空气条件下亚甲基桥连 1,3-二羰基化合物的合成

郭生梅 龚久涵 卢林 朱正 蔡琥*

(南昌大学化学学院 南昌 330031)

摘要 以空气为氧化剂, 通过三级胺的 C—N 键的断裂, 成功地合成了亚甲基桥连化合物. 该反应以 *N,N,N,N*-四甲基乙二胺(TMEDA)为亚甲基源, 以碘化亚铜为催化剂, 在温和的条件下实现了亚甲基桥连二羰基化合物的合成. 反应对不同取代基的兼容性较好并以中等到优秀的收率获得相应的产物.

关键词 空气; 三级胺; C—N 键断裂; 亚甲基桥连化合物

Synthesis of Methylene-Bridged Bis-1,3-dicarbonyl Compounds under Aerobic Condition

Guo, Shengmei Gong, Jiuhan Lu, Lin Zhu, Zheng Cai, Hu*

(College of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031)

Abstract A simple route for the preparation of methylene-bridged bis-1,3-dicarbonyl compounds was achieved through a cleavage of C—N bond of tertiary amines. In this reaction, tetramethylethylenediamine (TMEDA) was used as the methylene source, and cuprous iodide as catalyst under aerobic condition. The substrates bearing different substituents were tolerated well and afforded the corresponding products with moderate to good yields.

Keywords air; tertiary amines; C—N bond cleavage; methylene-bridged compounds

亚甲基桥连化合物广泛存在于天然产物及药物分子中, 同时也是有机合成中的重要中间体^[1]. 近年来, 有关这类化合物的研究已经引起了广泛的关注^[2]. 通常合成这类化合物的方法是以 1,3-二羰基化合物与甲醛通过与朗文格缩合以及迈克尔加成反应, 或者与二氯甲烷发生自由基反应来获得^[3,4]. 上述反应采用了甲醛这种对环境影响较大的物质为原料, 并且由于反应过程中的中间体活性高, 使得反应的副产物比较多.

脱氢交叉偶联反应(CDC)由于反应底物不需预官能化而直接实现偶联反应, 使得这类反应具有较高的原子经济性和步骤经济性^[5]. 基于此, CDC 反应越来越受到有机合成化学家的重视. 最近, 利用 CDC 反应实现三级胺的惰性 C—N 键断裂, 进而合成亚甲基桥连类化合物的合成方法也屡见报道. 如报道的采用 Fe/TBHP 催化体系^[6], Au (Cu)/air 催化体系^[7], Ru/air 催化体系^[8], Cu/C₂Cl₆ 催化体系^[9]. 最近, 以 I₂/TBP 以及 K₂S₂O₈ 等催化氧化体系实现 *N,N,N,N*-四甲基乙二胺(TMEDA)的 C—N

键切断, 进而实现亚甲基桥连化合物的合成也见报道^[10,11]. 但是, 上述催化氧化体系存在着使用过氧化物等问题. 本着绿色经济的目的, 我们报道了以铜为催化剂, 以空气为氧化剂, 以 TMEDA 亚甲基源的桥连化合物的合成方法.

1 结果与讨论

我们以 TMEDA 及苯甲酰乙酸乙酯为标准底物对反应条件进行考察. 在空气氛围下, 考察了催化剂、溶剂、反应温度和时间对反应的影响. 如表 1 所示, 当 CuBr₂ 催化该反应时, 产率为 25%(表 1, Entry 1), 而单质铜与 CuO 不能促使反应的发生可能的原因是由于两者在有机溶剂的溶解性差(表 1, Entry 2, 3). 进一步的研究发现, CuCl₂ 和 CuI 能够很好地催化该反应, 分别获得 73%和 80%收率的产物(表 1, Entries 4, 5), 而其他的一价铜如 CuCl 和 CuBr 为催化剂时, 反应的产率只能在 20%左右(表 1, Entries 6, 7), 其他的二价铜如 Cu(OTf)₂ 和 Cu-

* E-mail: caihu@ncu.edu.cn

Received December 20, 2014; revised February 2, 2015; published online February 10, 2015.

Project supported by the National Key Basic Research Program of MOST of China (973 Program, No. 2012CBA01204) and the National Natural Science Foundation of China (No. 21302084).

国家重点基础研究发展计划(973 计划, No. 2012CBA01204)和国家自然科学基金(No. 21302084)资助项目.

