锡粉促进下由醛、芳甲酰肼和烯丙基溴“一锅法”合成
高烯丙基酰肼化合物陆爱玲 王凤娇 黄丹凤* 王克虎 苏瀛鹏
徐艳丽 胡雨来*

(西北师范大学化学化工学院 兰州 730070)

摘要 报道了锡粉促进下,以四氢呋喃(THF)为溶剂,在室温条件下,通过醛、芳甲酰肼和烯丙基溴“一锅法”反应,合成高烯丙基酰肼化合物的方法.该方法具有条件温和,不使用任何催化剂,操作简单,产率高等优点.

关键词 一锅法;锡粉;醛;酰肼;高烯丙基酰肼

Tin-Mediated “One-Pot” Synthesis of Homoallylhydrazides from
Aldehydes, Aryl Acylhydrazines and Allyl BromideLu, Ailing Wang, Fengjiao Huang, Danfeng* Wang, Kehu Su, Yingpeng
Xü, Yanli Hu, Yulai*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract An one-pot reaction was developed for the synthesis of homoallylhydrazides by treating aldehydes, aryl acylhydrazines and allyl bromide with tin powder at room temperature in tetrahydrofuran. The reaction proceeded smoothly without using any catalyst under mild conditions to give the corresponding products in high yields.

Keywords one pot; tin powder; aldehydes; acylhydrazines; homoallylhydrazides

高烯丙基胺类化合物是一类重要的含氮化合物.由于这类化合物分子中的碳碳双键和含氮片段可以进一步转换成其他官能团^[1],因此在天然产物和具有生物活性分子的合成中,高烯丙基胺及其衍生物是一类重要的中间体^[2].对于这类化合物的合成,已有很多文献报道^[3].其中,路易斯酸或过渡金属催化剂催化下,烯丙基有机金属试剂与含有碳-氮双键的化合物的亲核加成是合成高烯丙基胺的重要方法^[4].目前,通过羰基化合物、含氮亲核试剂和烯丙基金属试剂的“一锅法”反应来合成高烯丙基胺类化合物表现出一定吸引力^[5,6a].

在众多的有机金属化合物中,由于有机锡化合物具有热稳定性高,对氧气和水稳定,官能团耐受性强及选择性高等特点,一直以来都受到了人们的广泛研究和应用^[6],它们也被广泛应用于高烯丙基胺的合成中^[7].但是,有机锡试剂具有剧毒,大量使用会对环境造成污染.

另外,目前所使用的有机锡试剂大多为三丁基烷基锡类化合物,在反应中只有一个烷基被转移到了产物分子中, Bu_3Sn -部分被当作副产物丢弃了,原子利用率低,不符合现代有机合成的原子经济学理念,而且丢弃的 Bu_3Sn -会形成毒性较大的副产物,后处理过程要考虑如何有效除去反应产生的 Bu_3Sn -的衍生物.根据文献,锡粉在一些反应中可以原位生成有机锡试剂后直接参与反应^[6a,8].这样不仅利用了有机锡试剂的优点,避免了有机锡试剂繁琐的制备过程和使用剧毒有机锡试剂,而且也大大提高了原子利用率.据此,我们设想能否运用锡粉来促进高烯丙基胺的合成.本文报道了锡粉促进下,通过醛、芳甲酰肼和烯丙基溴的“一锅法”反应来制备高烯丙基酰肼化合物.由于高烯丙基酰肼化合物很容易通过 $\text{N}-\text{N}$ 键的断裂转变为高烯丙基胺及其衍生物^[1a,9],因此该反应为合成高烯丙基胺类化合物提供了

* E-mail: huyi@nwnu.edu.cn; huangdf@nwnu.edu.cn

Received November 26, 2013; revised January 9, 2014; published online January 22, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21062016).

国家自然科学基金(No. 21062016)资助项目.

一种新方法,也为进一步探索锡粉参与下酰肼化合物的不对称烯丙基化反应奠定了一定基础,拓展了锡粉在有机合成中的应用。

1 结果与讨论

1.1 反应条件探索

首先我们以苯甲醛、苯甲酰肼和烯丙基溴为原料,在锡粉参与下进行了探索反应,发现在四氢呋喃(THF)中室温反应48 h,得到了预期的产物**4a**,产率为60%(表1, Entry 1)。为了探索出最佳的反应条件,我们以锡粉促进下,苯甲醛**1a**、苯甲酰肼**2a**和烯丙基溴**3**的“一锅法”反应合成目标化合物**4a**为例(Eq. 1),分别考察了反应物料比、反应溶剂和反应温度对产物收率的影响,结果见表1。

表1 影响化合物**4a**产率的因素^a

Table 1 The effects of some factors on the yields of compound **4a**

Entry	Molar ratio of 1a/2a/3/Sn	Solvent	Temp./°C	Time/h	Isolated yield/%
1	1 : 1 : 1.5 : 1.5	THF	r.t.	48	60
2	1 : 1 : 1.5 : 2	THF	r.t.	48	66
3	1 : 1 : 2 : 2.5	THF	r.t.	24	78
4	1 : 1.5 : 1.5 : 2	THF	r.t.	20	90
5	1 : 1.5 : 2 : 2.5	THF	r.t.	20	88
6	1 : 1.5 : 1.5 : 2	1,4-Dioxane	r.t.	20	18
7	1 : 1.5 : 1.5 : 2	Ether	r.t.	20	N.r.
8	1 : 1.5 : 1.5 : 2	EtOH	r.t.	20	45
9	1 : 1.5 : 1.5 : 2	Toluene	r.t.	20	15
10	1 : 1.5 : 1.5 : 2	DCM	r.t.	20	Trace
11	1 : 1.5 : 1.5 : 2	THF	0	20	0
12	1 : 1.5 : 1.5 : 2	THF	40	4	88
13	1 : 1.5 : 1.5 : 2	THF	60	2	86

^a Reaction conditions: benzaldehyde (1.5 mmol), solvent (5 mL).

