5(*R*)-(1-莧氧基)-2(5*H*)-呋喃酮与溴代丙二酸二乙酯的反应康海霞^a 白 静^b 郝振涛^a 张曼曼^a 傅玉琴^{*,a} 邹大鹏^{*,b}^(a) 洛阳师范学院化学化工学院 洛阳 471022)^(b) 郑州大学化学与分子工程学院 郑州 450001)

摘要 研究了 5(*R*)-(1-莧氧基)-2(5*H*)-呋喃酮与溴代丙二酸二乙酯在无水 K_2CO_3 和相转移催化剂四丁基溴化铵(TBAB)存在下,以乙腈为溶剂,在 80 °C 下的反应及产物结构特征.在上述条件下得到了预期的具有两个乙酯基的手性环丙烷/丁内酯衍生物 **3**,同时还得到了含有一个乙酯基的手性环丙烷/丁内酯化合物 **5** 以及少量的含溴产物 **6**.通过对产物结构分析,提出了产物形成的可能机理.

关键词 2(5*H*)-呋喃酮; 环丙烷/丁内酯衍生物; 手性; 合成; 晶体结构

Reaction of 5(*R*)-(1-Menthoxy)-2(5*H*)-furanone with Diethyl BromomalonateKang, Haixia^a Bai, Jing^b Xi, Zhentao^a Zhang, Manman^aFu, Yuqin^{*,a} Zou, Dapeng^{*,b}^(a) College of Chemistry and Chemical Engineering, Luoyang Normal University, Luoyang 471022)^(b) College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract The reaction of 5(*R*)-(1-menthoxy)-2(5*H*)-furanone and diethyl bromomalonate was investigated in the presence of anhydrous K_2CO_3 and phase transfer catalyst tetrabutylammonium bromide (TBAB) using CH_3CN as solvent at 80 °C. In the above condition, the expected novel chiral cyclopropane/butyrolactone derivative **3** with two ethyl ester groups was obtained, and at the same time, another chiral cyclopropane/butyrolactone **5** bearing only one ethyl ester group, and trace amount of bromo-substituted compound **6** were also obtained. The possible mechanism was proposed based on the analysis of the products.

Keywords 2(5*H*)-furanone; cyclopropane/butyrolactone derivative; chiral; synthesis; crystal structure

γ -丁内酯结构单元广泛存在于天然产物中,许多具有该类结构单元的化合物具有抗病毒、抗菌、抗炎、抗癌等生理活性^[1~4],因此该类化合物的合成一直备受研究者的关注^[5~9].糠醛在光敏剂玫瑰红(rose bengal)存在下,经氧气氧化可得 5-羟基-2(5*H*)-呋喃酮,进一步与薄荷醇缩醛化可方便地得到具有 γ -丁烯内酯结构单元的手性源 5(*R*)-(1-莧氧基)-2(5*H*)-呋喃酮(**1**,图 1)^[10,11].具有多个反应中心的手性源 **1** 及其 3-卤代、3,4-二卤代衍生物可发生环加成^[12~15]、Michael 加成^[11,16~20]等反应,从而构建具有复杂结构的多官能团 γ -丁内酯衍生物.

含有环丙烷结构单元的化合物不仅具有较强的生理活性^[21~24],且其三元环具有刚性的平面结构、特殊的

键角、可带有多个手性中心、易于发生亲电开环反应等诸多特点,使环丙烷类化合物的构建成为有机化学领域的研究热点.构建环丙烷结构的方法很多,其中以烯烃为原料的加成反应是构建环丙烷化合物的主要途径之一.手性源 **1** 可以通过加成反应构建环丙烷结构,从而形成环丙烷/丁内酯衍生物,从理论上具有生理活性优化叠加的意义.本课题组曾以 5(*R*)-(1-莧氧基)-3-溴-2(5*H*)-呋喃酮与含氧、碳、氮等亲核试剂之间的串联双 Michael 加成/分子内亲核取代反应构筑了一系列螺环/环丙烷/丁内酯化合物 **2**^[25~28](图 1).Maestro 等^[29]研究了 5(*R*)-(1-莧氧基)-3-溴-2(5*H*)-呋喃酮和丙二酸二乙酯在氢氧化钠存在下的反应,并同时得到了与两分子底物反应形

* E-mail: lyfuyuqin@126.com

Received January 29, 2016; revised March 22, 2016; published online May 3, 2016.