(acac)₂ 几乎不能催化反应的进行(表 1, Entries 8, 9). 因此, 催化剂中 CuI 的催化效果最好. 对溶剂的考察发现, 极性非质子溶剂如二氧六环, 四氢呋喃等都对反应有较大的抑制作用(表 1, Entries 10~13); 而以非极性溶剂如苯和甲苯为反应溶剂时, 反应几乎不能发生, 可能的原因是这些溶剂对空气的溶解性有限, 降低了体系中氧化剂与底物的接触机会. 当反应在质子型溶剂中进行时, 反应效率较差, 而当溶剂为醋酸时反应几乎不发生(表 1, Entries 16, 17), 可能是由于体系中质子抑制了中间体的生成. 对催化剂用量的考察发现, 反应的催化剂用量为 20 mol% 时反应最好, 当催化剂的用量降低时, 反应的产率也随之降低(表 1, Entries 18, 19). 当体系中不加入催化剂, 反应不能发生(表 1, Entry 20). 在对底物配比、反应时间等考察后(表 1, Entries 21~23), 我们确定了反应的最佳条件为: 空气为氧化剂, 以 CuI 为催化剂 (20 mol%), 乙腈为溶剂, 反应底物比为 1 : 1.2, 混合物在 100 °C 条件下反应 12 h.

表 1 亚甲基桥连化合物合成的条件优化^a
Table 1 Optimization of the reaction conditions

Entry	[Cu]	Solvent	Yield ^b /%
1	CuBr ₂	CH ₃ CN	25
2	Cu	CH ₃ CN	Trace
3	CuO	CH ₃ CN	Trace
4	CuCl ₂	CH ₃ CN	73
5	CuI	CH ₃ CN	80
6	CuBr	CH ₃ CN	18
7	CuCl	CH ₃ CN	21
8	Cu(OTf) ₂	CH ₃ CN	Trace
9	Cu(acac) ₂	CH ₃ CN	Trace
10	CuI	Dioxane	55
11	CuI	THF	47
12	CuI	DMF	45
13	CuI	DMSO	48
14	CuI	Benzene	Trace
15	CuI	Toluene	Trace
16	CuI	EtOH	34
17	CuI	HOAc	Trace
18 ^c	CuI	CH ₃ CN	82
19 ^d	CuI	CH ₃ CN	33
20	—	CH ₃ CN	—
21 ^e	CuI	CH ₃ CN	76
22 ^f	CuI	CH ₃ CN	74
23 ^g	CuI	CH ₃ CN	62
24 ^h	CuI	CH ₃ CN	38

^a Reaction conditions: [Cu] (10 mol%), solvent (2 mL), 100 °C for 12 h.

^b Isolated yield. ^c CuI (20 mol%); ^d CuI (5 mol%); ^e 80 °C; ^f 120 °C; ^g TMEDA (1.5 equiv.); ^h O₂.

在最优条件下, 我们对底物的适应性进行了考察. 如表 2 所示, 当以苯甲酰乙酸甲酯为反应底物时, 反应的活性相对苯甲酰乙酸乙酯略低, 可获得 67% 的产物(表 2, Entries 1, 2); 二酮类化合物如 1,3-二苯基丙二酮及 1-苯基丁二酮都能够适用于该反应, 产物的产率分别为 70% 和 51%(表 2, Entries 3, 4). 苯环上具有供电子基的酰基乙酸酯在该反应体系下具有较好的反应效果, 最高可达 92% 的产率, 而对于苯环具有吸电子基团如含卤素的芳基乙酰乙酸酯, 反应的活性较差, 只能获得中等收率产物, 而具有强吸电子基团的化合物如含硝基底物, 反应不能发生. 不含活泼氢的酰基乙酰胺化合物如 **1o** 能够得到 74% 的收率, 而具有活泼氢的 **1p** 则在该反应体系下不能反应.