由表1数据可知,当溶剂为四氢呋喃,温度为室温时(Entries 1~5),苯甲醛**1a**、苯甲酰肼**2a**和烯丙基溴**3**及锡粉的物料比为1 : 1.5 : 1.5 : 2时,反应20 h,产物**4a**的收率可达90%。继续改变物料比时,收率没有太大的改变。在此物料比下,我们又考察了1,4-二氧六环、乙醚、乙醇、甲苯和二氯乙烷等溶剂对反应产率的影响

(Entries 6~10),结果表明四氢呋喃可作为最佳溶剂。在此基础上,我们又考察了温度对反应产率的影响(Entries 5, 12和13)。研究表明,当反应温度降低到0 °C时,反应不发生;当反应温度分别升高到40和60 °C时,反应时间大大缩短,但产物**4a**的产率略有降低。

综上所述,我们确定生成化合物**4a**的最优反应条件为:苯甲醛**1a**、苯甲酰肼**2a**和烯丙基溴**3**及锡粉的物料比为1 : 1.5 : 1.5 : 2,溶剂为四氢呋喃,反应温度为室温。

1.2 反应底物拓展

在上述最佳反应条件下,我们通过锡粉促进下醛、芳甲酰肼和烯丙基溴的“一锅法”反应制备了一系列的高烯丙基酰肼类化合物。

首先,我们探索了锡粉促进下不同的醛和苯甲酰肼、烯丙基溴的一锅法反应(Eq. 2),反应结果列于表2。结果表明,无论是芳香醛、杂环醛,还是脂肪醛,在最佳反应条件下都能以良好收率得到相应的高烯丙基酰肼类化合物。对于芳香醛,不管苯环上的取代基是吸电子的还是供电子的,反应产物的产率都在70%以上(Entries 1~7)。例如当苯环上的取代基为三氟甲基时,**4g**的产率为95%;当苯环上的取代基甲氧基时,**4h**的产率为81%,但是后者反应的时间明显较长(Entries 6~7),说明苯环上带有强吸电子基的苯甲醛具有更高的反应活性。另

表2 不同的醛合成高烯丙基酰肼的反应^a

Table 2 Reaction of different aldehydes for the synthesis of homoallylhydrazides

Entry	R ¹	Time/h	Product	Isolated yield/%
1	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	20	4b	88
2	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄	30	4c	70
3	<i>m</i> -ClC ₆ H ₄	24	4d	70
4	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	30	4e	72
5	<i>o</i> -FC ₆ H ₄	26	4f	73
6	<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄	20	4g	95
7	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	30	4h	81
8	2-Furyl	26	4i	83
9	2-Thienyl	22	4j	88
10	(<i>E</i>)-Cinnamyl	24	4k	91
11	<i>i</i> -C ₃ H ₇	16	4l	86
12	<i>n</i> -C ₄ H ₉	22	4m	78
13	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	30	4n	74

^a Reaction conditions: aldehyde (1.5 mmol), benzoylhydrazine (2.25 mmol), allyl bromide (2.25 mmol), Sn powder (3 mmol), THF (5 mL).

外, 取代基在苯环上的位置对反应也有影响. 例如 4-氯苯甲醛作为底物反应时, **4b** 产率可达 88%, 而 2-氯苯甲醛和 3-氯苯甲醛作为底物反应时, **4c** 和 **4d** 的反应产率均为 70%, 且反应时间增长(Entries 1~3). 对于 α,β -不饱和醛, 如肉桂醛反应时, 只发生了 1,2-加成反应, **4k** 的产率为 91% (Entry 10). 杂环醛, 如 2-呋喃醛和 2-噻吩醛表现出较高的反应活性(Entries 8~9). 对于链状脂肪醛, 短的碳链有利于反应. 如异丁醛比戊醛和庚醛都表现出高的反应活性, 产物 **4l** 的产率可达 86% (Entries 11~13).

然后, 我们探索了锡粉促进下各种不同芳甲酰肼与苯甲醛和烯丙基溴的一锅法反应(Eq. 3), 反应结果列于表 3. 由表 3 可知, 苯环上连有供电子基团的芳甲酰肼比连有吸电子基团的芳甲酰肼的反应活性高(Entries 2~6). 例如 4-甲基苯甲酰肼反应时, 产物 **4p** 的产率可达到 93%; 在同样条件下, 4-氯苯甲酰肼反应所得产物 **4s** 的产率只有 62% (Entries 3, 6). 另外, 杂环酰肼也表现出较好的反应活性. 如 2-呋喃甲酰肼反应时, 经过 24 h, **4t** 的产率可达 82% (Entry 7).

表 3 不同的酰肼合成高烯丙基酰肼的反应^a

Table 3 Reaction of different hydrazides for the synthesis of homoallylhydrazides

Entry	R ²	Time/h	Product	Isolated yield/%
1	Ph	20	4a	90
2	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	28	4o	75
3	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	20	4p	93
4	<i>m</i> -MeC ₆ H ₄	26	4q	76
5	<i>p</i> -FC ₆ H ₄	24	4r	72
6	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	30	4s	62
7	2-Furyl	24	4t	82

^a Reaction conditions: benz aldehyde (1.5 mmol), hydrazine (2.25 mmol), allyl bromide (2.25 mmol), Sn powder (3 mmol), THF (5 mL).