Project supported by the Foundation of Science and Technology of Henan Province (No.122300410265) and the Fostering Foundation of Luoyang Normal University in 2013 (No. 2013-PYJJ-006).

河南省科技发展计划(No. 122300410265)及洛阳师范学院 2013 年培育基金(No. 2013-PYJJ-006)资助项目.

成的螺环/环丙烷/丁内酯衍生物 **2** 和与一分子底物反应生成的环丙烷/丁内酯化合物 **3** (图 1) 两种产物。以上研究均是以手性源 **1** 的 3-溴代衍生物为底物合成环丙烷衍生物, 由手性源 **1** 直接构建环丙烷结构的方法仅见 Oikawa 等^[30]报道的和重氮甲烷在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行的 1,3-偶极环加成反应, 作者通过光化学反应脱氮, 得到了环丙烷/丁内酯化合物 **4** (图 1)。

图 1 化合物 1~4 的结构

Figure 1 Structures of compounds 1~4

与丙二酸二乙酯相比, α -溴代丙二酸二乙酯的 α -H 具有更强的酸性, 在碱性条件下更容易形成碳负离子, 同时溴又是易于离去的基团, 我们设计以 α -溴代丙二酸二乙酯在弱碱性条件下与 5(*R*)-(1-苄氧基)-2(5*H*)-呋喃酮 (**1**) 直接反应, 也可能形成环丙烷/丁内酯衍生物 **3** (Scheme 1), 其反应机理可能是串联的 Michael 加成/分子内亲核取代反应, 或者卡宾反应。实验结果表明, 该反应不仅得到了预期的手性环丙烷/丁内酯衍生物 **3**, 同时还得到了另一环丙烷/丁内酯衍生物 **5** 以及少量的含溴化合物 **6**, 其中 **3** 和 **5** 的绝对构型首次通过 X 射线单晶衍射确认。

图式 1 目标化合物 **3** 的合成路线设计

Scheme 1 Synthetic route of the target compound **3**

1 结果与讨论

1.1 目标化合物的合成

Maestro 等^[29]以 5(*R*)-(1-苄氧基)-3-溴-2(5*H*)-呋喃酮和丙二酸二乙酯合成化合物 **3** 的反应在二甲基甲酰胺 (DMF) 中进行, 以氢化钠作碱。由于 α -溴代丙二酸二乙酯的 α -H 比丙二酸二乙酯具有更强的酸性, 因此, 我们选择了弱碱碳酸钾, 以乙腈为溶剂, 四丁基溴化铵 (TBAB) 作相转移催化剂, 在外浴 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下反应。采用碳酸钾促进反应的优势一是污染小, 二是反应完毕只须过滤即可除去相转移催化剂 TBAB 和弱碱碳酸钾, 操作简便。乙腈不仅提供了一个与 DMF 相似的强极性溶剂环境, 利于加成反应的进行, 而且沸点比 DMF 低, 反应完成后可以直接蒸馏去除。

实验在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 油浴中加热进行, 待原料基本消失后, 终止反应, 过滤, 滤液浓缩后用硅胶进行柱层析分离得到了目标产物环丙烷-丁内酯衍生物 **3** (Scheme 2), 同时还得到了环丙烷-丁内酯化合物 **5** 和极少量化合物 **6**, 化合物 **5** 比预期产物 **3** 少了一个酯基, 而化合物 **6** 还有溴, 没有形成三元环, 且只有一个酯基。

图式 2 化合物 **3**, **5** 和 **6** 的合成

Scheme 2 Synthesis of compounds **3**, **5** and **6**

1.2 反应机理探讨

关于化合物 **3** 中三元环结构的形成, 其可能的反应机理有两种: 一是 Michael 加成/分子内亲核取代机理 (Scheme 3), 即溴代丙二酸二乙酯在碱的作用下, 形成碳负离子中间体, 然后与一分子 5(*R*)-(1-苄氧基)-2(5*H*)-呋喃酮发生 Michael 加成形成负离子中间体 **7**, 继而发生分子内亲核取代反应脱去溴, 形成环丙烷结构, 得到

化合物 **3**; 二是卡宾机理, 即在碱性条件下溴代丙二酸二乙酯发生 α -消除形成卡宾, 然后与手性源发生加成反应形成三元环. 由于在反应中得到了少量的含溴产物 **6**, 化合物 **6** 可以看成是手性源 **1** 与溴代丙二酸二乙酯发生 Michael 加成得到中间产物 **8** 后再脱酯基而得 (Scheme 3). 虽然从实验结果无法确定反应中是否有卡宾形成, 但从副产物 **6** 的形成我们可以推测三元环结构的形成一定存在 Michael 加成/分子内亲核取代过程.

