铜催化的 α -氨基丙二腈的脱氰氧代反应：一种合成叔酰胺的新方法

梁欢^a 苟阿龙^a 高珠鹏^a 雷林生^a
王博文^a 余兰^{*,a} 徐学涛^b 王少华^{*,a}
(^a 兰州大学药学院 兰州 730000)
(^b 五邑大学生物科技与健康学院 江门 529020)

摘要 新反应、新试剂的发展是有机合成化学的重要研究内容, 基于前期在 α -氨基丙二腈合成方法学方面的工作基础, 我们发展了一例铜催化的 α -氨基丙二腈的脱氰氧代反应. 通过将甲酰胺转化为 α -氨基丙二腈后, 借助其亲核属性来合成 α -氨基丙二腈底物, 而后将底物重新转化为酰胺, 从而实现形式上的氨基甲酰负离子的亲核加成(取代)反应. 该工作首次完成了形式上的甲酰胺碳原子的极性反转, 实现了将 α -氨基丙二腈作为氨基甲酰负离子替代物的反应新模式, 为叔酰胺化合物的合成提供了新的思路和方法, 且具有反应条件简单, 底物适用性广及适合克级规模制备等特点.

关键词 α -氨基丙二腈; 甲酰胺; 氨基甲酰负离子; 铜催化

A New Strategy for the Synthesis of Tertiary Amides *via* a Copper-Catalyzed Decyanation Reaction of *N,N*-Disubstituted 2-Aminomalononitriles

Liang, Huan^a Gou, Along^a Gao, Zhupeng^a Lei, Linsheng^a
Wang, Bowen^a Yu, Lan^{*,a} Xu, Xuetao^b Wang, Shaohua^{*,a}
(^a School of Pharmacy, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)
(^b School of Biotechnology and Health Sciences, Wuyi University, Jiangmen 529020, China)

Abstract The development of new synthetic methodology and reagent is always a hot topic in organic synthesis community. Among the strategies used, chemical property investigation of synthetic intermediates with multifunctional groups represents a direct and efficient way. In this paper, as a systematic continuation of α -aminomalononitrile based synthetic application studies, α -aminomalononitrile has been developed for the first time as a surrogate for carbamoyl anions and applied to the synthesis of tertiary amides *via* a copper-catalyzed decyanation reaction. This strategy features simple reaction conditions, scalability, and wide substrate scope. This work not only further enriches the reaction model of aminonitrile compounds, but also provides an alternative synthetic strategy for the synthesis of substituted amides from simple formamides. In this process, the substrates could be readily synthesized through the nucleophilic addition or substitution reaction of α -aminomalononitriles, and they would be converted to corresponding tertiary amide in the presence of CuF₂ in DMSO. As an example, the formal hydrocarbamoylation reaction of unsaturated bonds could be achieved. A general procedure for the strategy is as follows: α -aminomalononitrile derived from formamide is used to undergo nucleophilic addition or substitution reaction with electrophilic reagents. Next, the two cyano groups of the synthesized substrates could be removed under the catalysis of CuF₂ to form a C=O double bond *in situ*, thereby achieving the synthesis of corresponding tertiary amide. During the reaction, the α -aminomalononitrile substrate (0.4 mmol), CuF₂ (5 mol%), DMSO (3 mL) were placed in a sealed reaction tube at 100 °C at an argon atmosphere for about 32 hours. Then, the reaction system was washed out with ethyl acetate, and the organic phase was washed with water to remove DMSO. Next, the aqueous phase was extracted with ethyl acetate. Finally all organic phases were combined, washed once with saturated brine. After drying the organic phase over anhydrous sodium sulfate, it was concentrated by a vacuum pump. Finally, the residue was purified by flash column chromatography to give amide product.

Keywords α -aminomalononitriles; formamides; carbamoyl anion; copper catalysis

1 引言

基于多官能团有机化合物的高效新颖的有机合

成方法学研究一直以来都是有机合成中新试剂的发现、新反应的发展、以及新概念、新策略和新理论的提出的

* E-mail: yul@lzu.edu.cn; wangshh@lzu.edu.cn

Received July 7, 2020; published September 8, 2020.

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. 21472077, 21772071) and Department of Education of Guangdong Province (Nos. 2017KTSCX185, 2017KSYS010, 2016KCXTD005, 2019KZDXM035). Chinese patent pending (No. 202010648789.7).

