无过渡金属存在下从缺电子烯烃出发合成 3 位未取代的中氮茛

胡华友^{*,a,b} 李国栋^b 顾宁^{*,a} 吉民^{*,a}^(a) 东南大学生物科学与医学工程学院 南京 210096)^(b) 淮阴师范学院化学化工学院 淮安 223300)

摘要 3 位未取代的中氮茛不仅具有多种重要的生物活性, 且是重要的有机合成中间体. 报道了一种从吡啶衍生物、氯乙酸和缺电子烯烃出发, 在无过渡金属存在下合成 3 位未取代的中氮茛的新方法. 该反应的关键步骤为四氢中氮茛中间体在 2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基(TEMPO)存在下的氧化脱氢芳构化和脱羧反应. 该反应操作简便, 原料易得, 且在反应中无需使用任何过渡金属试剂, 具有一定的实用价值.

关键词 中氮茛; 2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基; 1,3-偶极环加成; 无过渡金属反应; 脱氢芳构化

Synthesis of 3-Unsubstituted Indolizines from Electron Deficient Alkenes under Transition Metal Free Conditions

Hu, Huayou^{*,a,b} Li, Guodong^b Gu, Ning^{*,a} Ji, Min^{*,a}^(a) School of Biological Science and Medical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096)^(b) School of Chemistry and Chemical Engineering, Huaiyin Normal University, Huaian 223300)

Abstract 3-Unsubstituted indolizine not only exhibits a variety of important biological activities, but also is a kind of important intermediate in organic synthesis. A transition metal free method for synthesizing 3-unsubstituted indolizines from pyridines, 2-chloroacetic acid and electron deficient alkenes has been invented in this paper. The designed products were obtained via oxidative dehydrogenation and decarboxylation reactions, and 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) was used as an oxidant. This method featured simple procedure, easy available starting materials and transition metal free conditions.

Keywords indolizine; 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy; 1,3-dipolar cycloaddition; transition metal free reaction; dehydroaromatization

中氮茛骨架构成了一大类生物碱, 很多天然产物或药物也都具有中氮茛结构单元^[1]. 同时, 中氮茛衍生物还被发现具有多种重要的生物活性, 例如: 细胞诱变性、致癌性和抗癌性、细胞毒性、抗菌及抗氧化性等^[2]. 中氮茛类化合物普遍具有较高的荧光量子产率和鲜艳的颜色, 目前已有把它们用作颜料、染料和光电材料的报道^[3]. 其中, 3 位未取代的中氮茛不仅具有各种生物活性(图 1), 同时因为其 3 位的电荷密度高, 还是一类重要的合成中间体. 被用于合成 3-烯基中氮茛、3-芳基中氮茛、3-酰基中氮茛、3-炔基中氮茛、环吡啶类衍生物及其他杂环化合物^[4].

目前, 已有很多合成中氮茛衍生物的方法报道, 其中 1,3-偶极环加成反应是合成中氮茛的重要方法^[5]. 利用该方法, 从吡啶、 α -卤代羰基化合物与烯烃出发, 经 1,3-偶极环加成反应和氧化脱氢芳构化反应可以很方便地得到中氮茛骨架. 该方法还有反应条件温和, 操作简便等优点. 但是, 从烯烃出发经 1,3-偶极环加成反应合成 3 位未取代中氮茛的报道很少, 且需要大过量的新鲜制备的二氧化锰作为氧化剂^[6]. 因此, 寻找一种可直接购买的不含过渡金属的氧化剂, 用于从烯烃出发合成 3 位未取代的中氮茛, 是目前该领域的一个挑战. 本课题组长期以来, 一直致力于开发各种中氮茛类衍生物的新

* E-mail: njuhhy@hotmail.com

Received September 30, 2015; revised October 26, 2015; published online November 3, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21202058), the Department of Education of Jiangsu Province (No. 13KJA150001), the China Postdoctoral Science Foundation (Nos. 2012M511645, 2013T60483).

国家自然科学基金(No. 21202058)、江苏省高校重大(No. 13KJA150001)、中国博士后基金(Nos. 2012M511645, 2013T60483)资助项目.

