的新方法。该方法具有底物适用性广, 一系列自由基前体如二苯基膦氧、硫酚、醛等都可以该反应体系实现转化。机理研究表明, 自由基前体对炔酮的选择性加成得到 C(sp²)自由基中间体, 该中间体促进的 C(sp²)—S 键构建及 C(sp³)—S 键断裂是关键步骤。

关键词 自由基; 硫代吡喃酮; 环化反应; 自由基串联反应

Radical Promoted Annulation of Alkynones for the Construction of 2,3-Disubstituted Thiochromones

Xu, Jian^{a,b} Zhang, Shifan^c Luo, Ying^c Zhang, Li^c
Zhang, Fan^c Huang, Tingjing^c Song, Qiuling^{*,a,b}

(^a College of Materials Science & Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021)

(^b Institute of Next Generation Matter Transformation, Huaqiao University, Xiamen 361021)

(^c College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021)

Abstract Thiochromones are prevalent structures in various biological active molecules, natural products and potent drug candidates. However, only few methods for the synthesis of thiochromones were reported, and the traditional methods suffer from harsh conditions such as high temperature, strong acid, *etc.* Recently, synthesis of thiochromones from alkynones had been independently developed by the group of Larock, Müller and Fu. Compared to traditional substances, alkynones are easy to be prepared and handled. More recently, Wu and co-authors improved this synthetic approach via a palladium-catalyzed carbonylative four-component reaction. Despite these great advances, syntheses of diversely functionalized thiochromones, especially 2-functionalized thiochromones which were not easily prepared via the above approaches, are still in demand and highly desirable. As part of our on-going interest in the synthesis of heterocyclic compounds via radical cascade reactions, herein, we developed a radical-involved annulation of methylthiolated alkynones with diverse radical precursors to access 2-substituted thiochromones. Various substituents such as F, Br and OMe on aromatic ring were all compatible with the reaction, affording the desired 2-substituted thiochromones in moderate to good yields. The most advantage of this protocol is the compatibility of diverse radical precursors including H-phosphorus oxides, aryl aldehydes, arylthiols, BrCF₂COOEt, acetone and acetonitrile. Moreover, a series of control experiments were performed to interpret the reaction pathway as a radical process instead of electrophilic cyclization process. Mechanism studies showed that radical involved C(sp²)—S bond formation and C(sp³)—S cleavage are the key steps. A general procedure for the radical annulation of alkynones with acetone and acetonitrile is as followed. To the mixture of alkynones **1** (0.2 mmol), in a schlenk flask was added a solution of *tert*-butyl peroxybenzoate (TBPB) (0.4 mmol) in acetone or acetonitrile (2 mL) under nitrogen atmosphere. The reaction was stirred at 130 or 120 °C for 12 h. Upon completion, the reaction mixture was concentrated under vacuum. The residue was purified by silica gel column chromatography using a petroleum ether/ethyl acetate (*V*: *V*, 8:1~5:1) to afford the corresponding products **6**.

Keywords radical; thiochromen; cyclization reaction; radical cascade reaction

* E-mail: qsong@hqu.edu.cn; Tel.: 0592-6162990

Received May 11, 2019; published August 6, 2019.

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. 21602065).

项目受国家自然科学基金(No. 21602065)资助。

1 引言

硫代吡喃酮是一种重要的结构骨架,广泛存在于天然产物、潜在药物及生物活性分子中.已报道含有此类结构骨架的化合物具有抗菌^[1]、抗癌及抗疟疾等作用^[2],并且氧化的硫代吡喃酮类产物还可以作为人体巨细胞病毒蛋白酶的抑制剂^[3].但是,迄今为止,关于硫代吡喃酮类化合物的合成方法报道仍相对较少^[4],主要的合成途径如 Scheme 1 所示.早期的合成方法有多聚磷酸促进的 β -二羰基类化合物与苯硫酚缩合及硫代的烯基羧酸类化合物分子内脱水缩合(Scheme 1, a, b)^[5].该方法用到了强酸及高温等条件,限制了合成应用范围.近年来,多个研究小组发展了以炔酮类化合物出发的合成策略.如, Larock 小组^[6]发展了 2 位甲硫基取代的炔酮与 ICl 的亲电环化反应合成 2-碘代的硫代吡喃酮化合物,基于碘的高反应活性,可衍生合成结构多样的硫代吡喃酮(Scheme 1, c). Müller 小组^[7]报道了 2 位氟代或氯代的炔酮类底物与硫化钠串联取代、加成反应合成硫代吡喃酮.之后, Fu 小组^[8]发现 2 位甲氧基取代的炔酮也可以通过类似的途径得到硫代吡喃酮(Scheme 1, d).最近, Wu 小组^[9]报道了钯催化邻氟碘苯、端炔、一氧化碳及硫化钠的四组份串联反应构建硫代吡喃酮骨架(Scheme 1, e).相比炔酮类底物的合成策略,该方法的优势在于邻氟碘苯、炔烃等原料更简便易得,产物结构可变性更大.

