水溶液中钯催化的 Heck/氰基化串联反应合成 3-氰甲基吲哚酮

郝二军 蒋小涵 付丹丹 王东超*
谢明胜 渠桂荣 郭海明(河南师范大学化学化工学院 精细化学品绿色制造河南省协同创新中心
绿色化学介质与反应省部共建教育部重点实验室 新乡 453007)

摘要 3-氰甲基吲哚酮是一类重要的药物合成中间体, 利用其氰基官能团的转化可以合成 Horsfiline、Esermethole 和 Physostigmine 等天然产物. 发展了一种水溶液中的 Heck/氰基化串联反应, 可以绿色、简便地合成 3-氰甲基吲哚酮类化合物, 该方法与文献方法相比, 不仅能够以绿色介质水代替有机溶剂, 而且不需要添加碱作为缚酸剂, 为 3-氰甲基吲哚酮类化合物提供了一种绿色高效的合成新途径.

关键词 氰基化串联反应; Heck 反应; 3-氰甲基吲哚酮

Synthesis of 3-Cyanomethyl Oxoindoles via Palladium-Catalyzed Domino Heck/Cyanation Reaction in Water

Hao, Erjun Jiang, Xiaohan Fu, Dandan Wang, Dongchao*
Xie, Mingsheng Qu, Guirong Guo, Haiming

(Collaborative Innovation Center of Henan Province for Green Manufacturing of Fine Chemicals, Key Laboratory of Green Chemical Media and Reactions of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007)

Abstract 3-Cyanomethyl oxoindoles are a kind of important drug intermediates, which can be used to synthesize horsfiline, esermethole and physostigmine and other natural products via the conversion of cyano functional groups. A domino Heck/cyanation reaction in aqueous was developed to afford 3-cyanomethyl oxoindole compounds. This method, using green medium water instead of organic solvents, without any basic additives, provided a green and efficient new procedure for the synthesis of 3-cyanomethyl oxoindoles.

Keywords cyanation cascade reaction; Heck reaction; 3-cyanomethyl oxoindoles

卤代芳烃与烯烃生成烯基芳烃的 Heck 反应是生成碳碳键的有效方法之一^[1], 在药物、天然产物、染料、香料以及高分子功能材料等的制备方面有着广泛的应用. 近年来, 基于 Heck 反应的串联反应的研究一直是有机合成研究的焦点, 多种类型的 Heck 串联反应相继被报道^[2~7], 如 Heck/Suzuki^[2]、Heck/C—H 活化^[3]、Heck/碳卤化^[4]、Heck/Michael 加成^[5]、还原的 Heck 反应^[6]、Heck/Sonogashira 反应^[7]等均有文献报道. 最近我们还发展了一种三组分的 Heck/Negishi 串联反应^[8]用于合成 6 位功能化的嘌呤类化合物. 但是上述 Heck 串联反应多

是在有机溶剂中进行, 在水溶液中的 Heck 串联反应报道较少.

吲哚酮类化合物大多具有重要的药物活性, 且吲哚酮类骨架在药物和天然产物中^[9,10]分布广泛. 3-氰甲基吲哚酮^[11]是一类重要的吲哚类化合物的药物合成中间体, 利用其氰基官能团的转化可以合成 Horsfiline、Physostigmine^[9] 和 Esermethole^[10] 等天然产物. 上述 Heck 串联反应是合成吲哚酮类化合物的有效方法之一, Zhu 等^[10]曾以 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, Na₂CO₃ 为碱在 120 °C 下通过 Heck/氰基化反应合成了一系列 3-

* E-mail: wangdc@htu.cn

Received May 22, 2016; revised June 28, 2016; published online July 15, 2016.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21472037), the Postdoctoral Science Foundation of Henan Province (No. 2015071), and the Innovative Research Team in Science and Technology in University of Henan Province (No. 15IRTSTHN003).

国家自然科学基金(No. 21472037)、河南省博士后科学基金(No. 2015071)和河南省高校科技创新研究团队(No. 15IRTSTHN003)资助项目.

