Vilsmeier 试剂近年来在环化反应中的应用

钱晓庆 周 恒 詹晓平 刘增路 毛振民*

(上海交通大学药学院 上海 200240)

摘要 Vilsmeier-Hack 反应是应用极为广泛的一类反应, Vilsmeier 试剂在 Vilsmeier-Hack 反应中起着重要作用. Vilsmeier 试剂一般是由取代酰胺和卤化物形成的复合物. 反应物在 Vilsmeier 试剂的作用下不仅能发生甲酰化反应, 还能发生氯化、氯化甲酰化、芳香化、重排、脱水、环化等反应, Vilsmeier 试剂已经广泛地运用于有机合成的各个领域, 合成了许多在医药、农药及染料方面非常重要的化合物. 这里介绍了 Vilsmeier 试剂近年来在环化反应中的研究进展.

关键词 Vilsmeier-Hack 反应; Vilsmeier 试剂; 环化反应

Application of Vilsmeier Reagents in Cyclization in Recent Years

Qian, Xiaoqing Zhou, Heng Zhan, Xiaoping Liu, Zenglu Mao, Zhenmin*

(School of Pharmacy, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

Abstract The Vilsmeier-Hack reaction has historically been a topic of great interest to organic chemists, and it continues to attract considerable attention. The Vilsmeier-Hack reaction provides a facile entry into large numbers of aromatic and heteroaromatic systems. Vilsmeier reagents generated from amides and halides have been found to be very important in organic synthesis. Acylation, chlorination, chloroformylation, aromatization, rearrangement, dehydration and cyclization are the most reactions of Vilsmeier reagents. The application of Vilsmeier reagents in cyclization is introduced.

Keywords Vilsmeier-Hack reaction; Vilsmeier reagents; cyclization; application

Vilsmeier-Hack 反应是有机化学反应中应用极为广泛的一个反应, 因 Vilsmeier 等^[1]于 1927 年率先用 *N*-甲基甲酰苯胺(MFA)和三氯氧磷(POCl_3)将芳香胺醛基化而得名. 其后的研究发现, DMF 和 POCl_3 组合成的复合试剂更为常用. Vilsmeier 试剂是由取代酰胺与卤化试剂组成的复合试剂. Vilsmeier 试剂被后来的化学家们进行更深入的研究和开发利用, 取得了卓有成效的发现. 常用的酰胺是 DMF 和 MFA, 常用的卤化物有 POCl_3 , SOCl_2 , PCl_5 , PCl_3 或酸酐、金属卤化物等. 该试剂在有机合成领域中的作用非常广泛, 并且根据 Vilsmeier 试剂的结构特点, 其本质上能发生亲电取代和亲核取代反应. 它不仅能发生甲酰化反应, 还能发生氯化反应^[2~4]、氯甲酰化反应^[5~7]、芳香化反应^[8~10]、重排反应^[11]、脱水反应^[12]、环化反应^[13,14]等. 本文对近年来就 Vilsmeier 试剂在环化反应中的典型应用做一简单总结.

1 Vilsmeier 试剂

Vilsmeier 试剂是由取代酰胺和卤化物混合形成的复合试剂, 以 DMF 和 POCl_3 的组合为例, 其形成机理如 Scheme 1 所示.

Scheme 1

也有的学者认为, 结构 **1** 和 **2** 都会存在^[15], 如 Eq. 1 所示.

* E-mail: zmmao@sjtu.edu.cn; qianxiaoqing2000@yahoo.com.cn

Received June 26, 2012; revised August 13, 2012; published online August 15, 2012.

Project supported by the Significant New Drugs Creation Special Science and Technology Major of China (No. 2010ZX09401-404).

国家科技重大新药创制专项(No. 2010ZX09401-404)资助项目.