表 2 亚甲基桥连化合物合成的底物拓展^a
Table 2 Scope of the reaction

Entry	Ar	R	Product 2	Yield ^b /%
1	C ₆ H ₅ (1a)	OEt	2a	82
2	C ₆ H ₅ (1b)	OMe	2b	67
3	C ₆ H ₅ (1c)	C ₆ H ₅	2c	70
4	C ₆ H ₅ (1d)	Me	2d	51
5	4-Me-C ₆ H ₄ (1e)	OMe	2e	55
6	4-MeO-C ₆ H ₄ (1f)	OMe	2f	76
7	3,4-dioxole-C ₆ H ₃ (1g)	OMe	2g	74
8	3-MeO-C ₆ H ₄ (1h)	OMe	2h	66
9	4-EtO-C ₆ H ₄ (1i)	OMe	2i	66
10	4-Morph-C ₆ H ₄ (1j)	OMe	2j	92
11	4-F-C ₆ H ₄ (1k)	OMe	2k	58
12	4-Cl-C ₆ H ₄ (1l)	OMe	2l	50
13	4-Br-C ₆ H ₄ (1m)	OMe	2m	39
14	3-Br-C ₆ H ₄ (1n)	OMe	2n	44
15	C ₆ H ₅ (1o)	Morpholin	2o	74
16	C ₆ H ₅ (1p)	PhNH	2p	0

^a Reaction conditions: **1** (0.5 mmol), TMEDA (0.6 mmol), CuI (20 mol%), CH₃CN (2 mL), 100 °C for 12 h. ^b Isolated yield.

当反应后得混合物通过 GC-MS 检测, 我们发现体系中除了有目标产物的生成外, *N,N,N*-三甲基乙二胺及 α -羰基不饱和烯基酯等副产物. 这说明产物的亚甲基来源于 TMEDA, 且 TMEDA 的 C—N 断裂发生在 NCH₃ 而不是 NCH₂ 位置. 而 α -羰基不饱和烯基酯的检出说明反应可能经历了 TMEDA 的 C—N 断裂生成甲醛, 甲醛再与苯甲酰乙酸酯的加成过程(Eq. 1).

尽管我们对反应的机理并不是很清楚, 但在前人工作的总结下我们推测出了如下的反应机理^[12]: 首先,

TMEDA 与铜配位络合生成中间体 **A**, **A** 在氧化剂的作用下发生氧化脱氢的过程生成自由基中间体 **B**, 通过氧化剂的继续氧化, 自由基中间体 **B** 生成亚胺正离子, 同时脱去催化剂, 催化剂在经过氧化实现催化循环. 亚胺正离子接下来可能有两种途径进行下一步的转化: (1)首先是在体系中少量水的作用下生成醛, 醛与具有酸性氢的酰基乙酸酯发生加成, 脱水再经历迈克尔加成得到亚甲基桥连化合物; (2)另一种途径是亚胺正离子被酰基乙酸酯进攻, 生成中中间体 **C**, 中间体 **C** 在重复经历 TMEDA 氧化生成正离子的过程, 与 **1** 加成脱去胺后生成了目标产物(Scheme 1).

图式 1 可能的反应机理

Scheme 1 The proposed reaction mechanism

2 结论

我们发展了一例以空气为氧化剂通过 CDC 反应实现 TMEDA 的 C—N 键的断裂, 并且实现了亚甲基桥连二羰基化合物的合成. 该反应以铜为催化剂, 反应条件温和. 底物适用性的考察发现, 具有给电子基团的化合物具有较好的反应性, 而吸电子基团的化合物反应性较差.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

实验所用溶剂使用前均按照处理溶剂的标准方法进行, 催化剂、TMEDA 及苯甲酰乙酸酯均为市售, 其他反应底物为根据文献合成^[6a]. 板层析使用 GF254 硅胶, 柱层析使用 200~300 目硅胶, 吸附样品使用 60~100 目粗硅胶, 展开剂为石油醚(60~90 °C)和乙酸乙酯

(*V*:*V*=10:1). ¹H NMR 及 ¹³C NMR 检测仪器为 Bruker DRX-600 及 Agilent 400 核磁共振仪, TMS 作为内标, CDCl₃ 作溶剂.

3.2 空气条件下 TMEDA 的 C—N 键断裂合成亚甲基桥连化合物的一般方法

将 CuI (19.1 mg, 20 mol%), 苯甲酰乙酸酯的衍生物 (0.5 mmol, 1 equiv.), TMEDA (0.6 mmol, 1.2 equiv.), CH₃CN (2 mL) 加入到 50 mL 的 Schlenk 管中, 空气氛下密封, 在 100 °C 条件下搅拌 12 h, TLC 跟踪. 当反应结束后, 反应混合液减压浓缩, 残留物用石油醚与乙酸乙酯(*V*:*V*=20:1~40:1)为洗脱液柱层析分离纯化得到目标产物.