氰甲基吡啶酮类化合物。

近年来,绿色化学提出,使更多的化学合成向着环境友好的方向发展。其中人们利用水等绿色溶剂替代传统有机溶剂的研究取得了很大进展,很多水相中的有机反应和合成工艺被相继报道^[12,13]。最近我们^[7a]发展了一类水相中的 Heck/Sonogashira 反应,用于合成 3-(4-氨基-2-丁炔基)吡啶酮类化合物。在此基础上,我们用水溶液中的 Heck/氰基化串联反应合成了 3-氰甲基吡啶酮类化合物。该方法与文献方法相比不仅能够以绿色溶剂水代替有机溶剂,而且不需要添加碱作为缚酸剂,为合成 3-氰甲基吡啶酮提供了一个绿色高效的途径(Scheme 1)。

图式 1 通过 3-氰甲基吡啶酮合成的天然产物

Scheme 1 Natural products prepared by 3-cyanomethyl-2-oxindoles

1 结果与讨论

我们以 *N*-甲基-*N*-(2-碘苯基)甲基丙烯酸酰胺和 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 的串联反应作为模板反应进行条件的优化,结果列于表 1。测试了不同钯催化剂对反应的影响,发现 $Pd(PPh_3)_4$ 的催化效果最好(表 1, Entries 1~5)。然后,固定 $Pd(PPh_3)_4$ 的用量为 10 mol%,考查了温度对反应的影响。结果表明温度越低越不利于反应的进行,当温度低于 60 °C 时反应不再发生;升高温度到 100 °C 时收率最高达到 92%(表 1, Entry 7),而当温度继续升高至 120 °C 时收率反倒有所下降(表 1, Entries 6~8),因此选定 100 °C 为最佳反应温度。之后在最佳温度下对催化剂的用量进行了考查,结果表明,在相同的反应时间下,降低催化剂的量,反应不完全,收率降低,当催化剂用量为 3 mol% 时仅得到 42% 的收率(表 1, Entries 9,

10)。另外我们固定 $Pd(PPh_3)_4$ 的用量为 10 mol%,降低 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 的用量,反应的收率降低(表 1, Entries 11, 12)。因此将反应的最佳条件选择为 $Pd(PPh_3)_4$ 的用量为 10 mol%, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 的用量为 0.05 mmol,反应温度为 100 °C。

表 1 Heck/氰基化串联反应的条件优化^a

Table 1 Optimization of the Domino Heck/cyanation reaction conditions

Entry	Cat. (x mol%)	T/°C	3/equiv.	Yield ^b /%
1	$Pd(PPh_3)_4$ (10)	80	0.5	80
2	$PdCl_2(PPh_3)_2$ (10)	80	0.5	40
3	$PdCl_2dppf$ (10)	80	0.5	31
4	$PdCl_2$ (10)	80	0.5	0
5	$Pd(OAc)_2$ (10)	80	0.5	0
6	$Pd(PPh_3)_4$ (10)	120	0.5	81
7	$Pd(PPh_3)_4$ (10)	100	0.5	92
8	$Pd(PPh_3)_4$ (10)	60	0.5	0
9	$Pd(PPh_3)_4$ (5)	100	0.5	75
10	$Pd(PPh_3)_4$ (3)	100	0.5	42
11	$Pd(PPh_3)_4$ (10)	100	0.4	77
12	$Pd(PPh_3)_4$ (10)	100	0.3	77

^a Reaction conditions: **2a** (0.1 mmol) and potassium ferrocyanide **3** with Pd-cat. in H_2O (1.0 mL) for 24 h. ^b Isolated yields.