Clark 等^[16]于 2011 年提出了 Vilsmeier 试剂存在不同的 3 种结构, 并以计算理论化学的方法对其进行了论证, 得出了如下结论: 在气相状态下, 结构 4 比结构 2 更稳定; 而在二氯甲烷或者二氯乙烷溶液中, 则结构 2 比结构 4 更稳定. 这个结果与现行的普遍认为结构 2 在化学理论、机理方面的阐述占主导地位相符合, 其主要推测过程见 Scheme 2.

Scheme 2

Vilsmeier 试剂形式多样, 功能强大. 例如 Kimura 等^[17]最近指出了制备一种新 Vilsmeier 试剂的方法. 这种新试剂的制备方法, 用邻苯二甲酰氯与 DMF 在乙醇、乙二醇二甲醚、1,4-二氧六环、四氢呋喃等醚溶性溶剂中 40 °C 反应 3 h, 便可得到固体 Vilsmeier 试剂 5. 其副产物邻苯二甲酸酐 6 可以作为制备邻苯二甲酰氯的原料, 从而进行循环使用(Scheme 3). Kimura 等还用这个方法合成了一些其它带有两个氯的 Vilsmeier 试剂. 这种新方法环境友好、低污染、制备成本低廉、适用于工业化生产需求, 为 Vilsmeier 试剂的工业化应用提供了很好的基础研究.

Scheme 3

2 环化反应

对 Vilsmeier 试剂的研究刚开始是集中在对活泼芳

香化合物的酰化反应上, 随着研究的不断开展和深入, 人们渐渐地发现, Vilsmeier 试剂为简易而高效地合成芳香类化合物和芳杂环类化合物提供了良好的便利, 由于氯代甲基亚胺盐(或是卤代甲基亚胺盐)的多样性和广泛性, 使其在用环合反应合成芳香或杂环化合物的过程中起到了重要的作用. Vilsmeier-Hack 反应的基本机理如 Scheme 4 所示.

Scheme 4

Vilsmeier 反应的中间产物一般是正离子或氯化物, 在电子和空间结构允许的情况下, 中间体一般会进一步发生分子内亲电取代反应或者通过电环化反应形成环状化合物; 也有的情况是中间体会在外界条件下(比如加热)失去一个质子或者一个分子的小分子(比如失去一分子的氯化氢或者二甲胺), 从而生成了另一个活性更高的中间体, 而该中间体由于活性高甚至会直接成环, 也有的情况是再次或者是多次被 Vilsmeier 试剂甲酰化生成正离子, 然后正离子又有可能发生成环反应. 还有的情况是中间产物是亚胺盐, 此亚胺盐会以铵盐胺解的形式得到吡啶^[18-20]. 由于 Vilsmeier 试剂的多样性和反应物的多样性, 几乎是各种类型的化合物, 比如活化的烯烃、醇、*N*-氰基亚胺或芳酰基叠氮化合物、酮、 β -乙酰基酰胺类化合物、羧酸、酰胺等, 都能在 Vilsmeier 试剂作用下发生环化反应, 所生成的环也是多种多样的. 由于反应原料和成环产物的多样性, 很难从单一角度将 Vilsmeier 试剂的成环反应很好地分别总结出来, 本文仅大致从反应原料的种类来进行综述.

2.1 原料为活化的烯烃

苯乙烯与 Vilsmeier 试剂反应, 得到的产物一般是肉桂醛^[21]. 但在某些情况下, 比如苯环上含有强给电子基团, 并且反应温度较高的话, 也会得到环化产物. 比如, Scheme 5 所示 Vilsmeier 反应, 在 75~80 °C 的时候, 以苯环上富电子的烯 7 为原料, 得到的是甲酰化产物 8; 而在温度为 100 °C 时, 就可以以 71% 的收率得到环化产物 9, 并且在 *Pr-n* 基团替换为甲基、正丁基时, 也分

别以 47% 和 70% 的收率得到环化产物^[22]。

Scheme 5

脂肪族的烯烃与 Vilsmeier 试剂反应生成环化产物的情况不常见, 不过, 在烯烃的 α 位或者 β 位有羟基存在时, 会发生反应. 如许多 α -烯醇或 β -烯醇用 Vilsmeier 试剂处理, 得到了苯-1,3-二醛. 这个过程被认为首先是生成了二烯, 然后二烯被三次甲酰化后成环得到产物^[20]. 例如, 4-甲基-3-戊烯-2-醇(**10**)与 Vilsmeier 试剂, 经过如下过程生成了 4-甲基苯二醛(**11**), 其机理见 Scheme 6.