2,4-二苯甲酰基戊二酸二乙酯(**2a**)^[6a]: 得到白色固体 83 mg, 产率 82%, 非对映体比(1.2:1). ¹H NMR (601 MHz, CDCl₃) δ: 8.06~8.05 (m, 4H), 7.62~7.57 (m, 2H), 7.52~7.46 (m, 4H), 4.64 (t, *J*=7.2 Hz, 1H), 4.55 (t, *J*=7.2 Hz, 1H), 4.24~4.21 (m, 2H), 4.11~4.09 (m, 2H), 2.78~2.52 (m, 2H), 1.22 (t, *J*=7.2 Hz, 3H), 1.11 (t, *J*=7.2 Hz, 3H).

2,4-二苯甲酰基戊二酸二甲酯(**2b**)^[6a]: 得到白色固体 62 mg, 产率 67%, 非对映体比(1.4:1). ¹H NMR (601 MHz, CDCl₃) δ: 8.05 (dd, *J*=7.2, 1.2 Hz, 4H), 7.62~7.52 (m, 2H), 7.51~7.47 (m, 4H), 4.67 (t, *J*=7.3 Hz, 1H), 4.58 (t, *J*=7.2 Hz, 1H), 3.75 (s, 4H), 3.64 (s, 2H), 2.77~2.55 (m, 2H).

2,4-二苯甲酰基-1,5-二苯基-1,5-戊二酮(**2c**)^[6a]: 得到白色固体 81 mg, 产率 70%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.14 (d, *J*=7.6 Hz, 7H), 7.58 (t, *J*=6.8 Hz, 4H), 7.48 (t, *J*=7.6 Hz, 9H), 5.75 (t, *J*=6.8 Hz, 2H), 2.76 (t, *J*=6.8 Hz, 2H).

3,5-二苯甲酰基-2,5-己二酮(**2d**)^[6a]: 得到白色固体 43 mg, 产率 51%, 非对映体比(1.1:1). ¹H NMR (601 MHz, CDCl₃) δ: 8.07 (dd, *J*=8.4, 1.2 Hz, 2H), 8.03 (dd, *J*=8.4, 1.2 Hz, 2H), 7.64~7.61 (m, 2H), 7.58~7.48 (m, 4H), 4.71 (t, *J*=6.6 Hz, 1H), 4.64 (t, *J*=6.6 Hz, 1H), 2.61~2.46 (m, 2H), 2.19 (s, 3H), 2.15 (s, 3H).

2,4-二(4-甲基苯甲酰基)戊二酸二甲酯(**2e**)^[6a]: 得到白色固体 61 mg, 产率 57%, 非对映体比(1.5:1). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.94 (d, *J*=8.0 Hz, 4H), 7.27 (d, *J*=8.0 Hz, 4H), 4.58 (m, 2H), 3.74 (s, 5H), 3.63 (s, 1H), 2.74~2.52 (m, 2H), 2.42 (d, *J*=8.8, 6H).

2,4-二(4-甲氧基苯甲酰基)戊二酸二甲酯(**2f**)^[6a]: 得到白色固体 87 mg, 产率 76%, 非对映体比(1.1:1). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.06 (d, *J*=8.8 Hz, 4H), 6.99~6.93 (m, 4H), 4.60 (t, *J*=7.2 Hz, 1H), 4.52 (t, *J*=

7.6 Hz, 1H), 3.89 (d, $J=7.6$ Hz, 6H), 3.75 (s, 3H), 3.64 (s, 3H), 2.75~2.50 (m, 2H).

2,4-二(1,3-苯并二氧杂环-5-羰基)戊二酸二甲酯(**2g**)^[10]: 得到白色固体 90 mg, 产率 74%, 非对映体比(1.2 : 1). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.72~7.66 (m, 2H), 7.50 (dd, $J=7.6, 1.2$ Hz, 2H), 6.87 (dd, $J=9.6, 8.4$ Hz, 2H), 6.07 (d, $J=6.0$ Hz, 4H), 4.54 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 4.45 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 3.75 (s, 4H), 3.65 (s, 2H), 2.73~2.50 (m, 2H).