随后对该反应底物的普适性进行了研究。首先考查了苯胺邻位不同卤原子对反应收率的影响。结果表明,*N*-邻氯苯基丙烯酸酰胺在该条件下几乎不反应(表 2, Entry 2),*N*-邻溴苯基丙烯酸酰胺可获得中等的收率(63%)(表 2, Entry 3),*N*-邻碘苯基丙烯酸酰胺的收率最高可达 92%(表 2, Entry 1)。其次,考察了苯环上不同取代基对反应收率的影响,发现当苯环的 4 位、5 位连有邻对位取代基或没有取代基时可获得较高的收率(表 2, Entries 1, 4~7, 10, 11),而当苯环上有强吸电子基团时,反应的收率有所下降(表 2, Entries 8, 9)。最后发现用 *N*-苄基丙烯酸酰胺、2-苯基和 2-苄基丙烯酸酰胺作为底物时,反应的收率明显降低(表 2, Entries 12~14)。

对该反应进行了放大 10 倍量的测试。结果表明,当使用 1 mmol 的丙烯酸酰胺底物 **2a**, 10 mol% 的 $Pd(PPh_3)_4$ 作为催化剂,溶剂用量为 2 mL,在 100 °C 下与 0.5 mmol 的 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 进行串联反应,以 95% 的

表 2 Heck/氰基化反应的底物扩展^a

Table 2 Scope of the palladium-catalyzed Heck/cyanation reaction

Entry	Substrate 2	Product	1	Yield ^b /%
1			1a	92
2			1a	Trace
3			1a	61
4			1b	70
5			1c	84
6			1d	87
7			1e	71
8			1f	67
9			1g	67
10			1h	96
11			1i	90

续表

Entry	Substrate 2	Product 1	Yield ^b /%
12			38
13			46

^a Reaction conditions: **2** (0.1 mmol) and potassium ferrocyanide **3** (0.5 equiv.) with Pd(PPh₃)₄ (10 mol%), H₂O (1.0 mL) at 100 °C for 24 h. ^b Isolated yields.

分离收率得到 0.19 g 的目标产物 **1a** (Eq. 1).

2 结论

总之, 发展了一种水溶液中的 Heck/氰基化串联反应, 可以绿色、简便地合成 3-氰甲基吲哚酮类化合物, 从而为 Horsfiline 等天然产物中间体的合成提供了更为环保高效的途径. 与传统的 Heck/氰基化串联反应相比, 该反应以绿色反应介质水为溶剂, 不需要添加任何缚酸剂, 无需氮气保护, 过程更加绿色, 操作更为简便.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

¹H NMR (400 MHz)和 ¹³C NMR (100 MHz)采用 Bruker AV400 和 Bruker AV600 核磁共振仪测定, 所用溶剂为 CDCl₃, TMS 为内标; HRMS (ESI)采用英国 VG 公司 ZAB-ZSE 型双聚焦高分辨质谱仪测定; 熔点用 X-5 显微熔点仪测定. 实验所用试剂均为市售分析化试剂. 化合物 **2** 根据文献[14]合成.

3.2 实验方法

在反应试管中依次加入 *N*-甲基-*N*-(2-碘苯基)甲基丙烯酸酰胺(**2**) (0.1 mmol)、四(三苯基膦)钯(10 mol%)、亚铁氰化钾(0.5 mmol)和水(1 mL), 用螺纹橡胶塞封口后在 100 °C 下搅拌 24 h. TLC 监测反应完全, 用乙酸乙酯萃取(5 mL×3), 合并有机相后用无水硫酸钠干燥, 过滤, 旋干溶剂得粗产物. 通过硅胶柱层析[V(石油醚): V(乙酸乙酯)=10:1]得到 2-(1,3-二甲基-2-氧化吲哚-3-基)乙腈(**1a**), 无色油状物, 产率 92%. ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ: 7.48 (d, *J*=6.9 Hz, 1H), 7.35 (td, *J*=7.8, 1.1 Hz, 1H), 7.12~7.15 (m, 1H), 6.90 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 3.24 (s, 3H), 2.85 (d, *J*=16.7 Hz, 1H), 2.56 (d, *J*=16.6

Hz, 1H), 1.52 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz) δ: 177.6, 142.8, 131.1, 129.3, 123.4, 123.3, 116.7, 108.8, 44.9, 26.6, 26.4, 22.3.

化合物 **1a**~**1j** 按化合物 **1a** 的方法合成.