化合物 **5** 是化合物 **3** 的脱酯基产物, 我们推测化合物 **3** 的酯基脱除过程按 Scheme 4 进行, 即在碳酸盐的作用下, 经过 HCO_3^- 对酯羰基的加成、脱 EtO^- 、两次脱 CO_2 , 最终得到脱酯基产物 **5**. 若假设是先脱酯基再发生加成反应, 则用溴代乙酸乙酯代替溴代丙二酸二乙酯应得到同样的产物, 但实验证实得不到化合物 **5**. 理论上, 化合物 **3** 脱酯基后, 与酯基相连的 C 变成手性碳, 化合物 **5** 中三元环上的三个 H 应存在两种构型, 即与酯

基相连的碳上的 H 与桥头碳上的两个 H 处于反式或顺式, 即化合物 **5** 应是一对差向异构体. 从氢谱图上可以看到乙基上的 CH_2 峰形比较特别, 不是理论上的四重峰, 而表现出对称的多重峰, 我们曾推测这有可能是因为差向异构体结构太相似而引起的, 其它 H 的峰形以及碳谱又特别简单, 没有差向异构体的特征. 而且, 进一步的单晶结构测试发现 **5** 中的三元环是顺式结构 (图 3). 综合分析, 我们认为产物 **5** 应是单一构型化合物. 而同样失去一个酯基的化合物 **6** 的形成过程与 **5** 相似. 化合物 **6** 中与 Br 相连的 C 原子也是手性碳, 但从氢谱和碳谱上没有看到差向异构体的特征, 故推测其是单一构型为主的化合物. 在这个反应中, 选择性脱酯基的原因还有待于进一步研究.

1.3 化合物 **3** 和 **5** 的单晶结构描述

化合物 **3** 的 X 射线单晶衍射数据如下: $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_7$, 属于单斜晶系, $\text{C}2$ 空间群. 晶胞参数 $a=22.517(3) \text{ \AA}$, $b=$

图式 3 化合物 **3** 环丙烷结构形成的反应机理

Scheme 3 Proposed mechanism for the formation of cyclopropane structure in compound **3**

图式 4 化合物 **5** 形成的反应机理

Scheme 4 Proposed mechanism for the formation of compound **5**

9.1379(11) Å, $c=11.4137(13)$ Å, $\beta=106.6950(10)^\circ$, $V=2.249.5(5)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.171$ Mg/m³, $M_r=396.47$. $F(000)=856$, 该化合物的分子结构见图 2. 化合物 5 的 X 射线单晶衍射数据如下: C₁₈H₂₈O₅, 单斜晶系, $P2(1)$ 空间群. 晶胞参数 $a=5.3331(8)$ Å, $b=16.629(2)$ Å, $c=10.5282(15)$ Å, $\beta=94.719(2)^\circ$, $V=0.9305(2)$ nm³, $Z=2$, $D_c=1.158$ Mg/m³, $M_r=324.40$. $F(000)=352$, 该化合物的分子结构见图 3.

图 2 化合物 3 的分子结构图

Figure 2 Molecular structure of compound 3

图 3 化合物 5 的分子结构图

Figure 3 Molecular structure of compound 5

化合物 3 和 5 均为具有三个环的环丙烷并丁内酯的并环化合物, 其中盖氧基是一个手性环己烷环, 采用稳定的椅式构象, 环丙烷环和丁内酯环形成了并环结构, 即双环[3.1.0]己烷. 在化合物 3 中, 构成环丙烷的键角分别是 $C(3)-C(5)-C(2)=61.59(15)^\circ$, $C(2)-C(3)-C(5)=59.45(15)^\circ$, $C(2)-C(5)-C(3)=58.95(15)^\circ$. 在化合物 5 中, 构成环丙烷的键角分别是 $C(2)-C(15)-C(3)=59.3(2)^\circ$, $C(15)-C(2)-C(3)=59.3(2)^\circ$, $C(2)-C(3)-C(15)=61.4(2)^\circ$, 均接近 60° , 与理论值相吻合. 化合物 3 和 5 中的丁内酯结构单元, 构成环的四个碳原子组成共平面, 氧原子翘出这个平面, 均形成信封式构象.