图 1 一些具有 3 位未取代中氮茛结构的生物活性分子

Figure 1 3-Unsubstituted indolizines with various biological activities

合成方法^[4n-4p,5h-5i,7]. 我们在之前的工作中,发现了一种以 2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基(TEMPO)^[8]为氧化剂的,从烯烃出发合成多取代中氮茛的新方法^[9]. 在此基础上,本文报道了以 TEMPO 为氧化剂,从缺电子烯烃出发,合成 3 位未取代中氮茛的新方法(Scheme 1).

1 结果与讨论

1.1 反应条件探索

首先, 我们采用文献方法合成了吡啶鎓盐 **3a**^[6]. 然后, 我们按照之前报道的反应条件^[8], 以 **3a** 和丙烯酸乙酯(**4a**)反应, 但仅得到少量的产物(**5a**, 产率小于 10%). 之后, 我们对反应条件进行了优化, 包括碱的种类和用量、溶剂的种类和用量、原料(**3a**, **4a**)之间的比例等.

TEMPO 的用量增大对反应产率有一定的改善作用, 但是即使用量增大到4倍, 产率仍然不理想(表1, Entries 1~3). 反应的浓度对产率影响很大, 当浓度在 0.20 mol/L 时 **5a** 的产率最佳, 达到了 65%(表1, Entries 3~5).

反应中碱的用量也非常关键, 当碱用量为 2.0 equiv. 时效最佳(表 1, Entries 4, 6~8). 缩小两种原料之间的比例也会导致产率下降(表 1, Entries 9, 10). 不同的溶剂对产率影响较大, 当以 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂时效果最佳(表 1, Entries 11~16). 碱的种类选择也是反应成功的关键, 选择碳酸铯以外的碱都会降低反应的产率(表 1, Entries 17~20).

通过反应条件的筛选, 我们最终确定了反应的最佳反应条件: **3a** (0.20 mmol), **4a** (1.0 mmol), 碳酸铯(0.40 mmol), DMF (1.0 mL), 在 100 °C 下, 加热反应 10 h.

1.2 底物适用范围探索

优化得到最佳的反应条件之后,我们在该条件下,对反应底物的适用范围进行了探索. 反应中使用的吡啶鎓盐由吡啶衍生物和氯乙酸根据文献方法合成(Eq. 1)^[6]. 实验证实, 各种缺电子烯烃都可以很好的得到相应的 3 位未取代的中氮茚. 包括丙烯酸酯类化合物、丙烯腈、2-丁烯酸酯、香豆素、肉桂酸酯类化合物和丁烯酸二酯

图式 1 本文与之前报道工作的比较

Scheme 1 The schematic comparison of this work with previous works

表 1 反应条件的探索^a
Table 1 Screening of reaction conditions

Entry	Amount of 3a / 4a (mmol)	Solvent (mL)	Base (mmol)	TEMPO/mmol	Yield ^b / _%
1	0.20/1.0	DMF (2.0)	Cs ₂ CO ₃ (0.30)	0.40	26
2	0.20/1.0	DMF (2.0)	Cs ₂ CO ₃ (0.30)	0.60	30
3	0.20/1.0	DMF (2.0)	Cs ₂ CO ₃ (0.30)	0.80	34
4	0.20/1.0	DMF (1.0)	Cs ₂ CO ₃ (0.30)	0.80	65
5	0.20/1.0	DMF (0.50)	Cs ₂ CO ₃ (0.30)	0.80	51
6	0.20/1.0	DMF (1.0)	Cs ₂ CO ₃ (0.22)	0.80	57
7	0.20/1.0	DMF (1.0)	Cs ₂ CO ₃ (0.40)	0.80	85 (81) ^c
8	0.20/1.0	DMF (1.0)	Cs ₂ CO ₃ (0.50)	0.80	75
9	0.20/0.60	DMF (1.0)	Cs ₂ CO ₃ (0.40)	0.80	50
10	0.60/0.20	DMF (1.0)	Cs ₂ CO ₃ (0.40)	0.80	47
11	0.20/1.0	DMA (1.0)	Cs ₂ CO ₃ (0.40)	0.80	47
12	0.20/1.0	DMSO (1.0)	Cs ₂ CO ₃ (0.40)	0.80	54
13	0.20/1.0	NMP (1.0)	Cs ₂ CO ₃ (0.40)	0.80	78
14	0.20/1.0	Toluene (1.0)	Cs ₂ CO ₃ (0.40)	0.80	28
15	0.20/1.0	1,4-Dioxane (1.0)	Cs ₂ CO ₃ (0.40)	0.80	67
16	0.20/1.0	DME (1.0)	Cs ₂ CO ₃ (0.40)	0.80	49
17	0.20/1.0	DMF (1.0)	Na ₂ CO ₃ (0.40)	0.80	31
18	0.20/1.0	DMF (1.0)	K ₂ CO ₃ (0.40)	0.80	72
19	0.20/1.0	DMF (1.0)	K ₃ PO ₄ (0.40)	0.80	29
20	0.20/1.0	DMF (1.0)	NEt ₃ (0.40)	0.80	24