国家自然科学基金(Nos. 21472077, 21772071)和广东省教育厅项目(Nos. 2017KTSCX185, 2017KSYS010, 2016KCXTD005, 2019KZDXM035)资助项目. 中国发明专利申请号(No. 202010648789.7).

重要源泉. α -氨基腈类化合物, 作为一类典型的多官能团合成子, 由于分子中同时存在氨基和氰基官能团, 特别是它们特殊的连接模式, 使得该类化合物有着非常独特和丰富的反应性质, 如: 作为亲核试剂、亚胺阳离子和酰基负离子的替代物等(图式 1)^[1]. 因此, 有关该类化合物的合成及相关应用研究一直以来都是有机合成化学领域的重要内容.

图式 1 α -氨基腈类化合物的反应模式
Scheme 1 Reaction modes of α -aminonitriles

同时, 酰胺类化合物, 作为一类重要的有机分子, 也被广泛应用于医疗药物^[2]、工业材料^[3]、生活用品^[4]等方面, 并处于不断被开发拓展的地位^[5]. 因此, 酰胺化合物合成方法的发展也受到了化学工作者的广泛关注, 并推动了一系列诸如从甲酰胺类化合物出发的新合成策略^[6-14]. 即便如此, 开发新的酰胺类化合物的合成方法仍然具有重要的科学意义.

基于对上述两类化合物的研究兴趣, 在前期工作中, 我们成功地发展了一例铜催化的甲酰胺的双氰基化反应, 实现了系列 α -氨基丙二腈类化合物的合成^[15]. 作为 α -氨基腈类化合物中的一类特殊成员, 额外增加的一个氰基官能团也为其新反应活性的研究提供了机遇. 随后, 我们还发展了基于 α -氨基丙二腈类化合物的几个合成方法, 进一步拓展 α -氨基腈类化合物反应模式的同时, 为多取代吡咯^[16]、吡唑^[17]、2-取代苯腈^[18]、氰基甲酰胺^[19]和 2,2-二芳基乙腈类化合物^[20]的合成提供了新的选择. 结合上述工作基础, 特别是从 α -氨基丙二腈到氰基甲酰胺的化学转化, 我们设想, 从含杂季碳中心的 α -氨基丙二腈化合物出发, 能否发生类似的反应生成相应的叔酰胺类化合物. 如果该反应可以实现, 将实现首次拓展 α -氨基丙二腈类化合物为氨基甲酰负离子的替代物, 进一步丰富有机合成化学多功能合成中间体的内容.

在本文中, 我们报道了铜催化的 α -氨基丙二腈的脱氰氧代新反应, 该方法为叔酰胺化合物的合成提供了一种新的方法和逆合成断键策略(图式 2).

2 结果与讨论

2.1 反应条件的优化

基于最初的设想, 我们选取了化合物 **2a** 作为模拟底物对于上述设计的反应进行了考察. **2a** 可以很方便地

从吗啉取代的 α -氨基丙二腈(**1a**)对肉桂醛的共轭加成之后, 再经过 Wittig 反应保护醛基获得. 此类化合物作为一种含杂季碳中心的 α -氨基丙二腈类化合物, 原料易得, 结构简单, 产物稳定, 易衍生化, 因此被用作此方法模型底物来进行关键反应的条件筛选(图式 3).

previous work

current work

图式 2 α -氨基丙二腈的反应新模式研究

Scheme 2 New reaction mode development of α -aminomalononitriles

图式 3 模型底物的合成方法

Scheme 3 Synthetic method for model substrate

根据课题组此前的工作, 即 α -氨基丙二腈转化生成氰基酰胺的反应^[19], 我们以化合物 **2a** 为底物, 使用相同条件即乙腈为溶剂, 氟化铯为催化剂的条件下进行尝试, 遗憾的是预期的产物并没有被监测到, 说明两种反应可能并不是同一种转化机理. 基于课题组内对于丙二腈类化合物的广泛研究以及上述的初步尝试结果, 我们并没有继续采用氟化铯作为催化剂, 而是铜盐类的路易斯酸来对反应进一步尝试. 幸运的是, 在乙腈为溶剂, $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 为催化剂时, 80 °C 下能以 19% 的收率得到预期的产物. 这个结果说明设计的转化过程是可行的, 但收率仍需优化.