近年来,自由基串联反应被广泛应用在杂环合成中,这其中炔酮就是一个很好的自由基受体^[10].同时,含硫甲基的底物可作为自由基环化反应的受体来合成含硫的杂环化合物如苯并噻吩^[11].此前,我们^[12]已成功通过该策略合成了 3-砷基苯并噻吩.因此,我们设想是否可以通过类似的自由基途径来合成硫代吡喃酮.

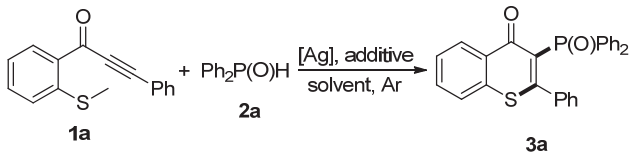
2 结果与讨论

2.1 反应条件优化

以 2-甲硫基取代的炔酮 **1a** 与二苯基膦氧 **2a** 作为模板反应进行条件探索,结果如表 1 所示.加入 AgNO_3 (100 mol%)作为氧化剂,在乙腈中 100 °C 反应 12 h,

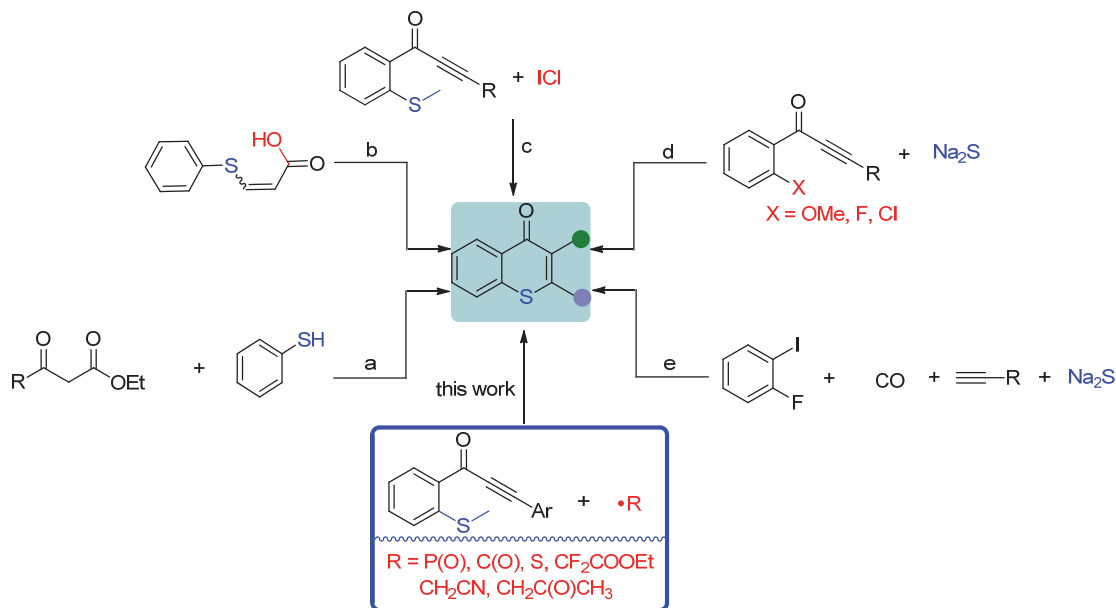
表 1 反应条件优化^a

Table 1 Optimization of reaction conditions



Entry	Catalyst (mol%)	Additive	Solvent	Yield ^b /%
1	AgNO_3 (100)		CH_3CN	51
2	AgNO_3 (20)	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	CH_3CN	58
3	AgOTf (20)	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	CH_3CN	67
4	Ag_2CO_3 (20)	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	CH_3CN	80
5	AgBF_4 (20)	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	CH_3CN	60
6	Ag_2O (20)	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	CH_3CN	57
7	AgOAc (20)	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	CH_3CN	74
8	Ag_2CO_3 (20)	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	THF	60
9	Ag_2CO_3 (20)	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	toluene	65
10	Ag_2CO_3 (20)	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	DCE	70
11	Ag_2CO_3 (20)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	CH_3CN	84
12	Ag_2CO_3 (10)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	CH_3CN	90
13 ^c	Ag_2CO_3 (10)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	CH_3CN	81
14 ^d	Ag_2CO_3 (10)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	CH_3CN	75

^a Reaction conditions: **1a** (0.2 mmol), **2a** (0.4 mmol), additive (0.12 mmol) in solvent (2 mL), stirring at 100 °C under argon for 12 h. ^b Yield of the isolated product. ^c 110 °C. ^d 80 °C.