2-(5-甲氧基-1,3-二甲基-2-氧化吲哚-3-基)乙腈(**1b**): 无色油状物, 产率 70%. ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ: 7.07 (d, *J*=2.5 Hz, 1H), 6.85 (dd, *J*=8.5, 2.5 Hz, 1H), 6.79 (d, *J*=8.5 Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.20 (s, 3H), 2.82 (d, *J*=16.7 Hz, 1H), 2.56 (d, *J*=16.7 Hz, 1H), 1.49 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 151 MHz) δ: 177.2, 156.5, 136.1, 132.3, 116.7, 113.5, 110.6, 109.2, 55.9, 45.3, 26.6, 26.3, 22.3.

2-(1,3,5-三甲基-2-氧化吲哚-3-基)乙腈(**1c**): 无色油状物, 产率 84%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.29 (s, 1H), 7.14 (d, *J*=7.6 Hz, 1H), 6.79 (d, *J*=7.6 Hz, 1H), 3.22 (s, 3H), 2.84 (d, *J*=16.4 Hz, 1H), 2.55 (d, *J*=16.8 Hz, 1H), 2.36 (s, 3H), 1.51 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 177.6, 140.4, 133.1, 131.2, 129.5, 124.0, 116.8, 108.5, 45.0, 26.7, 26.4, 22.3, 21.3; HRMS calcd for C₁₃H₁₄N₂NaO [M+Na]⁺ 237.0998, found 237.1004.

2-(5-氯-1,3-二甲基-2-氧化吲哚-3-基)乙腈(**1d**): 黄色固体, 产率 87%. m.p. 121~123 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.43 (d, *J*=1.6 Hz, 1H), 7.33 (dd, *J*=8.4, 2.0 Hz, 1H), 6.83 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 3.23 (s, 3H), 2.84 (d, *J*=16.4 Hz, 1H), 2.60 (d, *J*=16.4 Hz, 1H), 1.51 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 177.1, 141.4, 132.6, 129.3, 128.8, 123.8, 116.3, 109.8, 45.2, 26.8, 26.2, 22.3; HRMS calcd for C₁₂H₁₁ClN₂NaO [M+Na]⁺ 257.0452, found 257.0462.

2-(5-氟-1,3-二甲基-2-氧化吲哚-3-基)乙腈(**1e**): 黄色固体, 产率 71%. m.p. 89~90 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.23 (dd, *J*=7.8, 2.2 Hz, 1H), 7.06 (td, *J*=8.8, 2.4 Hz, 1H), 6.83 (dd, *J*=8.4, 4.0 Hz, 1H), 3.24 (s, 3H), 2.85 (d, *J*=16.4 Hz, 1H), 2.58 (d, *J*=16.8 Hz, 1H), 1.52 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 177.2, 146.7, 134.7, 132.0, 126.6, 118.7, 115.9, 109.4, 106.7, 44.9, 26.9, 26.2, 22.3; HRMS calcd for C₁₂H₁₁FN₂NaO [M+Na]⁺

241.0748, found 241.0751.

3-氰甲基-1,3-二甲基-2-氧化吡啶-5-甲腈(**1f**): 黄色固体, 产率 68%. m.p. 160~161 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.68~7.71 (m, 2H), 6.99 (dd, $J=7.8, 1.0$ Hz, 1H), 3.28 (s, 3H), 2.87 (d, $J=16.8$ Hz, 1H), 2.64 (d, $J=16.8$ Hz, 1H), 1.54 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 177.2, 146.7, 134.7, 132.0, 126.6, 118.7, 115.9, 109.4, 106.7, 44.9, 26.9, 26.2, 22.3; HRMS calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{NaO}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 248.0794, found 248.0797.

2-(1,3-二甲基-5-硝基-2-氧化吡啶-3-基)乙腈(**1g**): 黄色固体, 产率 67%. m.p. 94~96 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.34 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 8.30 (s, 1H), 7.02 (d, $J=8.6$ Hz, 1H), 3.33 (s, 3H), 2.89 (d, $J=16.7$ Hz, 1H), 2.74 (d, $J=16.7$ Hz, 1H), 1.57 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 151 MHz) δ : 177.5, 148.5, 143.9, 131.6, 126.5, 119.1, 115.6, 108.5, 45.3, 27.0, 26.1, 22.3.