表1 反应条件优化

Table 1 Optimization of the reaction conditions^a

Entry	Cat./mol%	Temp./°C	Solvent	Yield ^b /%	Entry	Cat./mol%	Temp./°C	Solvent	Yield ^b /%
1	Cu(OTf) ₂ /20	80	CH ₃ CN	19	12	Cu(OCH ₃) ₂ /20	80	DMSO	71
2	Cu(OTf) ₂ /20	80	CH ₃ OH	55	13	CuF ₂ /20	80	DMSO	83
3	Cu(OTf) ₂ /20	80	THF	36	14	CuBr ₂ /20	80	DMSO	48
4	Cu(OTf) ₂ /20	80	DMSO	80	15	CsF/20	80	DMSO	n.d. ^c
5	Cu(OTf) ₂ /20	80	DCM	8	16	CuF ₂ /20	60	DMSO	43
6	Cu(OTf) ₂ /20	80	1,4-Dioxane	53	17	CuF ₂ /20	100	DMSO	89
7	Cu(OTf) ₂ /20	80	Ether	26	18	CuF ₂ /20	120	DMSO	88
8	Cu(OTf) ₂ /20	80	Acetone	64	19	CuF ₂ /10	100	DMSO	89
9	AgOTf/20	80	DMSO	69	20	CuF₂/5	100	DMSO	89
10	Zn(OTf) ₂ /20	80	DMSO	35	21	CuF ₂ /0	100	DMSO	n.d. ^c
11	Cu(CH ₃ COO) ₂ /20	80	DMSO	55					

^a Unless specified, all reactions were carried out with **2a** (0.4 mmol) and catalyst in a sealed reaction tube with 3 mL solvent at an argon atmosphere. ^b Isolated yield based on **2a**. ^c n.d. = not detected.

考虑到乙腈溶剂中含有底物中存在的氰基基团, 可能会对反应产生影响, 我们首先对反应溶剂进行了筛选(表 1, Entries 1~8). 在对各种溶剂进行筛选后发现, 甲醇, 1,4-二氧六环, 丙酮可以获得 50%~60%左右的收率, 令人惊喜的是 DMSO 可以得到 80%收率. 在此基础上, 我们进一步对催化剂的类型进行了筛选(表 1, Entries 9~15). 根据此前使用的 Cu(OTf)₂ 催化结果, 我们计划主要从三氟甲磺酸盐和铜盐这两个方向进行筛选. 结果表明, 对于三氟甲磺酸盐类而言, 除了 AgOTf 和 Zn(OTf)₂ 能够分别获得 69%和 35%的收率之外, 其余的三氟甲磺酸盐类催化剂(如: KOTf, Al(OTf)₃, Mg(OTf)₂, Sc(OTf)₃)均未监测到产物生成. 而在后续的铜盐类催化剂筛选中, 结果显示大多数铜盐都能得到预期的产物, 其中较好的收率为 Cu(OCH₃)₂ 的 71%, 而 CuF₂ 给出了最好的收率 83% (表 1, Entry 13), 超过了之前采用的 Cu(OTf)₂ 催化剂. 因此, 反应的催化剂最终被确定为 CuF₂. 考虑到之前的工作是用 CsF 为催化剂转化得到氰基酰胺, 在此我们又在现有条件基础上将 CuF₂ 替换为 CsF 再次进行尝试, 结果没有监测到预期产物(表 1, Entry 15), 说明这两种反应经历了不同的反应过程. 随后, 我们对反应的温度也进行了筛选(表 1, Entries 16~18). 反应的收率随着温度的降低而大幅降低至 43%; 而 100 °C 的反应温度则将收率再次提升至 89%; 但温度升高至 120 °C 时, 收率不再有明显变化. 因此, 反应优化的温度确定为 100 °C. 考虑到反应的经济性和验证反应催化的效率, 我们还尝试降低催化剂的用量(表 1, Entries 19~21). 结果表明, 催化剂的用量由 0.2 equiv. 降低至 0.1 equiv. 时, 反应的收率几乎不受影响, 但是反应时间大大延长了, 由之前的 10 h, 延长至 20 h 当催化剂再次减半至 0.05 equiv. 时, 反应依然表现出了

上述规律, 收率几乎不变, 而反应时间进一步延长至 32 h. 综合考虑反应时间成本及催化剂成本, 我们最终选择 0.05 equiv. 作为此反应催化剂的优化用量.

综上, 我们通过筛选溶剂种类, 催化剂种类, 温度, 催化剂用量等, 最终确定以 DMSO 为溶剂, 0.05 equiv. CuF₂ 为催化剂, 100 °C 的反应温度为优化的反应条件, 用于后续的底物拓展工作.