图式 1 硫代吡喃酮化合物的合成途径

Scheme 1 Synthetic approaches to 4H-thiochromen-4-one

以 51% 的收率得到目标产物 **3a**。之后, 将银盐的用量降低至催化量 20 mol%, 并加入硝酸盐作为氧化剂, 产率也可以达到 58% (Entry 2)。在此基础上, 筛选了催化剂银盐如 AgOTf , Ag_2CO_3 等, 都可以得到目标产物 **3a** (Entries 3~7), 其中 Ag_2CO_3 的催化效果最好, 分离收率可达到 80%。选定 Ag_2CO_3 为最优催化剂后, 对溶剂及氧化剂对产率的影响也做了相应的考察 (Entries 8~11), 乙腈及 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 组合的反应效果最好。降低催化剂量至 10 mol%, 产率未受影响, 但升高或者降低温度, **3a** 的收率都会相应的降低 (Entries 13, 14)。总结以上的结论, 得出的最优条件是 10 mol% Ag_2CO_3 作为催化剂, 60 mol% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为氧化剂, 在乙腈中 100 °C 反应 12 h, 收率可达到 90%。

2.2 磷、硫、二氟及酰基自由基前体的普适性研究

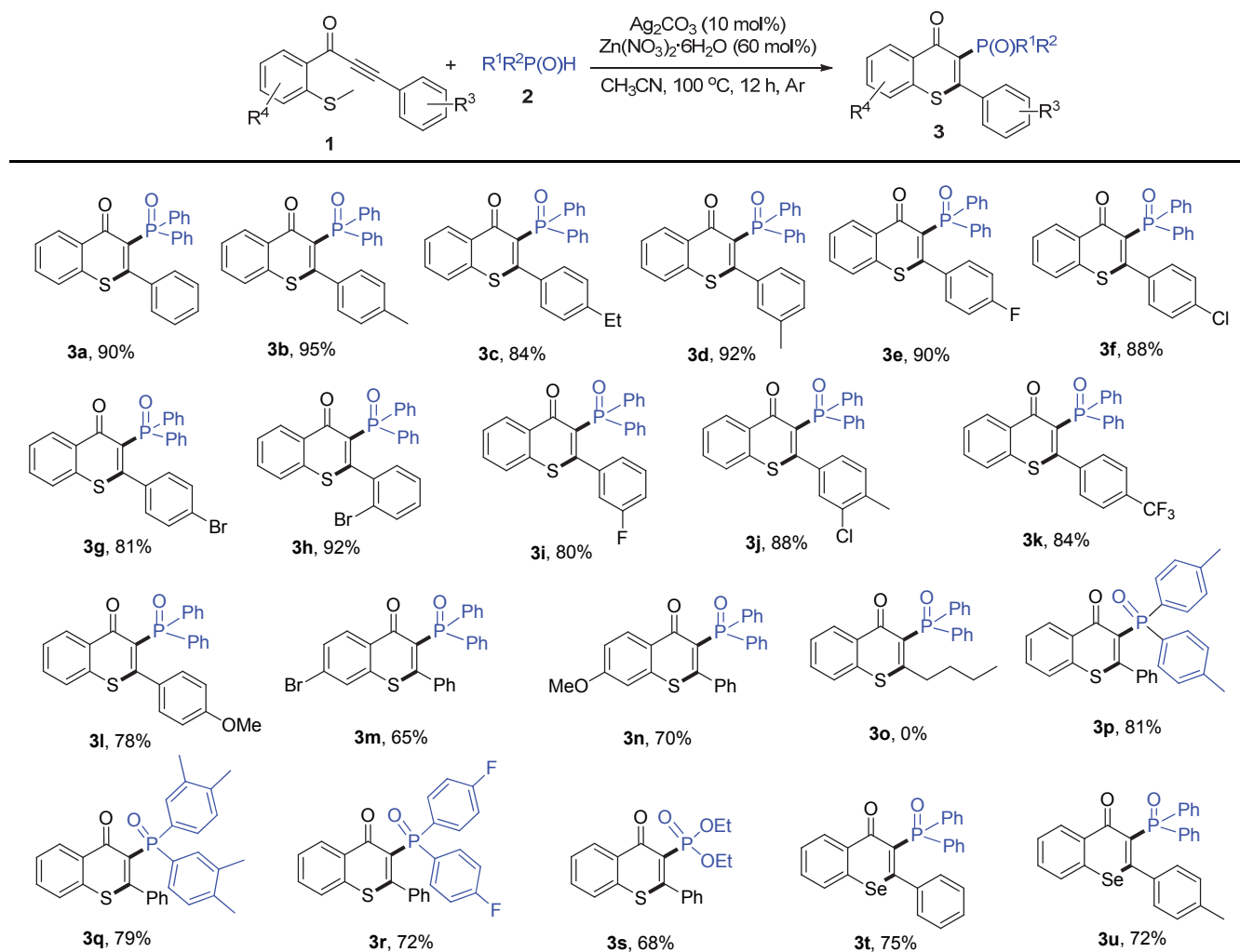
在最优条件下, 对底物适用范围进行研究, 结果如表 2 所示, 与炔烃相连的苯环上带有烷基、卤素、甲氧基和三氟甲基等基团时, 都以良好以上的收率得到目标

产物 **3a~3k** (78%~95%)。炔酮羰基直接相连的芳环接有取代基时也可以在该反应条件下兼容, 但是产率有所降低, **3m**, **3n** 相应的产率为 65%, 70%。将与炔烃相连的苯环替换为烷基时如丁基时, 未能得到产物, 可能的原因是烷基不利于稳定碳自由基中间体。改变二苯基膦氧上的取代基, 也可以得到相应的产物 **3p~3r** (72%~81%)。同时, 氢亚磷酸酯类自由基前体也适用于该反应, 以中等收率得到产物 **3s~3t**。值得注意的是, 将硫原子替换为硒时, 也可以得到相应的产物硒杂环 **3u**。