最后, 我们考察了锡粉促进下不同的醛与不同的芳甲酰肼和烯丙基溴的一锅法反应(Eq. 4), 反应结果见表 4. 由表 4 可知, 当芳香醛与各种取代的芳甲酰肼发生烯丙基化反应时, 无论酰肼的苯环上连有吸电子基团还是供电子基团, 对于芳香醛, 都表现出苯环上连有吸电子基团的比连有供电子基团的反应活性高(Entries 1~4). 杂环醛与杂环甲酰肼或与苯甲酰肼的烯丙基化反应, 产率良好. 如 2-呋喃甲酰肼与 2-呋喃甲酰肼或 3-甲基苯甲酰肼的烯丙基反应, **4y**, **4z** 的产率分别为 73%, 81% (Entries

表 4 不同醛和不同酰肼合成高烯丙基酰肼的反应^a

Table 4 Reaction of different aldehydes and hydrazides for the synthesis of homoallylhydrazides

Entry	R ¹	R ²	Time/h	Product	Isolated yield/%
1	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	28	4u	68
2	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	30	4v	56
3	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	28	4w	74
4	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	24	4x	83
5	2-Furyl	<i>m</i> -MeC ₆ H ₄	24	4y	73
6	2-Furyl	2-Furyl	24	4z	81
7	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	20	4aa	83
8	<i>i</i> -C ₃ H ₇	CH ₃ (CH ₂) ₁₆	30	4ab	59
9	<i>i</i> -C ₃ H ₇	2-Furyl	20	4ac	79
10	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>p</i> -FC ₆ H ₄	20	4ad	82

^a Reaction conditions: aldehyde (1.5 mmol), hydrazine (2.25 mmol), allyl bromide (2.25 mmol), Sn powder (3 mmol), THF (5 mL).

5~6). 链状脂肪醛与链状脂肪酰肼的烯丙基反应比链状脂肪醛与苯甲酰肼的烯丙基化反应的反应活性低(Entries 7~10). 例如异丁醛与长链十八碳酰肼的烯丙基化反应, **4ab** 的产率达到 59% 时, 反应需 30 h, 而异丁醛与对甲苯甲酰肼的烯丙基化反应, 经过 20 h, **4aa** 的产率可达到 83%.

1.3 反应机理探讨

在文献报道^[8c,10]和实验结果的基础上, 我们认为锡粉促进下由醛、芳甲酰肼和烯丙基溴“一锅法”合成高烯丙基酰肼的反应机理可能如下(Scheme 1): 金属锡和烯丙基溴 **3** 形成有机金属锡中间体 **5** 和 **6**. 根据 Chan 小组^[8c]的研究结果可知, **5** 和 **6** 的相互转化取决于所用的烯丙基溴和金属锡的量. 在我们的反应体系中烯丙基溴和金属锡的物质的量比为 2.25 : 3, 显然金属锡过量, 所以 **5** 是主要的中间体. 然后 **5** 与体系中已形成的酰肼 **7** (由醛 **1** 和酰肼 **2** 形成的 **7** 可通过 TLC 检测到) 发生亲核加成反应, 生成酰肼化合物 **4**. 由于 **7** 形成的速度比 **5** 快得多, 所以 **5** 一旦形成后和醛 **1** 发生反应的几率很小, 因此产物中没有高烯丙醇生成.

2 结论

综上所述, 本文报道了锡粉促进下, 以四氢呋喃为溶剂, 在室温条件下, 由醛、芳甲酰肼和烯丙基溴“一锅法”合成高烯丙基酰肼化合物的反应. 该方法不使用任何催化剂, 无需提前制备有机锡试剂, 具有操作简

Scheme 1

便、反应条件温和、环境友好和产率高等优点。该法为合成高烯丙基胺类化合物提供了一种新方法,也为进一步探索锡粉促进下酰肼化合物的不对称烯丙基化反应打下了良好基础,拓展了锡粉在有机合成中的应用。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

红外光谱仪为 Alpha Centauri FI-IR 型仪器,固体采用 KBr 压片法,液体采用液膜法;核磁共振谱用 BRUKER PT jxf790425AM 400 MHz 型核磁共振仪测定,以氘代氯仿作为溶剂, TMS 为内标;高分辨质谱用 Bruker APEX II 傅里叶变换离子回旋共振质谱仪测定, ESI 源;熔点测定用显微熔点测定仪测定,温度未校正。化合物 **2a~2j** 按照文献[11]方法自制,其它试剂均为国产分析纯级。

3.2 实验方法

50 mL 圆底烧瓶中依次加入锡粉(0.36 g, 3.00 mmol), 烯丙基溴(**3**) (0.39 g, 2.25 mmol), 苯甲醛(**1a**) (0.16 g, 1.50 mmol)和苯甲酰肼(**2a**) (0.31 g, 2.25 mmol), 再加入 5 mL THF 溶液,置于室温下搅拌。TLC 检测反应完全后,向反应混合物中加入 6 mL 饱和氯化铵溶液,搅拌 10 min,用乙酸乙酯(10 mL×3)萃取,分出有机相,用无水硫酸镁干燥,蒸去溶剂后,进行柱层析[V(石油醚):V(乙酸乙酯)=2:1]分离得产物 **4a**。

3.3 化合物的光谱数据

N'-[1-(3-烯丙基-1-基)苯甲酰肼(**4a**): 白色固体,产率 90%. m.p. 95~96 °C(文献值^[12]: m.p. 93~94 °C);

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.65 (d, *J*=7.6 Hz, 1H), 7.58 (d, *J*=7.5 Hz, 2H), 7.45 (t, *J*=7.4 Hz, 1H), 7.39~7.24 (m, 7H), 5.87~5.76 (m, 1H), 5.25 (s, 1H), 5.08~5.20 (m, 2H), 4.15 (t, *J*=7.0 Hz, 1H), 2.57~2.43 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 167.1, 141.6, 134.4, 132.8, 131.7, 128.5, 127.7, 126.8, 117.9, 63.9, 40.3.