2.2 底物适用性考察

根据上述优化的条件, 我们接下来对底物的普适性进行了考察(表 2). 在仍以反式肉桂醛来合成底物的情况下, 首先考察的是 *N*-取代基 (R¹, R²) 的适用范围 (**3a**~**3p**), 大多数的底物均可以以中等到优秀的收率获得预期的酰胺产物. 其中, 由 3-甲基哌啶-1-甲醛衍生的丙二腈(**2d**)可以 90%的最高收率得到酰胺 **3d**. 随后, 还对 *N*-烷基-*N*-苯基类的底物进行了尝试, 虽然较前一类型相比, 其电子性质及空间位阻都发生了很大的变化, 但是其收率的波动范围基本一致. 其中具有邻甲基苯环的底物 **2h** 给出了此类型的最佳收率 80%. 当氮原子上的烷基取代基由甲基(**3g**)变为具有较大空间位阻的丁基(**3k**)时, 收率没有明显变化, 再次表明反应受空间位阻效应影响较小, 其脱氧基生成 C=O 双键的过程未受明显影响. 另外, 与 *N*-苯基取代的底物相比, *N*-烷基-*N*-苯基类型产物(**3l**, **3m** 和 **3n**)的收率则相对较高. 当氮原子及其取代基组成四氢异喹啉(**2p**)或二氢吲哚啉(**2o**)环系时, 也可以分别获得所需产物 **3p** 和 **3o**, 且收率较高, 分别为 82%和 76%. 上述实验结果表明, 底物中氮原子上的取代基对于反应的影响较小, 含不同类型取代基的底物都能以中等到优秀的收率顺利转化为预期的叔酰胺产物.

表2 底物适用性考察

Table 2 Substrate scope investigation^a

^a Reaction conditions: under argon atmosphere, **2** (0.4 mmol), CuF₂ (5 mol%) in DMSO (3.0 mL) in a sealed reaction tube, isolated yield. ^b Gram scale reaction conditions: under argon atmosphere, **2a** (1.0 g), CuF₂ (14.3 mg) in DMSO (15.0 mL) in a sealed reaction tube, isolated yield.

接下来, 我们对取代基 R³ 的适用范围也进行了考查(**3q**~**3u**)。首先, 将苯环变为对二甲氨基取代的苯环时, 也可顺利获得预期产物 **3q**, 只是收率较 **3a** 相比略有下降。但是, 当苯环换成同样具有芳香性的呋喃时, 收率则较接近。此外, 当 R³ 换为非芳香性基团, 如烷基或者酯基等, 也能以 63%~88% 的收率得到相应的产物 **3s**, **3t** 和 **3u**。以上结果说明, 不论 R³ 为芳基、烷基或者酯基时, 对于预期的脱氧反应过程没有明显的影响。

为了进一步拓展该反应的底物范围, 验证反应的适用性, 我们再次尝试改变底物类型, 将与取代基 R⁴ 相连的碳-碳单键换为碳-碳双键, 仍然以良好的收率获得了相应的烯基酰胺产物 **3v**~**3x**。此外, 我们同样尝试了可以从 **1a** 经简单的亲核取代反应获得的底物 **2y** 对于本反应的适应性。在优化的条件下, 亦能以 96% 的收率得到酰胺 **3y**, 进一步丰富了反应的底物适用范围。

此外, 为了进一步展示该方法的潜在应用性, 我们从底物 **2a** 出发, 尝试将该反应量放大到克级规模。在标准条件下, 反应仍能以 83% 的收率得到目标产物 **3a**。

针对反应机理的探究, 我们还做了相关的控制实验(图式4)。首先, 在干燥空气氛围下, **2a** 到 **3a** 的转化收率没有发生明显变化(图式4, 式1); 当使用干燥的 DMSO 做溶剂时, 反应的收率有了明显的下降, 只以

图式4 控制实验

Scheme 4 Control experiments

10%的收率获得产物 **3a** (图式 4, 式 2); 同时, 在干燥溶剂中加入等当量的水, 可以以 85%的收率获得产物 **3a**; 但是, 体系中加入过量的水, 对于反应也有明显的抑制 (图式 4, 式 3). 因此, 基于上述实验结果, 我们推测反应产物中的氧原子可能来源于溶剂中微量的水.