完成上述底物扩展后, 我们设想是否其它一些常见的自由基前体如硫酚、溴二氟乙酸乙酯和醛等也可以促进该环化反应的进行。进行实验探索后, 验证了我们的设想, 结果如表 3 所示。硫酚为自由基前体时, 只需加入 1.5 equiv. 的叔丁基过氧化氢 (TBHP) 作为氧化剂, 即可以良好的收率得到产物 **5a~5k** (75%~90%)。在光照条件下, $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 作为光敏剂, 成功得到硫代吡喃酮 2 位二氟化的产物 **5l~5q** (68%~80%)。在四丁基溴化铵

表 2 磷氢化合物与炔酮反应底物范围^a

Table 2 Substance scope of alkynes

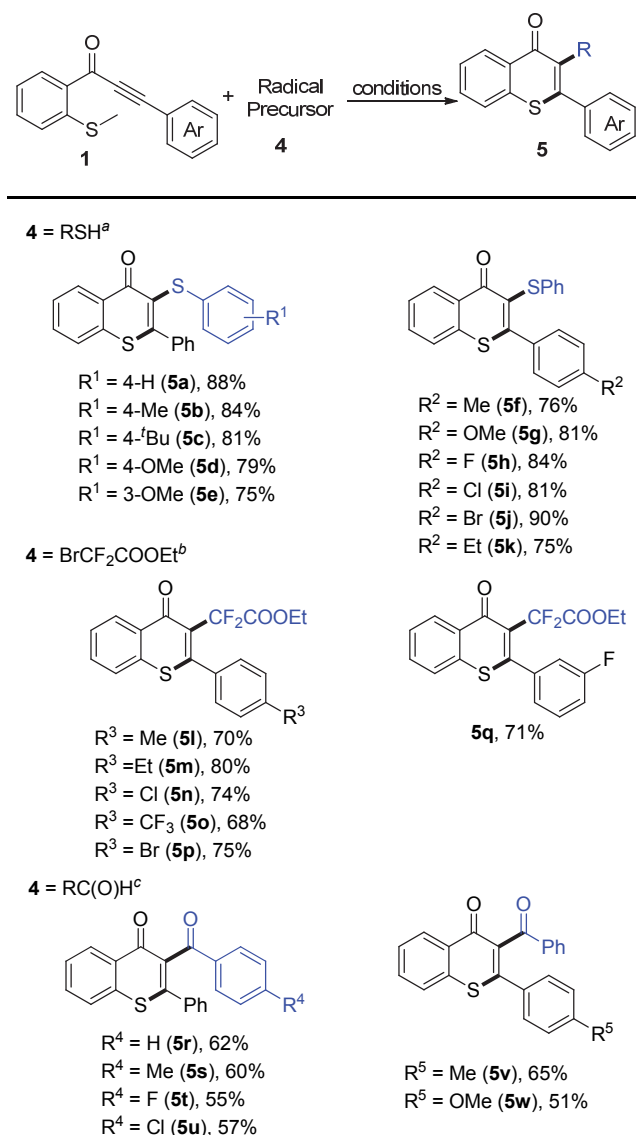


^a Reaction conditions: **1** (0.2 mmol), **2** (0.4 mmol), Ag_2CO_3 (10 mol%), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (60 mol%) in CH_3CN (2 mL), stirring under argon at 100 °C for 12 h.

(TBAB)作为催化剂, $K_2S_2O_8$ 作为氧化剂条件下, 也成功实现了硫代吡喃酮 2 位的酰基化反应, 以中等收率 51%~65% 得到产物 **5r**~**5w**.

表 3 磷、硫、醛、二氟自由基前体与炔酮反应底物范围

Table 3 Scope of other radical precursors



^a **1** (0.2 mmol), ArSH (0.24 mmol), TBHP (0.3 mmol), CH₃CN (2 mL), 80 °C, 12 h, N₂. ^b **1** (0.2 mmol), BrCF₂COOEt (0.4 mmol), Ir(ppy)₃ (2 mol%), K₂HPO₄ (0.4 mmol), DMF (2 mL), r.t., 12 h, 10 W blue LED, N₂. ^c **1** (0.2 mmol), ArC(O)H (0.4 mmol), TBAB (0.2 mmol), K₂S₂O₈ (0.4 mmol), DCE (2 mL), 90 °C, 12 h, N₂.

2.3 丙酮乙腈自由基前体的条件优化

在上述实验中发现, 溶剂丙酮及乙腈也可以作为自由基前体参与到反应中. 相比之前的杂原子自由基前体, 丙酮和乙腈^[13]作为自由基前体的优点是原料廉价易得, 羰基及氰基化产物易进行衍生化反应. 因此, 我们希望深入这方面的研究, 得到产物结构更多样化的硫代吡喃酮化合物.