N'-[1-(4-氯)苯基丁-3-烯-1-基]苯甲酰肼(**4b**): 白色固体,产率 88%. m.p. 106~107 °C(文献值^[12]: m.p. 102~103 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.64~7.58 (m, 3H), 7.48 (t, *J*=7.4 Hz, 1H), 7.41~7.27 (m, 6H), 5.85~5.72 (m, 1H), 5.25~5.08 (m, 3H), 4.15 (t, *J*=6.9 Hz, 1H), 2.53~2.38 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 167.3, 140.2, 134.0, 133.2, 132.6, 131.8, 129.0, 128.6, 128.5, 126.8, 118.3, 63.2, 40.3.

N'-[1-(2-氯)苯基丁-3-烯-1-基]苯甲酰肼(**4c**): 白色固体, m.p. 76~77 °C, 产率 70%(文献值^[13]: m.p. 80~81 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.67 (d, *J*=7.7 Hz, 1H), 7.59 (dd, *J*=11.6, 10.5 Hz, 3H), 7.45 (t, *J*=7.4 Hz, 1H), 7.38~7.16 (m, 5H), 5.97~5.85 (m, 1H), 5.30 (d, *J*=3.8 Hz, 1H), 5.23~5.12 (m, 2H), 4.75 (t, *J*=8.0 Hz, 1H), 2.59~2.51 (m, 1H), 2.47~2.37 (m, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 167.2, 139.1, 134.1, 134.0, 132.8, 131.7, 129.6, 128.5, 128.4, 128.1, 127.0, 126.8, 118.3, 59.6, 39.1.

N'-[1-(3-氯)苯基丁-3-烯-1-基]苯甲酰肼(**4d**)^[12]: 无色粘稠油状物, 产率 70%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.63~7.56 (m, 3H), 7.48 (t, *J*=7.4 Hz, 1H), 7.43~7.34 (m, 3H), 7.28~7.21 (m, 3H), 5.87~5.76 (m, 1H), 5.30~5.10 (m, 3H), 4.16 (t, *J*=7.0 Hz, 1H), 2.53~2.40 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 167.4, 144.0, 134.4, 133.9, 132.6, 131.8, 129.7, 128.6, 127.8, 127.6, 126.8, 126.0, 118.4, 63.4, 40.4.

N'-[1-(2,4-二氯)苯基丁-3-烯-1-基]苯甲酰肼(**4e**): 无色粘稠油状物, 产率 72%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.66~7.58 (m, 3H), 7.53~7.45 (m, 2H), 7.33~7.42 (m, 3H), 7.25~7.31 (m, 1H), 5.94~5.83 (m, 1H), 5.13~5.31 (m, 3H), 4.71 (t, *J*=8.0 Hz, 1H), 2.47~2.56 (m, 1H), 2.44~2.35 (m, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 167.4, 137.9, 134.7, 133.6, 133.4, 132.6, 131.9, 129.4, 129.1, 128.6, 127.4, 126.8, 118.6, 59.2, 39.1; IR (KBr) ν: 3286, 1635, 1314 cm⁻¹; HRMS calcd for C₁₇H₁₇Cl₂N₂O [M+H]⁺ 335.0712, found 335.0715.

N'-[1-(2-氟)苯基丁-3-烯-1-基]苯甲酰肼(**4f**)^[13]: 无色粘稠油状物, 产率 73%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.61 (d, *J*=7.2 Hz, 2H), 7.57~7.44 (m, 3H), 7.37 (t, *J*=7.6 Hz, 2H), 7.29~7.22 (m, 1H), 7.16 (t, *J*=7.4 Hz, 1H),

7.06~7.00 (m, 1H), 5.80~5.93 (m, 1H), 5.31~5.09 (m, 3H), 4.57 (t, $J=7.0$ Hz, 1H), 2.55 (t, $J=7.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.2, 162.4 ($J_{\text{C,F}}=245$ Hz), 134.1, 132.8, 131.8, 128.9 ($J_{\text{C,F}}=8$ Hz), 128.6, 128.5, 128.4, 126.8, 124.3 ($J_{\text{C,F}}=3$ Hz), 118.2, 115.7 ($J_{\text{C,F}}=23$ Hz), 57.1, 39.0.

N' -[1-(4-三氟甲基)苯基丁-3-烯-1-基]苯甲酰肼(**4g**): 白色固体, 产率 95%. m.p. 98~100 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.56~7.65 (m, 4H), 7.54~7.33 (m, 6H), 5.88~5.76 (m, 1H), 5.20~5.13 (m, 3H), 4.26 (t, $J=7.0$ Hz, 1H), 2.56~2.43 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.5, 146.0, 133.7, 132.5, 132.0, 129.7, 128.7, 128.0, 126.8, 125.5 (q, $J_{\text{C,F}}=3$ Hz), 122.8, 118.6, 63.5, 40.4; IR (KBr) ν : 3269, 1641, 1324 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 335.1366, found 335.1370.