2,4-二(3-甲氧基苯甲酰基)戊二酸二甲酯(**2h**)^[10]: 得到白色固体 75 mg, 产率 66%, 非对映体比(1.7 : 1). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.67~7.58 (m, 2H), 7.57 (s, 2H), 7.39 (dt, $J=16.8, 8.0$ Hz, 2H), 7.19~7.09 (m, 2H), 4.63 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 4.54 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 3.88 (d, $J=8.8$ Hz, 6H), 3.75 (s, 3H), 3.64 (s, 3H), 2.77~2.53 (m, 2H).

2,4-二(4-乙氧基苯甲酰基)戊二酸二甲酯(**2i**)^[10]: 得到白色固体 80 mg, 产率 66%, 非对映体比(1 : 1). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.02 (d, $J=8.8$ Hz, 4H), 6.93 (dd, $J=15.2, 8.8$ Hz, 4H), 4.60 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 4.51 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 4.11 (dq, $J=14.2, 7.2$ Hz, 4H), 3.75 (s, 3H), 3.64 (s, 3H), 2.75~2.51 (m, 2H), 1.45 (dt, $J=10.8, 6.8$ Hz, 6H).

2,4-二(4-吗啉基苯甲酰基)戊二酸二甲酯(**2j**)^[10]: 得到白色固体 130 mg, 产率 92%, 非对映体比(1.3 : 1). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.98 (d, $J=9.2$ Hz, 4H), 6.87 (dd, $J=12.8, 8.8$ Hz, 4H), 4.58 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 4.50 (t, $J=2$ Hz, 1H), 3.85 (d, $J=3.6$ Hz, 8H), 3.74 (s, 3H), 3.63 (s, 3H), 3.35~3.32 (m, 8H), 2.74~2.50 (m, 2H).

2,4-二(4-氟苯甲酰基)戊二酸二甲酯(**2k**)^[6a]: 得到白色固体 63 mg, 产率 58%, 非对映体比(1.3 : 1). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.14~8.08 (m, 4H), 7.21~7.11 (m, 4H), 4.65~4.51 (m, 2H), 3.76 (s, 4H), 3.65 (s, 2H), 2.75~2.50 (m, 2H).

2,4-二(4-氯苯甲酰基)戊二酸二甲酯(**2l**)^[6a]: 得白色固体 58 mg, 产率 50%, 非对映体比(2.0 : 1). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.00 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 7.47 (t, $J=8.8$ Hz, 4H), 4.60 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 3.75 (s, 6H), 2.73~2.50 (m, 2H).

2,4-二(4-溴苯甲酰基)戊二酸二甲酯(**2m**)^[6a]: 得到白色固体 54 mg, 产率 39%, 非对映体比(5 : 1). ¹H NMR (601 MHz, CDCl₃) δ : 7.94~7.88 (m, 4H), 7.67~7.60 (m, 4H), 4.59 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 4.50 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 3.75 (s, 4H), 3.64 (s, 2H), 2.73~2.50 (m, 2H).

2,4-二(3-溴苯甲酰基)戊二酸二甲酯(**2n**)^[6a]: 得到白

色固体 61 mg, 产率 44%, 非对映体比(1.4 : 1). ¹H NMR (601 MHz, CDCl₃) δ : 8.16 (dt, $J=16.5, 1.8$ Hz, 2H), 7.97 (dd, $J=12.6, 8.4$ Hz, 2H), 7.73~7.71 (m, 2H), 7.41~7.38 (m, 2H), 4.58 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 4.50 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.66 (s, 3H), 2.74~2.52 (m, 2H).

2,4-二苯甲酰基戊二酰吗啉(**2o**)^[10]: 得到白色固体 88 mg, 产率 74%, 非对映体比(1.1 : 1). ¹H NMR (601 MHz, CDCl₃) δ : 8.17~8.14 (m, 1H), 8.12~8.08 (m, 3H), 7.63 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.58 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.54 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.49 (t, $J=7.8$ Hz, 3H), 4.90~4.84 (m, 2H), 3.77~3.53 (m, 16H), 2.78~2.24 (m, 2H).