基于上述实验结果, 我们对该反应的机理进行了推测 (图式 5). 以底物 **2a** 为例, 在铜催化剂的存在下, **2a** 会脱除一个氰基负离子生成亚胺离子中间体 **I**. 中间体 **I** 与水发生亲核加成反应生成中间体 **II**. 接着, 在体系中原位产生的微量酸的作用下, 中间体 **II** 继续通过原位脱除氢氰酸的方式进一步异构化得到结构上更为稳定的最终产物 **3a**.

图式 5 可能的反应机理

Scheme 5 Plausible reaction mechanism

3 结论

综上所述, 我们发展了一种从含杂季碳中心的 α -氨基丙二腈化合物制备叔酰胺类化合物的合成新方法. 该方法开发了将 α -氨基丙二腈作为氨基甲酰负离子替代物的反应新模式, 进一步丰富了有机合成化学多功能合成中间体的内容. 该策略具有反应条件简单, 官能团兼容性好, 底物适用范围广的特点.

References

- [1] (a) Ahlbrecht, H.; Raab, W.; Vonderheid, C. *Synthesis*, **1979**, 2, 127. (b) Husson, H.-P.; Royer, J. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 383. (c) Enders, D.; Shilvock, J. P. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 359. (d) Leclerc, E.; Vrancken, E.; Mangeney, P. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 8928. (e) Couty, F.; Evano, G.; Prim, D.; Marrot, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 18, 3893. (f) Bernardi, L.; Bonini, B. F.; Capitò, E.; Comes-Franchini, M.; Dessole, G.; Fini, F.; Fochi, M.; Herrera, R. P.; Ricci, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1, 207. (g) Chai, H.; Li, J.; Yang, L.; Liu, M.; Yang, D.; Zhang, Q.; Shi, D. *Chin. J. Chem.* **2014**, 32, 865. (h) Yang, J.; Shi, D.; Liu, M.; Zhang, L.; Zhang, Q.; Li, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, 34, 2424 (in Chinese). (杨俊娟, 史大昕, 刘明星, 张立军, 张奇, 李加荣, 有机化学, **2014**, 34, 2424). (i) Liu, Y.-L.; Yin, X.-P.; Zhou, J. *Chin. J. Chem.* **2018**, 36, 321.
- [2] (a) Ulbrich, K.; Holá, K.; Šubr, V.; Bakandritsos, A.; Tuček, J.; Zbořil, R. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 5338. (b) Zolnowska, B.; Slawinski, J.; Garbacz, K.; Jarosiewicz, M.; Kawiak, A. *Int. J. Mol. Sci.* **2019**, 21, 210. (c) Wilhelm, E. A.; Torres, M.; Pereira, C. F.; Vogt, A. G.; Cervo, R.; Dos Santos, B. G. T.; Cargnelutti, R.; Luchese, C. *Can. J. Physiol. Pharmacol.* **2019**, 98, 304. (d) Wilt, S. R.; Rodriguez, M.; Le, T. N.; Baltodano, E. V.; Salas, A.; Pecic, S. *Chem. Biol. Drug Des.* **2020**, 95, 534. (e) Zheng, Q.; Peng, X.; Zhang, Y. *BMC Anesthesiol.* **2020**, 20, 43. (f) Zhou, Y.; Gu, Z.; Liu, J.; Huang, K.; Liu, G.; Wu, J. *Carbohydr. Polym.* **2020**, 230, 115640.