N' -[1-(4-甲氧基)苯基丁-3-烯-1-基]苯甲酰肼(**4h**): 白色固体, 产率 81%. m.p. 115~117 °C(文献值^[14]: 黄色粘稠物); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.63~7.51 (m, 3H), 7.47 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.37 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.28 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 5.87~5.75 (m, 1H), 5.29~5.08 (m, 3H), 4.11 (t, $J=7.0$ Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 2.41~2.56 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.0, 159.0, 134.6, 133.5, 132.8, 131.7, 128.7, 128.5, 126.7, 117.8, 113.9, 63.2, 55.2, 40.3.

N' -[1-(呋喃-2-基)丁-3-烯-1-基]苯甲酰肼(**4i**)^[14]: 无色粘稠油状物, 产率 83%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.90 (brs, 1H), 7.71~7.66 (m, 2H), 7.50 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.44~7.35 (m, 3H), 6.31 (dd, $J=3.0, 1.8$ Hz, 1H), 6.23 (d, $J=3.0$ Hz, 1H), 5.76~5.88 (m, 1H), 5.29~5.08 (m, 3H), 4.24 (t, $J=7.1$ Hz, 1H), 2.64~2.54 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.2, 154.1, 142.1, 133.9, 132.8, 131.8, 128.6, 126.9, 118.0, 110.1, 107.7, 57.5, 36.8.

N' -[1-(噻吩-2-基)丁-3-烯-1-基]苯甲酰肼(**4j**): 白色固体, 产率 88%. m.p. 60~62 °C(文献值^[14]: 白色固体). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.84 (brs, 1H), 7.64 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.48 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.38 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.22~7.27 (m, 1H), 6.97~6.92 (m, 2H), 5.90~5.78 (m, 1H), 5.37~5.10 (m, 3H), 4.48 (t, $J=7.0$ Hz, 1H), 2.63~2.49 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.3, 145.4, 133.9, 132.6, 131.7, 128.5, 126.8, 126.5, 125.4, 124.6, 118.2, 59.5, 40.8.

(*E*)- N' -(1-苯基己-1,5-二烯-3-基)苯甲酰肼(**4k**): 白色固体, 产率 91%. m.p. 89~90 °C(文献值^[13]: m.p. 83~84 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.79~7.67 (m, 3H), 7.49 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.42~7.21 (m, 7H), 6.55 (d,

$J=15.9$ Hz, 1H), 6.12 (dd, $J=15.9, 8.5$ Hz, 1H), 5.84~5.95 (m, 1H), 5.23~5.08 (m, 3H), 3.74 (q, $J=8.0$ Hz, 1H), 2.40 (t, $J=6.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.2, 136.6, 134.2, 133.1, 132.9, 131.8, 129.9, 128.7, 128.6, 127.7, 126.8, 126.4, 118.0, 62.5, 38.4.

N' -(2-甲基己-5-烯-3-基)苯甲酰肼(**4l**): 白色固体, 产率 86%. m.p. 72~74 °C(文献值^[13]: m.p. 75~76 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.72~7.79 (m, 3H), 7.38~7.54 (m, 3H), 5.88~6.00 (m, 1H), 5.15 (dd, $J=20.1, 13.6$ Hz, 2H), 4.98 (s, 1H), 2.91~2.87 (m, 1H), 2.24~2.33 (m, 1H), 2.16~2.07 (m, 1H), 1.85~1.95 (m, 1H), 0.98 (dd, $J=6.9, 3.3$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.0, 136.4, 132.9, 131.6, 128.6, 126.8, 117.0, 64.4, 33.8, 29.4, 18.6, 17.6.

N' -(辛-1-烯-4-基)苯甲酰肼(**4m**): 无色粘稠油状物, 产率 78%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.03 (brs, 1H), 7.79~7.73 (m, 2H), 7.39~7.54 (m, 3H), 5.83~5.95 (m, 1H), 5.13 (t, $J=13.5$ Hz, 2H), 5.01 (s, 1H), 3.06~2.98 (m, 1H), 2.32~2.13 (m, 2H), 1.54~1.30 (m, 6H), 0.90 (t, $J=7.0$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.2, 135.5, 132.9, 131.7, 128.6, 126.8, 117.1, 59.4, 37.6, 32.3, 27.8, 22.8, 13.9; IR (KBr) ν : 3290, 1639, 1317 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 247.1805, found 247.1807.

N' -(癸-1-烯-4-基)苯甲酰肼(**4n**): 无色粘稠油状物, 产率 74%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.10 (brs, 1H), 7.76 (d, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.53~7.38 (m, 3H), 5.95~5.82 (m, 1H), 5.16~5.01 (m, 2H), 5.01 (brs, 1H), 3.03~2.99 (m, 1H), 2.32~2.14 (m, 2H), 1.52~1.22 (m, 10H), 0.87 (t, $J=6.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.2, 135.5, 132.8, 131.7, 128.5, 126.8, 117.1, 59.4, 37.5, 32.6, 31.7, 29.5, 25.6, 22.5, 14.0; IR (KBr) ν : 3281, 1636, 1314 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 275.2118, found 275.2120.