^a *N,N*-dimethyl formamide (DMF), *N,N*-dimethylacetamide (DMA), dimethylsulfoxide (DMSO), 1,2-dimethoxyethane (DME). ^b Yields were determined by GC using NMP (*N*-methyl pyrrolidone) as internal standard. ^c Isolated yield.

类化合物,在标准反应条件下,都可以很好的得到相应产物(Eq. 2, **5a**~**5l**).

接下来,我们又对吡啶衍生物的适用范围进行了探索.相对缺电子烯烃而言,吡啶衍生物的底物范围较窄.烷基取代的吡啶和扩环的吡啶,可以在标准反应条件下得到相应的产物(Eq. 2, **5m**~**5s**).相对而言,吡啶衍生物上有烷基取代的底物,产率较低.我们推测是吡啶鎓盐芳香环上的甲基酸性较高,在碳酸铯的存在下,较易发生副反应.吡啶上带有离去基团时,得不到相应的产物.我们推测是由于吡啶鎓盐芳环上较易发生亲核取代反应.吡啶上有吸电子基团时,同样得不到相应的产物,其原因尚不明确(图 2).

图 2 反应失败的吡啶衍生物

Figure 2 The pyridines failed to produce indolizines.

为了对反应中真正起作用的氧化剂物种进行确认,我们按照文献方法合成了 $\text{TEMPO}^+\text{BF}_4^-$ (**6**),并进行了验证实验.当采用 2.0 equiv.的 **6** 代替 4.0 equiv. TEMPO 作为氧化剂时,在标准反应条件下,没有得到任何的目标产物(Eq. 3).结果表明,反应中的实际氧化剂应该是 TEMPO.因此,我们推测本反应中是经自由基历程实现脱氢芳构化.

2 结论

3 位未取代的中氮茛是一类在生物、医药等领域具有重要意义化合物,同时还是一种重要的有机合成中间体.而目前从缺电子烯烃出发,经 1,3-偶极环加成反应,合成 3 位未取代的中氮茛需要使用过量的新制二氧化锰.本文开发了一种以吡啶、氯乙酸和缺电子烯烃为原料,经过 1,3-偶极环加成合成 3 位未取代中氮茛的新方法.经过大量的尝试,我们发现以 DMF 作溶剂,选择

碳酸铯作碱,以 4 equiv.的 TEMPO 作为氧化剂进行反应时反应产率最高.在此条件下检验了各种反应原料的适用范围,并得到了一系列的 3 位未取代的中氮茛化合物.实验结果表明,该反应中缺电子烯烃的适用范围很广,而吡啶类化合物的适用范围相对较窄.该方法具有原料来源广泛、易得,反应操作非常简便,反应条件温和,区域选择性高,无需使用任何过渡金属试剂等优点.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振波谱仪(NMR)(AVANCE 400MHz 瑞士 Bruker BioSpin 公司), CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标;傅立叶变换红外光谱仪-FTIR (iS50 美国、尼高力).除标注外,所有试剂均从试剂商购买,未经纯化,直接使用.吡啶鎓盐(**3**)均按文献方法合成^[6].