Scheme 6

另外, 除双键与醇羟基形成 α -烯醇或 β -烯醇与 Vilsmeier 试剂发生成环反应外, 双键也会与羰基形成 α -烯酮或 β -烯酮, 然后与 Vilsmeier 试剂反应, 得到环状化合物. 如刘群教授等^[23]用 α -烯酰基- α -羧基二硫缩烯酮在 Vilsmeier 试剂条件下合成了多官能团不饱和 δ -内酯, 并在文献中假设了如 Scheme 7 所示机理.

2.2 原料为醇

Asokan 等^[24,25]将叔醇用 Vilsmeier 试剂处理后在醋酸铵的引发下成环生成了吡啶和萘啶. 2-芳基丙二醇生成了 4-芳基烟碱醛, 收率 60%~66%. 而烷基取代的叔醇在经历了 5 次甲酰化反应后, 最后在醋酸铵的作用下成环生成了 2,7-萘啶-4-醛, 但收率低, 小于 20%. 例如,

叔丁醇制备 2,7-萘啶-4-醛(**12**) (Scheme 8).

Scheme 7

Scheme 8

Suresh Chander Rao 等^[26]以烯丙醇苯为原料, 在 Vilsmeier 试剂作用下, 找到了一条简便高效地合成联苯的途径. 反应过程被认为是醇在 Vilsmeier 条件下, 先形成烯, 然后进行分子内电子转移, 最后成环, 推测机理如 Scheme 9 所示. Rao 等^[27]还以 2,4-二烯己酸为原料, 在 Vilsmeier 条件下, 合成了均苯三甲醛和氯代均苯三甲醛.

Scheme 9

2.3 原料为 N-氰基亚胺或芳酰基叠氮化合物

Cuccia 等^[28]研究了 N-氰基亚胺苯乙酮类化合物在

Vilsmeier 试剂条件下, 以较高的收率合成嘧啶环. 此反应被认为是 Vilsmeier 试剂被加成到活泼的甲基上, 而 HCl 则被加成到腈基上. 即经过了中间体 **14** 的过程, 形成的中间体 **14** 经过分子内环化形成嘧啶环(Scheme 10). 文献指出, 原料 **13** 中含富电子多的取代基团利于此环合反应的进行.

Scheme 10

苏为科等^[29]利用苯环上不同取代基的苯乙酮叠氮化合物为原料, 通过由 BTC, DMF 制备的 Vilsmeier 试剂作用, 合成了 1,4-二氯异喹啉类衍生物 **15** 和噻唑醛类衍生物 **16** (Scheme 11). 并且在文中阐述了这两类不同产物的反应机理. 此反应主要是受苯环上取代基位置的影响, 对位取代的苯乙酮叠氮化合物以噻唑醛类关环产物为主, 而间位取代则以 1,4-二氯异喹啉类衍生物为主. 除此之外, 还考察了在 3-甲氧基苯乙酮叠氮化合物为原料时, 不同物质的量比的 BTC、溶剂种类、反应温度、反应时间对产物的影响. 他们发现, 在 60~80 °C, 反应 4~8 h, 环化收率大多数在 40%~55%之间. 而当温度为 25 °C 时, 环化产物收率却降为 0.

Scheme 11

2.4 原料为酮

印度 Asokan 等^[30]研究了苯基丙酮 **17** 的 Vilsmeier 反应, 发现在底物被三次甲酰化后, 如用碱性的水溶液处理, 得到的是吡喃酮的衍生物 **18**; 若用无水醋酸铵处理, 得到的就是吡啶衍生物了 **19** (Scheme 12).