由单晶结构可知, 盖氧基和环丙烷分别处于丁内酯环平面的两侧, 即处于反式, 这是因为丁烯内酯环具有平面结构, 由于盖氧基的位阻作用, 亲核试剂更易于从位阻小的一侧进攻, 从而得到盖氧基与环丙烷处于反式

位置的产物.

2 结论

以糠醛为原料, 经光氧化、缩醛化反应得到了手性源 5(R)-(-)-盖氧基-2(5H)-呋喃酮, 并以其为合成子, 在无水 K₂CO₃、四丁基溴化铵(TBAB)存在下, 以乙腈为溶剂, 与 α -溴代丙二酸二乙酯发生了 Michael 加成/分子内亲核取代反应, 得到了两种手性环丙烷并丁内酯衍生物. 其结构经 ¹H NMR, ¹³C NMR 和 X 射线单晶衍射进行了确认. 该反应原料易得、反应条件温和、后处理简单. 结合副产物的结构分析了环丙烷类化合物形成的机理. 本研究为环丙烷/丁内酯衍生物的合成提供了一种新的合成策略.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Bruker DPX 400 (400 MHz)型超导核磁共振仪测定, TMS 为内标; Bruker Apex II X 射线单晶衍射仪; XT5A 显微熔点测定仪, 温度计未校正. 试剂均为分析纯. 固体试剂直接应用, 甲醇、乙醚、乙腈等溶剂按常规方法干燥重蒸处理.

3.2 5(R)-(-)-盖氧基-2(5H)-呋喃酮(1)的合成

化合物 1 按文献[11]方法合成.

3.3 α -溴代丙二酸二乙酯的合成

冰浴下, 于 100 mL 的三颈烧瓶中, 加入丙二酸二乙酯 8.008 g (50 mmol)、无水乙醚 50 mL, 边搅拌边滴加 8.109 g (50 mmol)溴素, 控制滴加温度在 $0\sim5^\circ\text{C}$. 滴加完毕后, 撤去冰浴, 室温搅拌 12 h 后停止反应, 依次用蒸馏水、NaHCO₃ 稀溶液洗涤, 水相再用乙酸乙酯-石油醚混合溶剂萃取, 加入无水硫酸镁干燥, 过滤, 滤液经减压蒸馏得淡黄色液体状 α -溴代丙二酸二乙酯 13.109 g, 产率 91%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.84 (s, 1H), 4.29 (q, $J=7.2$ Hz, 4H), 1.31 (t, $J=7.2$ Hz, 6H).

3.4 化合物 3, 5 及 6 的合成

将 1.896 g (8 mmol)溴代丙二酸二乙酯加到含有 4.416 g (32 mmol)粉末状碳酸钾和 1.289 g (4 mmol)四正丁基溴化铵(TBAB)的 30 mL 乙腈悬浮液中, 搅拌 20 min 后, 加入 0.954 g (4 mmol)化合物 5(R)-(-)-盖氧基-2(5H)-呋喃酮, 油浴加热到 80°C 反应, 薄层色谱跟踪反应, 待手性源 5(R)-(-)-盖氧基-2(5H)-呋喃酮(1)基本消失后, 终止反应, 过滤, 用乙酸乙酯洗涤固体, 将滤液减压蒸发后得到粗品, 然后经硅胶柱层析分离, 得产物 3, 5 和 6.

(1R,4S,5R)-4-(-)-盖氧基-6,6-二乙氧羰基-3-氧杂双

环[3.1.0]己烷-2-酮(**3**): 白色蜡状物, 产率 34.7%. m.p. 81.9~83.0 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -46.4 (*c* 0.967, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.60 (s, 1H), 4.19~4.28 (m, 4H), 3.54 (td, *J*=8.0, 4.0 Hz, 1H), 2.83~2.87 (m, 2H), 2.08~2.10 (m, 2H), 1.64~1.67 (m, 2H), 1.36~1.38 (m, 1H), 1.28 (t, *J*=8.0 Hz, 6H), 1.21~1.33 (m, 1H), 0.87~1.04 (m, 3H), 0.93 (d, *J*=8.0 Hz, 3H), 0.88 (d, *J*=8.0 Hz, 3H), 0.77 (d, *J*=8.0 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 170.1, 166.1, 163.8, 98.4, 78.1, 63.1, 62.8, 47.8, 40.2, 38.3, 34.7, 34.3, 31.5, 30.0, 25.5, 23.2, 22.3, 21.0, 15.7, 14.1, 13.8. Anal. calcd for C₂₁H₃₂O₇: C 63.60, H 8.08; found C 63.47, H 8.15.