2-(1,3,6-三甲基-2-氧化吡啶-3-基)乙腈(**1h**): 无色油状物, 产率 96%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.35 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 6.94 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 6.73 (s, 1H), 3.22 (s, 3H), 2.83 (d, $J=16.4$ Hz, 1H), 2.54 (d, $J=16.8$ Hz, 1H), 2.40 (s, 3H), 1.50 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 177.9, 142.8, 139.6, 128.2, 123.8, 122.9, 116.8, 109.7, 44.8, 26.6, 26.5, 22.3, 21.9; HRMS calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{NaO}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 237.0998, found 237.1004.

2-(6-甲氧基-1,3-二甲基-2-氧化吡啶-3-基)乙腈(**1i**): 无色油状物, 产率 91%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 7.36 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 6.61 (dd, $J=8.2, 2.3$ Hz, 1H), 6.47 (d, $J=2.3$ Hz, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.21 (s, 3H), 2.81 (d, $J=16.6$ Hz, 1H), 2.53 (d, $J=16.6$ Hz, 1H), 1.49 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 151 MHz) δ : 178.2, 161.0, 144.1, 123.9, 123.0, 116.9, 106.9, 96.9, 55.7, 44.6, 26.7, 26.6, 22.5.

2-(1-甲基-3-苄基-2-氧化吡啶-3-基)乙腈(**1j**): 黄色固体, 产率 38%. m.p. 117~119 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.48 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.27 (td, $J=7.8, 0.8$ Hz, 1H), 7.03~7.15 (m, 4H), 6.82~6.84 (m, 2H), 6.64 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 3.26 (d, $J=12.8$ Hz, 1H), 3.20 (d, $J=13.2$ Hz, 1H), 2.96~3.00 (m, 4H), 2.74 (d, $J=16.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 176.3, 134.3, 129.9, 129.4, 127.9, 127.2, 124.0, 123.0, 108.5, 50.6, 42.5, 26.3, 25.2; HRMS calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{NaO}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 299.1155, found 299.1161.

2-(1-苄基-3-甲基-2-氧化吡啶-3-基)乙腈(**1k**): 无色油状物, 产率 46%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 7.46 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.20~7.32 (m, 6H), 7.10 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 6.78 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 4.93 (d, $J=3.0$ Hz, 2H),

2.89 (d, $J=16.2$ Hz, 1H), 2.64 (d, $J=16.8$ Hz, 1H), 1.57 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 151 MHz) δ : 177.7, 141.8, 135.4, 131.0, 129.2, 128.9, 127.9, 127.2, 123.3, 123.2, 116.7, 109.8, 45.0, 43.9, 26.3, 22.6.