2.5 原料为 β -乙酰基酰胺类化合物

陈莉等^[31]在 2009 年, 运用 α -乙酰基- α -胺甲酰基二

Scheme 12

硫缩烯酮 **20** 与 Vilsmeier 试剂发生分子内环合反应, 通过一步法的多米诺反应, 成功合成出了卤代吡啶酮类化合物 **21** (Eq. 2). 当烷碳基为 1,3-二硫戊环时, 如 **29**, 环硫部分并没有开环, 而是得到了吡啶二酮化合物 **30**. 整个反应的机理如 Scheme 13 所示.

刘群等在此反应方面, 用 1-乙酰基-1-胺甲酰基丙烷化合物 **31** 与 Vilsmeier 试剂反应, 得到能用 Scheme 13 的机理过程预测的化合物 **32** (Eq. 3).

施敏等^[32]于 2008 年报道了一种用 1-环丙基-2-芳基乙酮与 Vilsmeier 试剂有效地合成 3-(2-氯乙基)-5-芳基-4H-吡喃酮和 2-氯-3-(2-氯)-1-萘醛的方法, 并且指出这两种产物产量上的多少受反应温度的影响(Scheme 14). 反应机理是通过烯醇化作用, 开环, 氯化甲基化, 分子内亲核、环化反应或者是 Friedel-Crafts 烷基化反应进行的.

董德文等^[33]利用 β -酰胺二硫缩烯酮类化合物作为反应前体, 合成了一系列的 N,N -二甲基丙稀酰基二硫缩烯酮类化合物, 该类化合物在 DMF 加热的条件下得到了吡啶-2,4-酮类化合物(Scheme 15).

Scheme 13

Scheme 14

Scheme 15

董德文等^[34~37]还在研究取代乙酰乙酰苯胺类化合物的 Vilsmeier-Hack 反应方面取得了不错的研究结果,

利用各种取代的乙酰乙酰苯胺类化合物都得到了吡啶酮类化合物的衍生物。

Scheme 16

另外, Arnold 等^[38,39]以 2,4-戊二酮为原料, 在 POCl_3 和 DMF 作用下, 合成了 2,4-二氯苯甲醛, 而在 POCl_3 和 *N*-甲酰吗啉作用下, 则得到了 2,4-二氯苯甲醛和 4,6-二氯间苯二甲醛的混合物。

2.6 原料为羧酸

Raju 等报道了直链二烯酸与 Vilsmeier 试剂反应生成苯-1,3,5-三醛和苯-2-氯-1,3,5-三醛的反应 **39** (Eq. 4)。

他们^[40]还发现下列结构的二酸在与 Vilsmeier 试剂反应时, 可以得到吡啶、苯丙呋喃、苯并噻吩及其衍生物。

Groundwater 等^[41]用 *N*-乙酰甘氨酸为原料, 在与 Vilsmeier 试剂反应时, 合成了 2,4-二甲酰基-3,5-二氯吡啶。

2.7 原料为酰胺

如果分子中两个亲核试剂分别为 π 体系和活泼的甲基或者亚甲基, 此分子也可以与 Vilsmeier 试剂反应, 得到相应的喹啉衍生物^[42]。如 Scheme 17 所示。

Meth-Cohn 研究小组^[43,44]在利用 Vilsmeier 试剂反应构建含氮杂环方面做了许多重要的工作, 有我们熟悉

Scheme 17

的“Meth-Cohn 喹啉合成法”。除此之外, Meth-Cohn 等还在 *N,N*-二甲基-4-甲基苯胺与 Vilsmeier 试剂反应中发现了显著的“叔胺效应”, 并以此发展了合成喹啉盐和四氢二苯并[1,5]二氮杂环辛四烯的新方法(Scheme 18).