N' -(1-苯基丁-3-烯-1-基)-4-甲氧基-苯甲酰肼(**4o**): 白色固体, 产率 75%. m.p. 95~96 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.51~7.59 (m, 3H), 7.39~7.24 (m, 5H), 6.84 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 5.88~5.76 (m, 1H), 5.29~5.07 (m, 3H), 4.14 (t, $J=7.0$ Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 2.56~2.42 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 166.8, 162.3, 141.7, 134.5, 128.6, 128.4, 127.7, 127.5, 125.0, 117.8, 113.7, 63.8, 55.3, 40.3; IR (KBr) ν : 3272, 1636, 1607, 1254 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 297.1598, found 297.1596.

N' -(1-苯基丁-3-烯-1-基)-4-甲基-苯甲酰肼(**4p**): 无色粘稠油状物, 产率 93%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)

δ : 7.61~7.45 (m, 3H), 7.39~7.23 (m, 5H), 7.15 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 5.88~5.76 (m, 1H), 5.31~5.07 (m, 3H), 4.15 (t, $J=7.0$ Hz, 1H), 2.56~2.44 (m, 2H), 2.35 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.1, 142.1, 141.6, 134.4, 129.9, 129.2, 128.4, 127.7, 127.5, 126.7, 117.9, 63.8, 40.3, 21.4; IR (KBr) ν : 3269, 1639, 1314 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 281.1648, found 281.1654.

N' -(1-苯基丁-3-烯-1-基)-3-甲基-苯甲酰肼(**4q**): 无色粘稠油状物, 产率 76%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.48~7.20 (m, 10H), 5.89~5.78 (m, 1H), 5.28~5.09 (m, 3H), 4.17 (t, $J=7.0$ Hz, 1H), 2.57~2.44 (m, 2H), 2.33 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.3, 141.6, 138.5, 134.4, 132.8, 132.4, 128.5, 128.4, 127.7, 127.6, 127.5, 123.7, 117.9, 63.9, 40.4, 21.2; IR (KBr) ν : 3283, 1638, 1309 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 281.1648, found 281.1650.

N' -(1-苯基丁-3-烯-1-基)-4-氟-苯甲酰肼(**4r**): 白色固体, 产率 72%. m.p. 71~73 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.67~7.55 (m, 3H), 7.38~7.25 (m, 5H), 7.02 (t, $J=8.6$ Hz, 2H), 5.87~5.75 (m, 1H), 5.26~5.07 (m, 3H), 4.14 (t, $J=7.0$ Hz, 1H), 2.56~2.43 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 166.2, 164.8 ($J_{\text{C,F}}=253$ Hz), 141.5, 134.3, 129.2 ($J_{\text{C,F}}=9$ Hz), 128.9, 128.5, 127.6, 118.0, 115.7 ($J_{\text{C,F}}=22$ Hz), 109.7, 63.8, 40.3; IR (KBr) ν : 3231, 1629, 1605, 1229 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{F-N}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 285.1398, found 285.1396.

N' -(1-苯基丁-3-烯-1-基)-4-氯-苯甲酰肼(**4s**): 白色固体, 产率 62%. m.p. 89~91 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.53~7.50 (m, 3H), 7.39~7.27 (m, 7H), 5.89~5.77 (m, 1H), 5.28~5.09 (m, 3H), 4.14 (t, $J=6.9$ Hz, 1H), 2.54~2.45 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 166.1, 141.5, 138.0, 134.4, 131.1, 128.9, 128.6, 128.2, 127.7, 127.6, 118.1, 63.8, 40.4; IR (KBr) ν : 3237, 1629, 1595, 1317 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ClN}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 331.1102, found 301.1109.

N' -(1-苯基丁-3-烯-1-基)-2-呋喃甲酰肼(**4t**): 白色固体, 产率 82%. m.p. 67~70 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.67 (brs, 1H), 7.41~7.25 (m, 6H), 7.08 (d, $J=3.4$ Hz, 1H), 6.45 (dd, $J=3.3, 1.6$ Hz, 1H), 5.87~5.76 (m, 1H), 5.21~5.08 (m, 3H), 4.15 (t, $J=7.0$ Hz, 1H), 2.55~2.43 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 158.0, 146.6, 144.1, 141.4, 134.3, 128.5, 127.6, 118.0, 114.7, 111.9, 63.9, 40.4; IR (KBr) ν : 3205, 1634, 1568, 1323 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 257.1285, found 257.1286.

N' -[1-(4-甲氧基)苯基丁-3-烯-1-基]-4-甲氧基-苯甲酰肼(**4u**): 白色固体, 产率 68%. m.p. 131~132 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.57 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.36 (brs, 1H), 7.28 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 6.87 (dd, $J=8.4, 6.3$ Hz, 4H), 5.87~5.76 (m, 1H), 5.25~5.07 (m, 3H), 4.10 (t, $J=7.0$ Hz, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 2.56~2.41 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 166.7, 162.4, 159.0, 134.7, 133.7, 128.8, 128.6, 125.1, 117.8, 113.9, 113.8, 63.3, 55.3, 55.2, 40.3; IR (KBr) ν : 3340, 1632, 1608, 1300 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{NaO}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 349.1523, found 349.1527.

N' -[1-(4-甲氧基)苯基丁-3-烯-1-基]-4-氯-苯甲酰肼(**4v**): 白色固体, 产率 56%. m.p. 114~116 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.53 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.46 (brs, 1H), 7.34 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.28 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 6.88 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 5.87~5.75 (m, 1H), 5.25~5.08 (m, 3H), 4.09 (t, $J=6.9$ Hz, 1H), 3.80 (s, 3H), 2.55~2.41 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 166.0, 159.1, 138.0, 134.5, 133.4, 131.2, 128.9, 128.7, 128.2, 117.9, 113.9, 63.3, 55.2, 40.3; IR (KBr) ν : 3350, 1640, 1311 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ClN}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 331.1208, found 331.1206.