3.2 实验方法

在试管中加入 0.20 mmol 吡啶鎓盐(**3**)、1.0 mmol 的缺电子烯烃 **4**、0.40 mmol 碳酸铯和 1.0 mL DMF,加上塞子,混合物在 100 °C 下搅拌反应 10 h (TLC 监控反应进程).将混合物冷却至室温后转移到分液漏斗中.加入水(15 mL)并用氯仿(10 mL×3)萃取.萃取后合并所有有机层,用无水 Na_2SO_4 干燥并过滤.将滤液用旋转蒸发仪蒸干,残留物进行柱层析分离(硅胶柱 300~400 目,石油醚/乙酸乙酯为淋洗剂),最后得到纯净产物 **5**.化合物 **5a**~**5o**, **5q**, **5r** 为已知化合物,其核磁氢谱与文献报道一致.

吡咯并[2,1-*a*]异喹啉-1-甲酸乙酯(**5p**): 42.1 mg, 产率 88% [$V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 6 : 1$]; 黄色固体, m.p. 82~84 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 9.86 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.65~7.60 (m, 2H), 7.52 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.30 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H), 7.22 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H), 6.96 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 4.43 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.47 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 165.4, 132.1, 129.0, 127.6, 127.5, 127.2, 126.7, 125.9, 124.3, 116.3, 115.4, 113.6, 109.1, 60.1, 14.6; IR (KBr) ν : 3128, 2981, 2929, 1690, 1641, 1562, 1523, 1508, 1460, 1424, 1323 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NNaO}_2$ [$M + \text{Na}$] $^+$: 262.0838, found 262.0840.

8-甲基吡咯[2,1-*a*]喹啉-2,3-二甲酸二甲酯(**5s**): 18.4 mg, 产率 31% [$V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 4 : 1$]; 淡黄色固体, m.p. 107~109 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.25 (s, 1H), 7.96 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.63 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.35~7.28 (m, 2H), 3.96 (s, 6H), 2.58 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 164.8, 164.5, 139.9, 134.8, 132.3, 128.8, 136.9, 124.6, 121.9, 120.0,

117.5, 116.5, 114.7, 106.1, 52.1, 51.5, 22.0; IR (KBr) ν : 3137, 2946, 1716, 1690, 1613, 1549, 1522, 1492, 1443, 1419, 1387 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NNaO}_4$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^{+}$: 320.0893, found 320.0893.