Scheme 18

张前课题组^[45]通过用氰基乙酰胺的衍生物与 Vilsmeier 试剂反应, 开发了一种新的合成 4-喹啉酮及其衍生物的方法, 并在其文中详细地讨论了可能的机理 (Scheme 19).

Jayathirtha Rao 等^[46]用取代的 *N*-乙烯基乙酰胺, 在三氯氧磷或三光气、二光气与 DMF 复合成的 Vilsmeier 试剂作用下, 合成了相应取代的 2-氯-3-吡啶甲醛衍生物. 其反应如 Eq. 7.

2.8 原料为其它胺

王岩等^[47~50]发现了利用 Vilsmeier 试剂合成一系列苯连喹啉结构极其衍生物的新方法. 将 1-芳基-2-芳胺基乙酮类化合物在 Vilsmeier 试剂 PBr_3/DMF 作用下形成

Scheme 19

烯醇化物, 然后甲酰化形成中间体. 中间体随后发生分子内环化形成亚胺盐, 并进一步通过磷鎓中间体形成产物, 发展了一种多取代喹啉类化合物的制备方法.

Muthusubramanian 等^[51]在 2011 年用苯乙酮叠氮化物在微波照射下与 Vilsmeier 试剂反应, 得到了 3 种不同的关环产物, 并对不同底物对这 3 种产物收率的影响做了分析 (Eq. 9).

Nagarajan 等^[52]在 2011 年报道了 3-乙酰基-2-氯吡啉经过氨酰化作用后, 得到的产物在 Vilsmeier 试剂的作用下, 合成吡啶并 3-甲酰基-4-氯吡啉及其衍生物 (Eq. 10).

Asokan 等^[53]则以 α -羰基烯胺为原料, 在经过两次氨酰化作用后, 构建了吡咯环(Eq. 11).

2.9 原料为其它

当 Vilsmeier 试剂中有一个亲核性基团时, Vilsmeier 试剂自身也能发生环合反应. 如 1,1-二氧代苯并噻嗪可以由以下反应实现(Scheme 20).

Scheme 20

酰胺与 POCl_3 形成了特殊的 Vilsmeier 试剂, 此试剂再与分子中的亲核基团 NH_2 进行环合而得到目标产物^[54].

用双取代的 N,N' -二甲基- N,N' -二甲酰基对苯二胺(62)与 4 位取代的 N,N -二甲基苯胺(63)反应, 得到并环产物 64. 由于 N,N' -二甲基- N,N' -二甲酰基对苯二胺会转化成双 Vilsmeier 试剂, 有些情况下, 我们也会得到半环化产物 65 (Scheme 21)^[55].

Scheme 21

另外还有一些其它结构, 比如当原料为取代的邻乙酰基苯酚时, 可在 Vilsmeier 试剂作用下, 生成 3-甲酰基色酮或者 3-氰基色酮(Scheme 22)^[56].

Scheme 22

Perumal 等^[57]以芳香脒为原料, 在 Vilsmeier 试剂作用下, 用传统方法和微波方法分别得到了 1 位取代的吡啶-4-甲酸乙酯化合物.

而 Chornous 等^[58]同样以芳基取代的脒为原料, 用 DMF 和 POCl_3 合成了 1 位芳基取代的 4-甲酰基吡啶化合物.

3 总结与展望

综上所述, 由于 Vilsmeier 试剂容易制备, 反应条件温和, 成本低廉, 且能参与多种化学反应, 尤其是在环化反应中的简洁而优美的应用, 是在医药、农药、燃料合成领域的重要试剂. 无论 Vilsmeier 试剂以何种结构参与反应, 作为一种亚胺盐, 它的结构特点决定了它既具有亲核性(氯离子)又具有亲电性(亚胺盐正离子). 因此, 利用其亲电取代或亲核取代的反应可以向反应物中引入新的 C—C 键或卤原子, 在反应物自身具备成环的电子和空间结构条件下, 可以进行不同环的合成. 由于其在以不同种类为底物的条件下, 能进行不同的环化反应, 使得其在杂环化学中的应用越来越广. 虽然 Vilsmeier 试剂极其应用的研究一直都在进行, 但仍有很多值得拓展的课题, 这将吸引更多的有机合成工作者的青睐.