N' -[1-(4-氯)苯基丁-3-烯-1-基]-4-甲氧基-苯甲酰肼(**4w**): 白色固体, 产率 74%. m.p. 116~118 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.57 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.42 (brs, 1H), 7.31 (s, 4H), 6.86 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 5.86~5.74 (m, 1H), 5.24~5.08 (m, 3H), 4.14 (t, $J=7.0$ Hz, 1H), 3.81 (s, 3H), 2.53~2.38 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 166.9, 162.5, 140.4, 134.1, 133.2, 129.1, 128.6, 128.6, 124.84, 118.2, 113.8, 63.3, 55.3, 40.3; IR (KBr) ν : 3416, 1634, 1299 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ClN}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 331.1208, found 331.1206.

N' -[1-(4-氯)苯基丁-3-烯-1-基]-4-氯-苯甲酰肼(**4x**): 白色固体, 产率 83%. m.p. 106~108 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.62 (brs, 1H), 7.53 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.38~7.28 (m, 6H), 5.84~5.72 (m, 1H), 5.24~5.09 (m, 3H), 4.12 (t, $J=6.6$ Hz, 1H), 2.53~2.37 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 166.3, 140.1, 138.1, 133.9, 133.3, 130.9, 129.0, 128.9, 128.7, 128.2, 118.3, 63.2, 40.3; IR (KBr) ν : 3271, 1642, 1595, 1316 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 335.0712, found 335.0718.

N' -[1-(呋喃-2-基)丁-3-烯-1-基]-3-甲基苯甲酰肼(**4y**): 黄色粘稠油状物, 产率 73%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.88 (brs, 1H), 7.52 (s, 1H), 7.45 (d, $J=6.8$ Hz, 1H), 7.38~7.25 (m, 3H), 6.31 (dd, $J=2.9, 1.7$ Hz, 1H),

6.23 (d, $J=2.9$ Hz, 1H), 5.87~5.75 (m, 1H), 5.25~5.07 (m, 3H), 4.23 (t, $J=7.1$ Hz, 1H), 2.65~2.53 (m, 2H), 2.36 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.4, 154.1, 142.1, 138.4, 133.9, 132.7, 132.5, 128.4, 127.6, 123.8, 118.0, 110.0, 107.7, 57.5, 36.7, 21.3; IR (KBr) ν : 3279, 1640, 1327 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 271.1441, found 271.1443.

N' -[1-(呋喃-2-基)丁-3-烯-1-基]-2-呋喃甲酰肼(**4z**): 无色粘稠油状物, 产率 81%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.81 (brs, 1H), 7.40 (d, $J=7.1$ Hz, 2H), 7.12 (d, $J=3.4$ Hz, 1H), 6.49 (dd, $J=3.1, 1.4$ Hz, 1H), 6.34~6.30 (m, 1H), 6.25 (d, $J=3.1$ Hz, 1H), 5.88~5.76 (m, 1H), 5.23~5.05 (m, 3H), 4.23 (t, $J=6.9$ Hz, 1H), 2.67~2.54 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 158.0, 153.9, 146.6, 144.2, 142.1, 133.8, 118.1, 114.8, 111.9, 110.0, 107.6, 57.7, 36.7; IR (KBr) ν : 3277, 1655, 1592, 1304 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 247.1077, found 247.1080.

N' -(2-甲基己-5-烯-3-基)-4-甲基苯甲酰肼(**4aa**): 白色固体, 产率 83%. m.p. 104~105 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.70 (brs, 1H), 7.64 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.00~5.88 (m, 1H), 5.23~5.12 (m, 2H), 4.98 (brs, 1H), 2.88 (dt, $J=8.4, 4.2$ Hz, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.33~2.23 (m, 1H), 2.17~2.06 (m, 1H), 1.95~1.85 (m, 1H), 0.97 (dd, $J=6.8, 3.6$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.0, 142.1, 136.5, 130.1, 129.2, 126.7, 116.9, 64.4, 33.8, 29.3, 21.4, 18.6, 17.6; IR (KBr) ν : 3215, 1620, 1319 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 247.1805, found 247.1811.

N' -(2-甲基己-5-烯-3-基)硬脂酰肼(**4ab**): 白色固体, 产率 59%. m.p. 37~38 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.13 (brs, 1H), 5.94~5.83 (m, 1H), 5.18~5.07 (m, 2H), 4.74 (brs, 1H), 2.77~2.74 (m, 1H), 2.20~2.10 (m, 1H), 2.05~2.01 (m, 3H), 1.83~1.82 (m, 1H), 1.64~1.60 (m, 2H), 1.25 (s, 28H), 0.97~0.85 (m, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 172.4, 136.2, 116.9, 64.1, 34.7, 33.6, 31.9, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 25.4, 22.6, 18.6, 17.5, 14.0; IR (KBr) ν : 3317, 1641, 1302 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 395.3996, found 395.4005.

N' -(2-甲基己-5-烯-3-基)-2-呋喃甲酰肼(**4ac**): 无色粘稠油状物, 产率 79%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.44 (brs, 1H), 7.12 (d, $J=3.4$ Hz, 1H), 6.50 (dd, $J=3.3, 1.6$ Hz, 1H), 5.98~5.87 (m, 1H), 5.21~5.12 (m, 2H), 4.85 (brs, 1H), 2.89~2.85 (m, 1H), 2.30~2.25 (m, 1H), 2.15~

2.05 (m, 1H), 1.94~1.85 (m, 1H), 0.97 (dd, $J=6.8, 3.2$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 157.9, 146.9, 144.0, 136.1, 117.2, 114.5, 112.0, 64.4, 33.5, 29.1, 18.6, 17.4; IR (KBr) ν : 3220, 1643, 1618, 1321 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 223.1441, found 223.1446.