以 2-甲硫基取代的炔酮 **1a** 与丙酮作为模板反应进

行反应探索及条件筛选, 结果如表 4 所示. 首先, 以 2 equiv. 的过氧化二叔丁基(DTBP)为氧化剂在 100 °C 下反应 12 h, 经过薄层色谱(TLC)分离及核磁分析, 以 54% 的分离收率得到目标产物 **6a** (Entry 1). 之后, 对氧化剂进行筛选, 反应受氧化剂影响较大, 无机氧化剂如 K₂S₂O₈ 和过硫酸氢钾(oxone)未能得到产物 **6a** (Entries 2, 3), 有机氧化剂如 TBHP, 过氧化苯甲酰(BPO)和过氧化苯甲叔丁酯(TBPB)等都可以促进反应的进行, 得到产物 **6a** (Entries 4~6), 这其中 TBPB 的反应效果最好, 可以达到 75% 的分离收率. 确定 TBPB 为最优氧化剂之后, 对 TBPB 的用量进行优化, 得到的结果是 2 equiv. 的 TBPB 反应效果最好(Entries 7, 8). 将反应温度升高至 120 °C 时, 产率可进一步提高至 90% (Entry 9). 至此, 得到的最优反应条件是 0.2 mmol **1a**, 0.4 mmol 的 TBPB, 在 2 mL 的丙酮中, 120 °C 氮气下反应 12 h.

表 4 反应条件优化^a

Table 4 Optimization of reaction conditions

Entry ^a	T/°C	Oxidant (equiv.)	Yield ^b /%
1	100	DTBP (2)	54
2	100	K ₂ S ₂ O ₈ (2)	Trace
3	100	Oxone (2)	Trace
4	100	TBHP (2)	61
5	100	BPO (2)	60
6	100	TBPB (2)	75
7	100	TBPB (1.5)	70
8	100	TBPB (2.5)	72
9	120	TBPB (2)	90
10	80	TBPB (2)	54

^a Reaction conditions: **1a** (0.2 mmol), acetone (2 mL), oxidant (0.4 mmol) stirring at 100 °C under argon for 12 h. ^b Yield of the isolated product.