References

- [1] Vilsmeier, A.; Haack, A. *Chem. Ber.* **1927**, *60*, 119.

- [2] Totleben, M. J.; Siva Prasad, J.; Simpson, J. H.; Chan, S. H.; Vanyo, D. J.; Kuehner, D. E.; Deshpande, R.; Kodersha, G. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1057.
- [3] Lipshutz, B. H.; Lower, A.; Berl, V.; Schein, K.; Wetterich, F. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4095.
- [4] Xu, Z. J.; Chen, Z. W.; Su, W. K. *Agrochemicals* **2008**, *47*, 417 (in Chinese).
(徐之俊, 陈志卫, 苏为科, 农药, **2008**, *47*, 417.)
- [5] Liu, J.; Wang, M.; Li, B.; Liu, Q.; Zhao, Y. L. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4401.
- [6] Reger, D. L.; Gardinier, J. R.; Grattan, T. C.; Smith, M. R.; Smith, M. D. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1670.
- [7] Shoji, T.; Ito, S.; Toyota, K.; Yasunami, M.; Morita, N. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 4999.
- [8] Anzaldi, M.; Sottofattori, E.; Dusatti, F.; Ferro, M.; Pani, M.; Balbi, A. *Eur. J. Med. Chem.* **2000**, *35*, 797.
- [9] Cotarca, L.; Eckert, H. *Phosgenations-A Handbook*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, p. 19, p. 234, p. 334, p. 350, p. 625.
- [10] Su, W. K.; Lu, Z. C.; Zhang, X. X. *Org. Prep. Proced. Int.* **2008**, *40*, 481.
- [11] Su, W. K.; Zhang, Y.; Li, J. J.; Li, P. *Org. Prep. Proced. Int.* **2008**, *40*, 543.
- [12] Andersson, H.; Wang, X. Y.; Bjorklund, M.; Olsson, R.; Almqvist, F. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6941.
- [13] Qian, D. Q.; Cao, R. Z.; Liu, L. Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2000**, *20*, 30 (in Chinese).
(钱定权, 曹汝珍, 刘纶祖, 有机化学, **2000**, *20*, 30.)
- [14] Chen, L.; Zhao, Y. L.; Liu, Q.; Cheng, C.; Piao, C. R. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9259.
- [15] Filleux-Blanchard, M. L.; Quemeneur, M. T.; Martin, G. J. *Chem. Commun.* **1968**, *15*, 836.
- [16] Özpınar, G. A.; Kaufmann, D. E.; Clark, T. J. *Mol. Model* **2011**, *17*, 3209.
- [17] Kimura, Y.; Matsuura, D.; Hanawa, T.; Kobayashi, Y. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 1116.
- [18] Marson, C. M. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 3659.
- [19] Jutz, C. In *Advances in Organic Chemistry*, Vol. 9, Ed.: Taylor, E. C., John Wiley & Sons, New York, **1976**, p. 225.
- [20] Sreenivasulu, M.; Rao, M. S. C.; Rao, G. S. K. *Indian J. Chem., Sect. B* **1987**, *26*, 581.
- [21] Schrnidle, C. J.; Barnett, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 3209.
- [22] Witiak, D. T.; Williams, D. R.; Kakodkar, S. V. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1242.
- [23] Liu, J.; Wang, M.; Han, F.; Liu, Y. J.; Liu, Q. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5090.
- [24] Jutz, C.; Mulle, W.; Muller, E. *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2479.
- [25] Thomas, A. D.; Asokan, C. V. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2001**, *20*, 2583.
- [26] Suresh Chander Rao, M.; Krishna Rao, G. S. *Synthesis* **1987**, 3231.
- [27] Raju, B.; Rao, G. S. K. *Indian J. Chem., Sect. B* **1987**, *26B*, 892.
- [28] Cuccia, S. J.; Fleming, L. B.; France, D. J. *Synth. Commun.* **2002**, *32*, 3011.
- [29] Chen, R. E.; Zhou, X. H.; Zhong, W. H.; Su, W. K. *New J. Org. Synth.* **2008**, *40*, 579.