(1*R*,4*R*,5*R*,6*S*)-4-(*l*-盖氧基)-6-乙氧羰基-3-氧杂双环[3.1.0]己烷-2-酮(**5**): 白色固体, 产率 43.6%. m.p. 87.1~89.1 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -90.0 (*c* 1.01, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.64 (s, 1H), 4.16~4.22 (m, 2H), 3.55~3.62 (m, 1H), 2.53~2.56 (m, 1H), 2.46~2.49 (m, 1H), 2.27~2.31 (m, 1H), 2.09~2.15 (m, 2H), 1.65~1.67 (m, 2H), 1.31~1.42 (m, 1H), 1.27 (t, *J*=8 Hz, 3H), 1.21~1.29 (m, 1H), 0.90~1.03 (m, 3H), 0.93 (d, *J*=7.2 Hz, 3H), 0.88 (d, *J*=7.2 Hz, 3H), 0.80 (d, *J*=7.2 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 171.4, 167.3, 98.0, 77.8, 62.0, 47.9, 40.3, 34.4, 31.5, 29.7, 25.6, 25.2, 23.8, 23.3, 22.3, 21.0, 15.8, 14.2. Anal. calcd for C₁₈H₂₈O₅: C 66.63, H 8.64; found C 66.71, H 8.52.

(2*R*,3*R*)-2-溴-2-[5'-(*l*-盖氧基)-2'-氧代]四氢呋喃-3'-基乙酸乙酯(**6**): 白色固体, 产率 3%. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -26.4 (*c* 0.4, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.51 (s, 1H), 4.23~4.26 (m, 1H), 4.18 (q, *J*=6.8 Hz, 2H), 3.54~3.58 (m, 1H), 2.61~2.63 (m, 1H), 2.66~2.68 (m, 1H), 2.01~2.15 (m, 2H), 1.90~1.95 (m, 1H), 1.62~1.70 (m, 2H), 1.28 (t, *J*=6.8 Hz, 3H), 1.20~1.45 (m, 2H), 0.80~1.03 (m, 3H), 0.93 (d, *J*=7.2 Hz, 3H), 0.89 (d, *J*=7.2 Hz, 3H), 0.78 (d, *J*=6.8 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 172.4, 168.7, 99.4, 77.8, 61.9, 47.8, 40.2, 34.3, 31.5, 30.2, 25.5, 25.1, 24.7, 23.2, 22.3, 21.0, 15.7, 14.0. Anal. calcd for C₁₈H₂₉BrO₅: C 53.45, H 7.18; found C 53.28, H 7.12.

3.5 3和5单晶结构的测定

经柱层析分离纯化的产物 **3** 初为一白色粘稠物质, 放置形成白色蜡状物, 取少量乙酸乙酯溶解, 待其完全溶解后, 加入乙醚, 放置挥发, 2 d 后得无色柱状晶体. 产物 **5** 则溶解在体积比 1:4 的乙酸乙酯/石油醚的混合溶剂中, 室温静置挥发, 得到白色针状晶体.