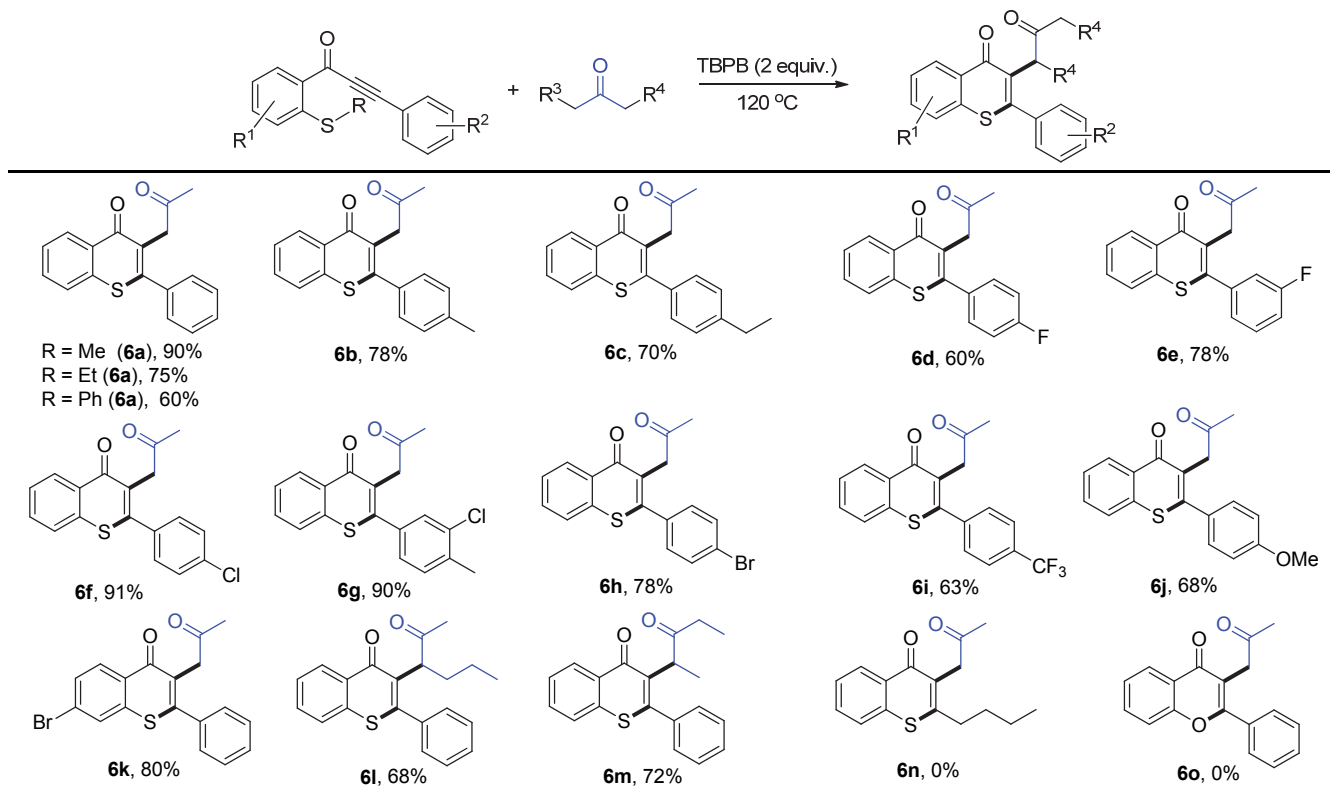
2.4 丙酮乙腈自由基前体的底物普适性研究

在取得了最优条件后, 对底物的普适性及基团的兼容性进行探究(表 5). 将硫原子上的甲基替换为乙基及苯基时, 同样可以得到产物 **6a**, 但产率有所降低. 实验结果显示苯环上带有一些常见的基团如卤素、烷基及 CF₃ 等都可以很好地在最优条件下兼容. 其中, 与炔直接相连的芳环对位带有甲基及乙基时, 相应的产物 **6b**, **6c** 收率中等, 分别为 78% 和 70%. 芳环的不同位置接有卤素如 F、Cl 及 Br 时, 也能以较好的收率得到产物, 其中 Cl 取代基的反应性较好, 相应的产物 **6f** 和 **6g** 的收率可达到 90% 和 91%. 芳环带有强吸电子基团 CF₃ 或强给电子基团 OMe 时, 反应活性降低, 相应的产物 **6i** 和 **6j**

只能获得 63% 和 68% 的产率。但是, 硫甲基替换为甲氧基时没有获得相应的环化产物 **6l**, 说明反应历程可能是经过自由基环化的过程而不是亲电环化过程。将与炔直接相连的芳环替换为烷基如丁基时, 没有得到产物。推测可能的原因是取代基为烷基时, 得到的碳自由基中间体不稳定。

表 5 丙酮与炔酮反应底物范围^a

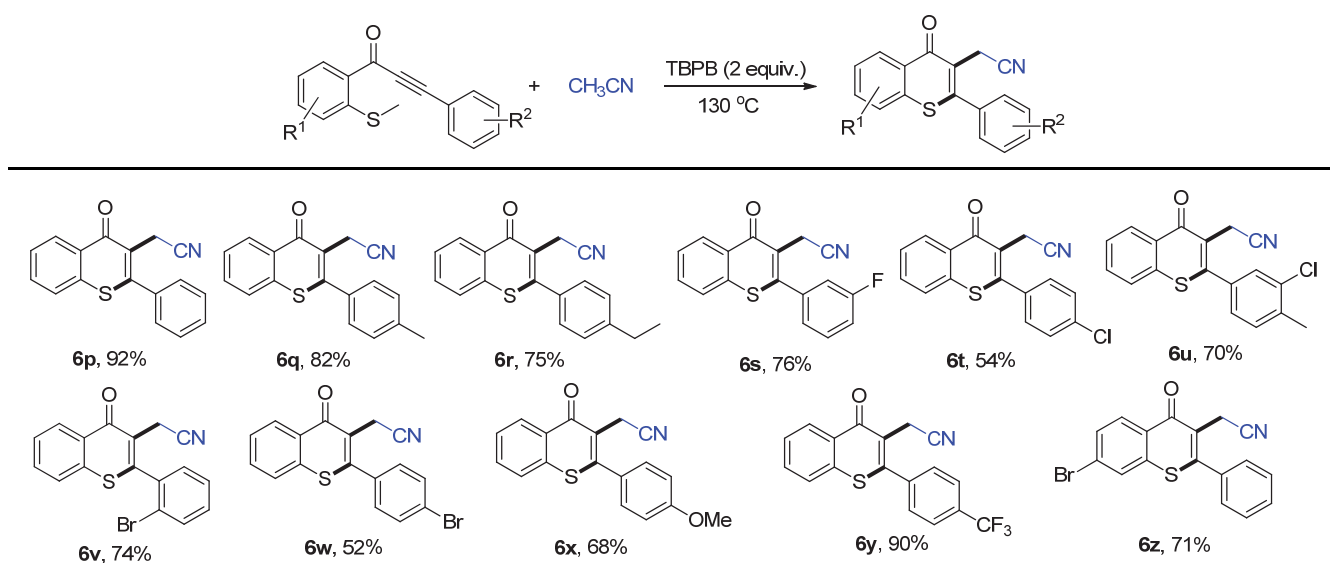
Table 5 Substance scope of alkynones



^a Reaction conditions: **1** (0.2 mmol), acetone (2 mL), TBPB (0.4 mmol), stirring at 120 °C under argon for 12 h.