- [3] (a) Guo, X.; Facchetti, A.; Marks, T.-J. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 8943. (b) Jiang, G.-L.; Wang, D.-Y.; Du, H.-P.; Wu, X.; Zhang, Y.; Tan, Y.-Y.; Wu, L.; Liu, J.-G.; Zhang, X. *Polymers (Basel, Switz.)*, **2020**, 12, 413. (c) Liu, J.; Chen, T.-W.; Yang, Y. L.; Bai, Z. C.; Xia, L.-R.; Wang, M.; Lv, X.-L.; Li, L. *Carbohydr. Polym.* **2020**, 230, 115619. (d) Materna, K. L.; Lalaoui, N.; Laureanti, J. A.; Walsh, A. P.; Rimgard, B. P.; Lomoth, R.; Thapper, A.; Ott, S.; Shaw, W. J.; Tian, H.; Hammarstrom, L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 4501.
- [4] Wu, Z.; Du, Y.; Zhou, Q.; Chen, L. *Pestic. Biochem. Physiol.* **2020**, 163, 51.
- [5] (a) Zhou, L.; Lu, W. *Acta Chim. Sinica* **2015**, 73, 1250. (in Chinese). (周励宏, 陆文军, 化学学报, **2015**, 73, 1250). (b) Huang, P.-Q. *Acta Chim. Sinica*, **2018**, 76, 357 (in Chinese). (黄培强, 化学学报, **2018**, 76, 357). (c) Li, C.; Wang, M.; Lu, X.; Yang, Y.; Zhang, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, 39, 1109 (in Chinese). (李春, 王梦娜, 陆逊花, 杨元勇, 张林, 有机化学, **2019**, 39, 1109).
- [6] (a) Trost, B. M. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 695. (b) Yi, H.; Zhang, G.; Wang, H.; Huang, Z.; Wang, J.; Singh, A. K.; Lei, A. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 9016. (c) Newton, C.-G.; Wang, S.-G.; Oliveira, C.-C.; Cramer, N. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 8908. (d) Dong, Z.; Ren, Z.; Thompson, S. J.; Xu, Y.; Dong, G. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 9333. (e) Kalck, P.; Urrutigoity, M. *Chem. Rev.* **2018**, 118, 3833. (f) Gandeeppan, P.; Müller, T.; Zell, D.; Cera, G.; Warratz, S.; Ackermann, L. *Chem. Rev.* **2019**, 119, 2192.
- [7] (a) Friedman, L.; Shechter, H. *Tetrahedron Lett.* **1961**, 2, 238. (b) Angioni, S.; Ravelli, D.; Emma, D.; Dondi, D.; Fagnoni, M.; Albin, A. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 2209.
- [8] Tsuji, Y.; Yoshii, S.; Ohsumi, T.; Kondo, T.; Watanabe, Y. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 331, 379.
- [9] Kondo, T.; Okada, T.; Mitsudo, T. *Organometallics* **1999**, 18, 4123.
- [10] Nath, D. C. D.; Fellows, C. M.; Kobayashi, T.; Hayashi, T. *Aust. J. Chem.* **2006**, 59, 218.
- [11] Ko, S.; Han, H.; Chang, S. *Org. Lett.* **2003**, 5, 2687.
- [12] (a) Nakao, Y.; Idei, H.; Kanyiva, K.S.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5070. (b) Miyazaki, Y.; Yamada, Y.; Nakao, Y.; Hiyama, T. *Chem. Lett.* **2012**, 41, 298.
- [13] Fujihara, T.; Katafuchi, Y.; Iwai, T.; Terao, J.; Tsuji, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2094.
- [14] (a) Kobayashi, Y.; Kamisaki, H.; Yanada, K.; Yanada, R.; Takemoto, Y. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 7549. (b) Nakao, Y.; Morita, E.; Idei, H.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 3264. (c) Donets, P.A.; Cramer, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 11772. (d) Armanino, N.; Carreira, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6814. (e) Correia, V. G.; Abreu, J. C.; Barata, C. A. E.; Andrade, L.H. *Org. Lett.* **2017**, 19, 1060.
- [15] Mou, X.-Q.; Xu, L.; Wang, S.-H.; Yang, C. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 2820.
- [16] Mou, X.-Q.; Xu, Z.-L.; Xu, L.; Wang, S.-H.; Zhang, B.-H.; Zhang, D.; Wang, J.; Liu, W.-T.; Bao, W. *Org. Lett.* **2016**, 18, 4032.
- [17] Zhang, B.-H.; Lei, L.-S.; Liu, S.-Z.; Mou, X.-Q.; Liu, W.-T.; Wang, S.-H.; Wang, J.; Bao, W.; Zhang, K. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 8545.
- [18] Bao, W.; Gao, Z.-P.; Jin, D.-P.; Xue, C.-G.; Liang, H.; Lei, L.-S.; Xu, X.-T.; Zhang, K.; Wang, S.-H. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 7641.
- [19] Lei, L.-S.; Xue, C.-G.; Xu, X.-T.; Jin, D.-P.; Wang, S.-H.; Bao, W.; Liang, H.; Zhang, K.; Asiri, A. M. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17, 3723.
- [20] Lei, L.-S.; Wang, B.-W.; Jin, D.-P.; Gao, Z.-P.; Liang, H.; Wang, S.-H.; Xu, X.-T.; Zhang, K.; Zhang, X.-Y. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 2870.

(Yang, X.)