辅助材料(Supporting Information) 已知化合物的核磁氢谱数据及谱图, 新化合物的氢谱和碳谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Wang B.; Zhang C.-F. *Chin. Wild Plant Resour.* **2009**, 28, 6 (in Chinese).
(王冰, 张朝凤, 中国野生植物资源, **2009**, 28, 6.)
(b) Ewing, J.; Hughes, G. K.; Ritchie, E. W.; Taylor, C. *Nature* **1952**, 169, 618.
(c) Flitsch, W. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 4, Eds.: Katritzki, A. R.; Rees, C. W., Pergamon, Oxford, **1984**.
(d) Swinbourne, F. T.; Hunt, J.; Klinkert, K. In *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 23, Eds.: Katritzki, A. R.; Boulton, A. J., Academic Press, New York, **1978**.
(e) Reimann, E. *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* **2007**, 88, 1.
(f) Michael, J. P. *Nat. Prod. Rep.* **2008**, 25, 139.
(g) Michael, J. P. *Nat. Prod. Rep.* **2003**, 20, 458;
(h) Snyder, S. A.; ElSohly, A. M.; Kontes, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 9693.
- [2] (a) Hagishita, S.; Yamada, M.; Shirahase, K.; Okada, T.; Murakami, Y.; Ito, Y.; Matsuura, T.; Wada, M.; Kato, T.; Ueno, M.; Chikazawa, Y.; Yamada, K.; Ono, T.; Teshirogi, I.; Ohtani, M. *J. Med. Chem.* **1996**, 39, 3636.
(b) Ghosh, A. K.; Bilcer, G.; Schiltz, G. *Synthesis* **2001**, 2203.
(c) List, B.; Castello, C. *Synlett* **2001**, 1687.
(d) Sonnet, P.; Dallemagne, P.; Guillon, J.; Enguehard, C.; Stiebing, S.; Tanguy, J.; Bureau, R.; Rault, S.; Auvray, P.; Moslemi, S.; Sourdain, P.; Seralini, G. E. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2000**, 8, 945.
(e) Maryanoff, B. E.; Vaught, J. L.; Shank, R. P.; McComsey, D. F.; Costanzo, M. J.; Nortey, S. O. *J. Med. Chem.* **1990**, 33, 2793.
(f) Lillelund, V. H.; Jensen, H. H.; Liang, X.; Bols, M. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 515.
(g) Liao Z.-Y.; Zhang W.-N.; You L.; Guo W.; Zhang J.; Sheng C.-Q.; Yao J.-Z.; Shan X.-Y.; Wang W.-Y. *Chin. J. Med. Chem.* **2008**, 18, 105 (in Chinese).
(廖震元, 张万年, 游亮, 郭巍, 张晶, 盛春泉, 姚建忠, 车晓颖, 王文雅, 中国药物化学杂志, **2008**, 18, 105.)
- [3] (a) Vlahovici, A.; Andrei, M.; Druta, I. *J. Lumin.* **2002**, 96, 279.
(b) Vlahovici, A.; Druta, I.; Andrei, M.; Cotlet, M.; Dinica, R. *J. Lumin.* **1999**, 82, 155.
(c) Mitsumori, T.; Bendikov, M.; Dautel, O.; Wudl, F.; Shioya, T.; Sato, H.; Sato, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16793.
(d) Saeva, F. D.; Luss, H. R. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1804.
(e) Sonnenschein, H.; Henrich, G.; Resch-Genger, U.; Schulz, B. *Dyes Pigm.* **2000**, 46, 23.
(f) Retaru, A. V.; Druta, L. D.; Deser, T.; Mueller, T. *J. Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 1798.
(g) Delattre, F.; Woisel, P.; Surpateanu, G.; Cazier, F.; Blach, P. *Tetrahedron* **2005**, 61, 3939.
(h) Mitsumori, T.; Campos, L. M.; Garcia-Garibay, M. A.; Wudl, F.; Sato, H.; Sato, Y. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 5826.
- [4] Selected examples: (a) Park, C.; Ryabova, V.; Seregin, I. V.; Sromek, A. W.; Gevorgyan, V. *Org. Lett.* **2004**, 6, 1159.
(b) Seregin, I. V.; Ryabova, V.; Gevorgyan, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7742.
(c) Chernyak, N.; Tilly, D.; Li, Z.; Gevorgyan, V. *ARKIVOC* **2011**, 76.
(d) Liégault, B.; Lapointe, D.; Caron, L.; Vlassova, A.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 1826.
(e) Lapointe, D.; Fagnou, K. *Org. Lett.* **2009**, 11, 4160.
(f) Xia, J.; Wang, X.; You, S. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 456.
(g) Yang, Y.; Cheng, K.; Zhang, Y. *Org. Lett.* **2009**, 11, 5606.