表 6 乙腈与炔酮反应底物范围^a

Table 6 Substance scope of alkynones

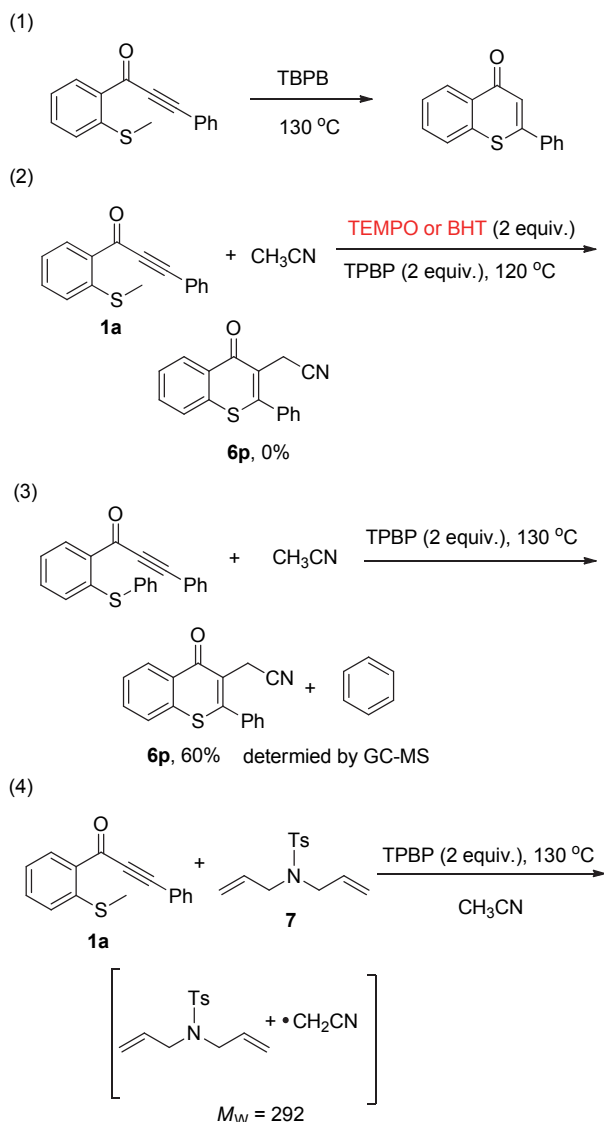


^a Reaction conditions: **1** (0.2 mmol), CH₃CN (2 mL), TBPB (0.4 mmol), stirring at 130 °C under argon for 12 h.

列取代基卤素, 给电子基团甲基、乙基和甲氧基及强吸电子基团 CF_3 等都可以很好地兼容, 并以 52%~92% 的收率得到相应产物 **6p**~**6z**.

2.5 机理研究

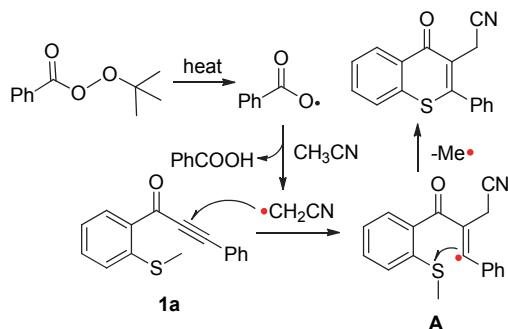
最后, 对该环化反应的机理进行了探究. 首先, 将 **1a** 与 TBPB 单独反应时没有得到环化产物, 说明成环与自由基加成是同时进行的(Scheme 2, 1). 在模板反应中加入自由基捕获剂 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)或者 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)时, 反应被抑制, 没有得到产物 **6p**, 该结果表明反应可能经历自由基的历程(Scheme 2, 2). 以硫原子上苯基取代的炔酮作为底物反应时, 反应结束后可以检测到苯的产生, 推测可能是通过离去的苯基自由基质子化得到(Scheme 2, 3). 同时, 在模板反应中加入自由基受体 **7** 时, 可以通过 GC-MS 检测到氰甲基与 **7** 加成的分子量 292, 也间接说



图式 2 控制实验

Scheme 2 Control experiments

明反应中可能有氰甲基自由基中间体的产生(Scheme 2, 4). 在以上的验证实验基础上结合我们前期及前人的工作, 认为环化反应可能经历以下过程(Scheme 3): 首先, 在高温条件下, TBPB 裂解产生的叔丁基自由基与乙腈通过氢转移, 得到氰甲基自由基中间体. 该自由基与底物 **1a** 上的叁键发生自由基加成, 得到碳自由基中间体 **A**. 最后, 中间体 **A** 进攻硫原子, 合成产物硫代吡喃酮 **6a** 同时离去甲基自由基.



图式 3 反应机理

Scheme 3 Proposed mechanism

3 结论

实现了一系列自由基前体如二苯基磷氧、硫酚、醛、丙酮、乙腈等与硫甲基取代的炔酮自由基环化反应, 合成结构多样的硫代吡喃酮化合物. 该反应具有广泛的底物适用性, 通过改变自由基前体种类, 可以简单地实现硫代吡喃酮 2 位的多样官能团化, 而这些化合物通过传统的方法是较难实现合成的. 并且, 2 位引入的氰基及羰基是具有较高反应活性的官能团, 因此, 产物硫代吡喃酮可进一步通过衍生化反应, 得到结构更为多样的吡喃酮化合物. 最后, 也对机理进行了研究, 验证了该反应是通过自由基途径实现的, 并且自由基促进的 $\text{C}(\text{sp}^2)$ —S 键的构建及 $\text{C}(\text{sp}^3)$ —S 键的断裂是关键步骤.

4 实验部分

向 25 mL schlenk 管中加入 0.2 mmol **1**, 塞住橡皮塞, 抽放 N_2 三次, 将溶有 0.4 mmol TBPB 的乙腈或者丙酮溶液注入 schlenk 管中, 将 schlenk 管置于 120 或 130 °C 油浴中加热 12 h. 反应结束后, 冷却, 将溶液浓缩除去溶剂, 再进行柱层析纯化[V(石油醚): V(乙酸乙酯)=8:1~5:1]得目标产物 **3**.