辅助材料(Supporting Information) 所合成化合物的 ¹H 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) Shono, T.; Nishiguchi, I.; Komamura, T.; Sasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 984.
(b) Kupchan, S. M.; Eakin, M. A.; Thomas, A. M. *J. Med. Chem.* **1971**, *14*, 1147.
(c) Lee, K.-H.; Huang, E.-S.; Piantadosi, C.; Pagano, J. S.; Geissmann, T. A. *Cancer Res.* **1971**, *31*, 1649.
- [2] (a) Huet, F.; Pellet, M.; Conia, J. M. *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 3505.
(b) Holy, N. L.; Wang, Y. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 944.
(c) Ksander, G. M.; McMurry, J. E.; Johnson, M. J. *Org. Chem.* **1977**, *42*, 1180.
(d) Grieco, P. A. *Synthese* **1975**, 67.
- [3] (a) Hedge, J. A.; Kruse, C. W.; Snyder, H. R. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 3166.
(b) Abdallah-E Ayoubi, S.; Texier-Boullet, F.; Hamelin, J. *Synthesis* **1994**, 258.
(c) Maruyama, K.; Kubo, K.; Toda, Y.; Kawase, K.; Mashino, T.; Nishinaga, A. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5609.
(d) Kaupp, G.; Naimi-Jamal, M. R.; Schmeyer, J. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 3753.
(e) Blakemore, P. R.; Kilner, C.; Norcross, N. R.; Astles, P. C. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4721.
(f) Breuning, M.; Steiner, M.; Mehler, C.; Paasche, A. Hein, D. J. *Org. Chem.* **2009**, *74*, 1407.
(g) Tahmassebia, D.; Wilson, L. J. A.; Kiesera, J. M. *Synth. Commun.* **2009**, *39*, 2605.
(h) Gu, Y.; Sousa, R.; Frapper, G.; Barrault, J. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1968.
(i) Gu, Y.; Barrault, J.; Jérôme, F. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 3269.
(j) Tan, J.; Li, H.; Gu, Y. *Green Chem.* **2010**, *12*, 1772.
- [4] (a) Newkome, G. R.; Baker, G. R.; Arai, S.; Saunders, M.; Russo, P. S.; Theriot, K. J.; Moorefield, C. N.; Edward Rogers, L.; Miller, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8458.
(b) Hon, Y.-S.; Hsu, T.-R.; Chen, C.-Y.; Lin, Y.-H.; Chang, F.-J.; Hsieh, C.-H.; Szu, P.-H. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1509.
(c) Lecomte, V.; Bolm, C. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1666.
(d) Hwang, D.-R.; Uang, B.-J. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 463.
(e) Yeung, C. S.; Dong, V. M. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1215.

- (b) Cho, S. H.; Kim, J. Y.; Kwak, J.; Chang, S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5068.
- (c) Wendlandt, A. E.; Suess, A. M.; Stahl, S. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 11062.
- (d) Shi, Z.; Zhang, C.; Tang, C.; Jiao, N. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3381.
- (e) Campbell, A. N.; Stahl, S. S. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 851.
- (f) Li, C.-J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *43*, 335.
- (g) Li, Y.; Ma, L.; Li, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 704 (in Chinese).
- (李远明, 马丽娜, 李志平, 有机化学, **2013**, *33*, 704.)
- (h) Guo, X.; Li, Z.; Li, C. *Prog. Chem.* **2010**, *22*, 1434 (in Chinese).
- (郭兴伟, 李志平, 李朝军, 化学进展, **2010**, *22*, 1434.)
- [6] (a) Li, H.; He, Z.; Guo, X.; Li, W.; Zhao, X.; Li, Z. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4176.
- (b) Liu, W.; Liu, J.; Ogawa, D.; Nishihara, Y.; Guo, X.; Li, Z. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6272.
- [7] Balamurugan, R.; Manojveer, S. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11143.
- [8] Yoo, W.-J.; Tanoue, A.; Kobayashi, S. *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 2764.
- [9] Xu, X.; Ge, Z.; Cheng, D.; Li, X. *ARKIVOC* **2012**, (viii), 107.
- [10] Lu, L.; Guo, S.; Xiong, Q.; Liu, S.; Li, X.; Cai, H. *Synthesis* **2014**, *46*, 2445.
- [11] (a) Zhao, D.; Wang, Y.; Zhu, M.-X.; Shen, Q.; Zhang, L.; Du, Y.; Li, J.-X. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 10272.
- (b) Wang, X.; Wang, Y.; Yuan, Y.; Xing, C.-H.; *Tetrahedron* **2014**, *70*, 2195.
- [12] (a) Chen, J.; Liu, B.; Liu, D.; Liu, S.; Cheng, J. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2438.
- (b) Zhang, L.; Peng, C.; Zhao, D.; Wang, Y.; Fu, H.-J.; Shen, Q.; Li, J.-X. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5928.

(Li, L.; Lu, Z.)