选取大小合适的化合物 **3** (0.32 mm×0.25 mm×0.17 mm)及 **5** (0.41 mm×0.38 mm×0.18 mm)的晶体,

用 Bruker Smart Apex 衍射仪进行结构测试. 采用经石墨单色器单色化的 Mo K α 射线(λ =0.071073 nm), 以 θ - ω 扫描方式, 在 291(2) K 温度下, 2.34°< θ <25.50°范围内, 分别收集到化合物 **3** 的 8630 个衍射数据 $R(\text{int})=0.0181$, 其中可观测的独立衍射点 4146 个; 化合物 **5** 的 6457 个衍射数据 $R(\text{int})=0.0217$, 其中可观测的独立衍射点 3404 个. 全部衍射数据经 LP 因子和经验吸收校正后, 由直接法初步解出各原子位置坐标, 继而经差值 Fourier 合成及最小二乘法修正和各向异性温度因子修正. 化合物 **3** 的最终结构偏差因子 $R_1=0.0446$, $wR_2=0.1175$, $[I>2\sigma(I)]$, 残余电子云密度最高为 0.215 e/Å³, 最低为 -0.165 e/Å³. 化合物 **5** 的最终结构偏差因子 $R_1=0.0484$, $wR_2=0.1170$, $[I>2\sigma(I)]$, 残余电子云密度最高为 0.211 e/Å³, 最低为 -0.165 e/Å³. 所有氢原子均通过理论加氢得到. 全部计算工作均在 PC 机上用 SHELXTL-97 程序包完成. 晶体结构数据存于英国剑桥数据中心, 其中化合物 **3** 的 CCDC 号为 967509, 化合物 **5** 的 CCDC 号为 1448119.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **3**, **5**, **6** 的 ¹H NMR 和 ¹³C 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] Nagao, Y.; Wei, W. M.; Ochiai, M.; Shiro, M. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 5211.
- [2] Thurston, L. S.; Imakyura, Y.; Haruna, M. *J. Med. Chem.* **1989**, 32, 604.
- [3] Itoh, T.; Chika, J.; Takagi, Y.; Nishiyama, S. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5717.
- [4] Kitson, R. R. A.; Millemaggi, A.; Taylor, R. J. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 9426.
- [5] Lu, X.; Zhang, Q. *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 247.
- [6] Hang, L.-L.; Xu, M.-H.; Lin, G.-Q. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 529.
- [7] Yanagisawa, A.; Kushihara, N.; Yoshida, K. *Org. Lett.* **2011**, 13, 1576.
- [8] Zeller, M. A.; Riener, M.; Nicewicz, D. A. *Org. Lett.* **2014**, 16, 4810.
- [9] Classen, T.; Korpak, M.; Schoelzel, M.; Pietruszka, J. *ACS Catal.* **2014**, 4, 1321.
- [10] Feringa, B. L.; de Lange, B.; de Jong, J. C. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2471.
- [11] Huang, H.; Chen, Q. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, 10, 1295.
- [12] De Jong, J. C.; Van Bolhuis, F.; Feringa, B. L. *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 1247.
- [13] Curtius, F.; Scharf, H. *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, 7, 2957.
- [14] Restullet, A.; Alibs, R.; de March, P.; Figueredo, M.; Font, J. *Org. Lett.* **2007**, 9, 2826.
- [15] Möller, T.; Wonneberger, P.; Kretzschmar, N.; Hey-Hawkins, E. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 5826.
- [16] Hang, H.; Qi, C.; Tian, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, 25, 239 (in Chinese).
(黄海波, 齐传民, 田作林, 有机化学, **2005**, 25, 239.)

- [17] Song, X.; Li, J.; Wang, Z.; Mo, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, *30*, 648 (in Chinese).
(宋秀美, 李建晓, 汪朝阳, 莫阳青, 有机化学, **2010**, *30*, 648.)
- [18] He, L.; Liu, Y.; Zhang, W.; Li, M.; Chen, Q. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8505.
- [19] Sreedharan, D. T.; Clive, D. L. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 3128.
- [20] Wei, M. X.; Gao, X. H.; Zhang, H.; Li, X. Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 439 (in Chinese).
(魏梦雪, 高晓慧, 张和, 李学强, 有机化学, **2015**, *35*, 439.)
- [21] Lebel, H.; Marcoux, J. F.; Molinaro, C. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 977.
- [22] Chen, D. Y. K.; Pouwer, R. H.; Richard, J. A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4631.
- [23] Villar, I. S.; Gradillas, A.; Domínguez, G.; Pérez-Castells, J. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3095.
- [24] Luo, J.; Wu, B.; Chen, M. W.; Jiang, G. F.; Zhou, Y. G. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2578.
- [25] Wang, J. P.; Chen, Q. H. *Chin. J. Org. Chem.* **2001**, *21*, 728 (in Chinese).
(王建平, 陈庆华, 有机化学, **2001**, *21*, 728.)
- [26] Fu, Y.; Fan, X.; Wang, J.; Kang, H.; Chen, Q. *Chin. Sci. Bull.* **2003**, *48*, 323.
- [27] Guo, J. B.; Zhang, X. Y.; Chen, Q. H. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 2008 (in Chinese).
(郭金波, 张渐芸, 陈庆华, 化学学报, **2006**, *64*, 2008.)
- [28] Yu, Z. L.; Hu, S. Q.; Li, S. L.; Fu, Y. Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, *28*, 1119 (in Chinese).
(郁兆莲, 胡少强, 李森兰, 傅玉琴, 有机化学, **2008**, *28*, 1119.)
- [29] Maestro, M. C.; Barquilla, M. C.; Martin, M. R. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 3593.
- [30] Oikawa, M.; Sugeno, Y.; Ishikawa, Y.; Takeda, H. *Synlett* **2013**, *24*, 886.

(Zhao, C.)