N' -(2-甲基己-5-烯-3-基)-4-氟-苯甲酰肼(**4ad**): 白色固体, 产率 82%. m.p. 76~79 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.91 (brs, 1H), 7.77 (dd, $J=8.2, 5.5$ Hz, 2H), 7.09 (t, $J=8.5$ Hz, 2H), 5.98~5.86 (m, 1H), 5.19~5.11 (m, 2H), 4.96 (brs, 1H), 2.89~2.95 (m, 1H), 2.33~2.23 (m, 1H), 2.16~2.05 (m, 1H), 1.93~1.85 (m, 1H), 0.96 (d, $J=6.9$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 166.0 ($J_{\text{C,F}}=253$ Hz), 163.5, 136.32, 129.2 ($J_{\text{C,F}}=9$ Hz), 129.1, 117.0, 115.7 ($J_{\text{C,F}}=22$ Hz), 115.5, 64.4, 33.7, 29.3, 18.6, 17.5; IR (KBr) ν : 3223, 1639, 1602, 1325 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{FN}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 251.1554, found 251.1557.

辅助材料(Supporting Information) 合成产物的核磁共振氢谱、碳谱和高分辨质谱。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载

References

- [1] (a) Piao, F.; Mishra, M. K.; Jang, D. O. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 7050.
(b) Morgen, M.; Bretzke, Z.; Menche, P.; Li, D. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4494.
(c) Airiau, E.; Girard, N.; Pizzeti, M.; Salvadori, J.; Taddei, M.; Mann, A. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8670.
(d) Denhez, C.; Vasse, J.-L.; Harakat, D.; Szymoniak, J. *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *18*, 424.
(e) Kropf, J. E.; Meigh, I. C.; Bebbington, M. W. P.; Weinreb, S. M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2046.
- [2] (a) Yus, M.; Gonzalez-Gomez, J. C.; Foubelo, F. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5595.
(b) Pandey, M. K.; Bisai, A.; Pandey, A.; Singh, V. K. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 5039.
(c) Schmidt, A. M.; Eilbrach, P. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5528.
- [3] For reviews: (a) Allvaro, G.; Savoia, D. *Synlett* **2002**, 651.
(b) Kobayashi, S.; Ishitani, H. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1069.
(c) Bloch, R. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1407.
(d) Enders, D.; Reinhold, U. *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 1895.
(e) Denmark, S. E.; Nicaise, O. J.-C. *Chem. Commun.* **1996**, 999.
- [4] For reviews: (a) Shen, Z.-L.; Wang, S.-Y.; Chok, Y.-K.; Xu, Y.-L.; Loh, T.-P. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 271.
(b) Kobayashi, S.; Mori, Y.; Fossey, J. S.; Salter, M. M. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2626.
(c) Yus, M.; Foubelo, F. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7774.
- [5] For reviews of multicomponent reactions: (a) Dömling, A.; Wang, W.; Wang, K. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3083.
(b) Candeias, N. R.; Montalbano, F.; Cal, P. M. S. D.; Gois, P. M.

- P. Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6169.
- (c) von Wangelin, A. J.; Neumann, H.; Gördes, D.; Klaus, S.; Strübing, D.; Beller, M. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4286.
- (d) Dömling, A.; Ugi, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3168.
- [6] (a) Roy, U. K.; Roy, S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2472.
- (b) Davies, A. G.; Gielen, M.; Pannell, K. H.; Tiekink, E. R. T. *Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers, and Applications*, John Wiley & Sons, Chichester, U. K., **2008**.
- (c) Pereyre, M.; Quintard, J.-P.; Rahm, A. *Tin in Organic Synthesis*, Butterworths, London, **1987**.
- [7] (a) Narsaiah, A. V.; Kumar, J. K.; Narsimha, P. *Synthesis* **2010**, 1609.
- (b) Li, X.; Liu, X. H.; Fu, Y. Z.; Wang, L. J.; Zhou, L.; Feng, X. M. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4796.
- (c) Thirupathi, P.; Kim, S. S. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 5168.
- (d) Das, B.; Laxminarayana, K.; Ravikanth, B.; Ramarao, B. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 9103.
- [8] (a) Lin, M. H.; Lin, W. C.; Liu, H. J.; Chang, T. H. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1278.
- (b) Lin, M. H.; Hung, S. F.; Lin, L. Z.; Tsai, W. S.; Chang, T. H. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 332.
- (c) Chan, T. H.; Yang, Y.; Li, C. J. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4452.
- [9] (a) Sugiura, M.; Kobayashi, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5176.
- (b) Hirabayashi, R.; Ogawa, C.; Sugiura, M.; Kobayashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9493.
- [10] Zha, Z. G.; Hui, A. L.; Zhou, Y. Q.; Miao, Q.; Wang, Z. Y.; Zhang, H. C. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1903.
- [11] Chen, W. J.; Liao, D. H. *Chem. World* **2006**, (5), 285 (in Chinese). (陈文杰, 廖道华, 化学世界, **2006**, (5), 285.)
- [12] Kim, S. J.; Jang, D. O. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12168.
- [13] Lee, B. S.; Jang, D. O. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 3123.
- [14] Tan, K. L.; Jacobsen, E. N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1315.

(Zhao, X.)