(h) Yang, Y.; Chen, L.; Zhang, Z.; Zhang, Y. *Org. Lett.* **2011**, 13, 1342.
(i) Liu, B.; Qin, X.; Li, K.; Li, X.; Guo, Q.; Lan, J.; You, J. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 11836.
(j) Huang, Y.; Song, F.; Wang, Z.; Xi, P.; Wu, N.; Wang, Z.; Lan, J.; You, J. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2864.
(k) Liu, B.; Wang, Z.; Wu, N.; Li, M.; You, J.; Lan, J. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 1599.
(l) Ma, Y.; You, J.; Song, F. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 1189.
(m) Zhao, B. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 7108.
(n) Hu, H.; Liu, Y.; Zhong, H.; Zhu, Y.; Wang, C.; Ji, M. *Chem. Asian J.* **2012**, 7, 884.
(o) Hu, H.; Liu, Y.; Xu, J.; Kan, Y.; Wang, C.; Ji, M. *RSC Adv.* **2014**, 4, 24389.
(p) Hu, H.; Li, G.; Hu, W.; Liu, Y.; Wang, X.; Kan, Y.; Ji, M. *Org. Lett.* **2015**, 17, 1114.
- [5] (a) Dawood, K. M.; Ragab, E. A.; Khedr, N. A. *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei, Taiwan)* **2009**, 56, 1180.
(b) Darwish, E. S. *Molecules* **2008**, 13, 1066.
(c) Kheder, N. A.; Darwish, E. S.; Dawood, K. M. *Heterocycles* **2009**, 78, 177.
(d) Shen, Y.-M.; Wang, B.-X.; Feng, Y.-Y.; Shen, Z.-Y.; Shen, J.; Li, C.; Hu, H.-W. *Chem. J. Chin. Univ.* **2006**, 27, 651 (in Chinese).
(沈永淼, 王炳祥, 冯玉英, 沈珠英, 沈健, 胡宏纹, 高等学校化学学报, **2006**, 27, 651.)
(e) Wang, B.-X.; Hu, H.-W. *Chem. J. Chin. Univ.* **2004**, 25, 273 (in Chinese).
(王炳祥, 胡宏纹, 高等学校化学学报, **2004**, 25, 273.)
(f) Tanaka, A.; Usui, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1979**, 27, 3078.
(g) Tominaga, Y.; Hidaki, S.; Matsuda, Y.; Kobayashi, G.; Sakemi, K. *Yakugaku Zasshi* **1979**, 99, 540.
(h) Hu, H.; Feng, J.; Zhu, Y.; Gu, N.; Kan, Y. *RSC Adv.* **2012**, 2, 8637.
(i) Wang, C.; Hu, H.; Xu, J.; Kan, W. *RSC Adv.* **2015**, 5, 41255.
- [6] Zhang, L.; Liang, F.; Sun, L.; Hu, Y.; Hu, H. *Synthesis* **2000**, 1733.
- [7] (a) Liu, Y.; Hu, H.; Zhang, Y.; Hu, H.; Xu, J. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 4921.
(b) Hu, H.; Shi, K.; Hou, R.; Zhang, Z.; Zhu, Y.; Zhou, J. *Synthesis* **2010**, 4007.
(c) Hu, H.; Ma, K. *Crystallogr. Rep.* **2010**, 55, 1211.
- [8] (d) Liu, Y.; Hu, H.; Su, X.; Sun, J.; Cao, C.; Shi, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2020.
(e) Sun, J.; Wang, F.; Hu, H.; Wang, X.; Wu, H.; Liu, Y. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 3992.
(f) Li, G.; Hu, H.; Kan, Y.; Ma, K. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, 34, 903 (in Chinese).
(李国栋, 胡华友, 阚玉和, 马奎蓉, 有机化学, **2014**, 34, 903.)
(g) Wang, F.; Shen, Y.; Hu, H.; Wang, X.; Wu, H.; Liu, Y. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 9556.
(h) Sun, J.; Hu, H.; Wang, F.; Wu, H.; Liu, Y. *RSC Adv.* **2014**, 4, 36498.
- [9] Selected reviews for TEMPO as oxidant or catalyst for oxidation:

- (a) Mallat, T.; Baiker, A. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3037.
(b) Wertz, S.; Studer, A. *Green Chem.* **2013**, *15*, 3116.
(c) Campbell, A. N.; Stahl, S. S. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 851.
(d) Schultz, M. J.; Sigman, M. S. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 8227.
(e) Zhan, B.; Thompson, A. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2917.
(f) Murarka, S.; Wertz, S.; Studer, A. *Chimia* **2012**, *66*, 413.
[10] Shi, F.; Zhang, Y.; Lu, Z.; Zhu, X.; Kan, W.; Wang, X.; Hu, H. *Synthesis* **2016**, *48*, 413.
[11] Shibuya, M.; Tomizawa, M.; Iwabuchi, Y. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4750.

(Lu, Y.)