References

- (a) Nakazumi, H.; Ueyama, T.; Kitao, T. *J. Heterocycl. Chem.* **1984**, *21*, 193. (b) Couquelet, J.; Tronche, P.; Niviere, P.; Andraud, G. *Trav. Soc. Pharm. Montpellier* **1963**, *23*, 214. (c) Nakazumi, H.; Ueyama, T.; Kitao, T. *J. Heterocycl. Chem.* **1984**, *21*, 193.
- (a) Holshouser, M. H.; Loeffler, L. J.; Hall, I. H. *J. Med. Chem.* **1981**, *24*, 853. (b) Razdan, R. K.; Bruni, R. J.; Mehta, A. C.; Weinhardt, K. K.; Papanastassiou, Z. B. *J. Med. Chem.* **1978**, *21*, 643.
- Dhanak, D.; Keenan, R. M.; Burton, G.; Kaura, A.; Darcy, M. G. D.; Shah, H.; Ridgers, L. H.; Breen, A.; Lavery, P.; Tew, D. G.; West, A.

- Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, *8*, 3677.
- [4] (a) Sangeetha, S.; Sekar, G. *Org. Lett.* **2018**, *21*, 75. (b) Zhang, F.; Wu, X. F. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 13612. (c) Kim, H. Y.; Song, E.; Oh, K. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 312. (d) Zhu, F.-X.; Wu, X.-F. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 13612.
- [5] (a) Schneller, S. W. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1975**, *18*, 59. (b) Nakazumi, H.; Wanatabe, S.; Kitaguchi, T.; Kitao, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 847. (c) Razdan, R. K.; Bruni, R. J.; Mehta, A. C.; Weinhardt, K. K.; Papanastassiou, Z. B. *J. Med. Chem.* **1978**, *21*, 643. (d) Buggle, K.; Delahunty, J. J.; Philbin, E. M.; Ryan, N. D. *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3168.
- [6] Zhou, C.; Dubrovsky, A. V.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1626.
- [7] Willy, B.; Frank, W.; Müller, T. J. *J. Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 90.
- [8] Yang, X.-B.; Li, S.-F.; Liu, H.-X.; Jiang, Y.-Y.; Fu, H. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 6549.
- [9] Shen, C.-R.; Spannenberg, A.; Wu, X.-F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 5067.
- [10] (a) Pan, X.-Q.; Zou, J.-P.; Zhang, G.-L.; Zhang, W. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1721. (b) Yan, Z.-F.; Xie, J.; Zhu, C.-J. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 4153. (c) Pan, C.-D.; Huang, B.-F.; Hu, W.-M.; Feng, X.-M.; Yu, J.-T. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 2087. (d) Zhang, Y.; Ye, S.-Y.; Ji, M.-M.; Li, L.-S.; Guo, D.-M.; Zhu, G.-G. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 6811. (e) Zhang, Y.; Guo, D.-M.; Ye, S.-Y.; Liu, Z.-C.; Zhu, G.-G. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1302. (f) Zhou, N.-N.; Yang, Z.-F.; Zhang, H.-L.; Wu, Z.-K.; Zhu, C.-J. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 12181. (g) Zhang, Y.; Zhang, J.-H.; Hu, B.-Y.; Ji, M.-M.; Ye, S.-Y.; Zhu, G.-G. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2988.
- [11] (a) Hari, D. P.; Hering, T.; Kcning, B. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5334. (b) Staples, M. K.; Grange, R. L.; Angus, J. A.; Ziogas, J.; Tan, N. P. H.; Taylor, K. T.; Schiesser, C. H. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 473. (c) Leardini, R.; Pedulli, G. F.; Tundo, A.; Huffman Jr, L. G. *Synthesis* **2000**, 970. (d) Zang, H.; Sun, J. G.; Dong, X.; Li, P.; Zhang, B. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 1746. (e) Yang, W.-C.; Wei, K.; Sun, X.; Zhu, J.; Wu, L. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3144. (f) Xu, J.; Yu, X.-X.; Yan, J.-X.; Song, Q. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6292. (g) Gao, Y.-Z.; Zhang, P.-B.; Li, G.; Zhao, Y.-F. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 13726. (h) Yan, J.-X.; Xu, J.; Zhou, Y.; Chen, J.; Song, Q. *Org. Chem. Front* **2018**, *5*, 1483. (i) Liu, W.; Hu, Y.-Q.; Hong, X.-Y.; Li, G.-X.; Huang, X.-B.; Gao, W.-X.; Liu, M.-C.; Xia, Y.; Zhou, Y.-B.; Wu, H.-Y. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 14148.
- [12] Xu, J.; Zhang, F.; Zhang, S.-F.; Zhang, L.; Yu, X.-X.; Yan, J.-X. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 1112.
- [13] Liu, Q.-Y.; Zhao, X.-H.; Li, J.-L.; Cao, S. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 945. (刘青雲, 赵祥虎, 李佳录, 曹松, 化学学报, **2018**, *76*, 945.)

(Zhao, C.)