- [30] Thomas, A. D.; Josemin; Asokan, C. V. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 5069.
- [31] Chen, L. *Ph.D. Dissertation*, Northeast Normal University, Changchun, **2009** (in Chinese).
(陈莉, 博士论文, 东北师范大学, 长春, **2009**.)
- [32] Tang, X. Y.; Shi, M. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8317.
- [33] Liu, J. Y.; Fu, X. L.; Dong, D. W.; Zhou, Y.; Zhou, G. Y.; Liang, Y. *J. Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 1267.
- [34] Xiang, D.; Wang, K.; Liang, Y. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 345.
- [35] Zhang, R.; Zhang, D. Y.; Guo, Y. L.; Zhou, G. Y.; Jiang, Z. J.; Dong, D. W. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9504.
- [36] Zhang, R.; Zhou, Y.; Liang, Y. J.; Jiang, Z. J.; Dong, D. W. *Synthesis* **2009**, 2497.
- [37] Xiang, D. X.; Yang, Y.; Zhang, R.; Liang, Y. J.; Pan, W.; Huang, J.; Dong, D. W. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8593.
- [38] Holy, A.; Arnold, Z. *Coll. Czech. Commun.* **1965**, *30*, 47.
- [39] Katritzky, A. R.; Marson, C. M. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2726.
- [40] Raju, B.; Rao, G. S. K. *Indian J. Chem., Sect. B* **1987**, *26B*, 175.
- [41] Zaytsev, A. V.; Anderson, R. J.; Meth-Cohn, O.; Groundwater, P. W. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5831.
- [42] Majo, V. J.; Perumal, P. T. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6523.
- [43] Cheng, Y.; Meth-Cohn, O.; Taylor, D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1998**, 1257.
- [44] Cheng, Y.; Yang, H. B.; Liu, B.; Meth-Cohn, O.; Watkin, D.; Humphries, S. *Synthesis* **2002**, 906.
- [45] Zhang, Z. G.; Xue, C.; Liu, X.; Zhang, Q.; Liu, Q. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 7081.
- [46] Gangadasu, B.; Narender, P.; Kumar, S. B.; Ravinder, M.; Rao, B. A.; Ramesh, C.; Raju, B. C.; Rao, V. J. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 8398.
- [47] Wang, Y. *Ph.D. Dissertation*, Jilin University, Changchun, **2010** (in Chinese).
(王岩, 博士论文, 吉林大学, 长春, **2010**.)
- [48] Zhou, J.; Rammooorthy, V.; Fischer, B. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 711.
- [49] Pav, O.; Barvik, I.; Budesinsky, M.; Masojdikova, M.; Rosenberg, I. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5469.
- [50] Aggarwal, V. K.; Robin Fulton, J.; Sheldon, C. G.; Vicente, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6034.
- [51] Manikannan, R.; Muthusubramanian, S. *J. Heterocycl. Chem.* **2011**, *48*, 671.
- [52] Kumar, A. S.; Nagarajan, R. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1398.
- [53] Mathew, P.; Asokan, C. V. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 1708.
- [54] Balbi, A.; Sottofattori, E.; Mazzei, M. *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, *33*, 347.
- [55] Cheng, Y.; Liu, Q. X.; Meth-Cohn, O. *Synthesis* **2000**, 640.
- [56] Reddy, G. J.; Latha, D.; Thirupathaiiah, C.; Srinivasa Rao, K. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 847.
- [57] Sridhar, R.; Perumal, P. T. *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 1483.
- [58] Chornous, V. A.; Bratenko, M. K.; Vovk, M. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2006**, *42*, 1242.

(Li, L.)