辅助材料(Supporting Information) 产物的核磁共振谱图。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- (a) Grigg, R.; Sridharan, V. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 65.
(b) Lapierre, A. J. B.; Geib, S. J.; Curran, D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 494.
(c) Tian, J.; Moeller, K. D. *Org. Lett.* **2005**, 7, 5381.
(d) Pei, W.; Shen, C.; Mo, J.; Xu, X.-L. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, 27, 653 (in Chinese).
(裴文, 沈忱, 莫峻, 许孝良, 有机化学, **2007**, 27, 653.)
- (a) Seashore-Ludlow, B.; Somfai, P. *Org. Lett.* **2012**, 14, 3858.
(b) Burns, B.; Grigg, R.; Sridharan, V.; Stevenson, P.; Sukirthalingam, S.; Worakun, T. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1135.
(c) Grigg, R.; Sansano, J. M.; Santhakumar, V.; Sridharan, V.; Thangavelanthum, R.; Thornton-Pett, M.; Wilson, D. *Tetrahedron* **1997**, 53, 11803.
(d) Lee, C.-W.; Oh, K. S.; Kim, K. S.; Ahn, K. H. *Org. Lett.* **2000**, 2, 1213.
(e) Oh, C. H.; Sung, H. R.; Park, S. J.; Ahn, K. H. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 7155.
- (a) Piou, T.; Neuville, L.; Zhu, J. *Org. Lett.* **2012**, 14, 3760.
(b) René, O.; Lapointe, D.; Fagnou, K. *Org. Lett.* **2009**, 11, 4560.
(c) Pinto, A.; Neuville, L.; Retailleau, P.; Zhu, J. *Org. Lett.* **2006**, 8, 4927.
- (a) Petrone, D. A.; Malik, H. A.; Clemenceau, A.; Lautens, M. *Org. Lett.* **2012**, 14, 4806.
- (a) Priebbenow, D. L.; Stewart, S. G.; Pfeffer, F. M. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 1468.
(b) Wu, P.; Liu, H.; Tong, X. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 4673.
(c) Zang, Q.; Javed, S.; Porubsky, P.; Ullah, F.; Neuenswander, B.; Lushington, G. H.; Basha, F. Z.; Organ, M. G.; Hanson, P. R. *ACS Comb. Sci.* **2012**, 14, 211.
(d) Priebbenow, D. L.; Henderson, L. C.; Pfeffer, F. M.; Stewart, S. G. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 1787.
- (a) Tobrman, T.; Dvořák, D. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 273.
(b) Burns, B.; Grigg, R.; Santhakumar, V.; Sridharan, V.; Stevenson, P.; Worakun, T. *Tetrahedron* **1992**, 48, 7297.
(c) Grigg, R.; Loganathan, V.; Sridharan, V.; Stevenson, P.; Sukirthalingam, S.; Worakun, T. *Tetrahedron* **1996**, 52, 11479.
(d) Peng, R.; Van Nieuwenhze, M. S. *Org. Lett.* **2012**, 14, 1962.
(e) Yang, X.; Ma, S.; Du, Y.; Tao, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 2325 (in Chinese).
(杨晓梅, 马莎, 杜艳妮, 陶云海, 有机化学, **2013**, 33, 2325.)
(f) Shen, C.; Liu, R.-R.; Fan, R.-J.; Li, Y.-L.; Xu, T.-F.; Gao, J.-R.; Jia, Y.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4936.
- (a) Wang, D.-C.; Wang, H.-X.; Hao, E.-J.; Jiang, X.-H.; Xie, M.-S.; Qu, G.-R.; Guo, H.-M. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, 494.
(b) Bararjanian, M.; Balalaie, S.; Rominger, F.; Movassagh, B.; Bijanzadeh, H. R. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 2806.
(c) Zhou, M.-B.; Huang, X.-C.; Liu, Y.-Y.; Song, R.-J.; Li, J.-H. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 1843.

- [8] Wang, D.-C.; Niu, H.-Y.; Xie, M.-S.; Qu, G.-R.; Wang, H.-X.; Guo, H.-M. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 262.
- [9] Jaegli, S.; Vors, J.-P.; Neuville, L.; Zhu, J. *Synlett* **2009**, 2997.
- [10] Pinto, A.; Jia, Y.; Neuville, L.; Zhu, J. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 961.
- [11] Jaegli, S.; Vors, J.-P.; Neuville, L.; Zhu, J. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 8911.
- [12] (a) Xia, R.; Xie, M.-S.; Niu, H.-Y.; Qu, G.-R.; Guo, H.-M. *Green Chem.* **2014**, *16*, 1077.
(b) Qu, G.-R.; Wu, J.; Wu, Y.-Y.; Zhang, F.; Guo, H.-M. *Green Chem.* **2009**, *11*, 760.
(c) Qu, G.-R.; Zhao, L.; Wang, D.-C.; Wu, J.; Guo, H.-M. *Green Chem.* **2008**, *10*, 287.
- [13] (a) Jing, C.; Shi, T.; Xing, D.; Guo, X.; Hu, W.-H. *Green Chem.* **2013**, *15*, 620.
(b) Ma, J.; Han, B.; Song, J.; Hu, J.; Lu, W.; Yang, D.; Zhang, Z.; Jiang, T.; Hou, M. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1485.
(c) Shen, S.-C.; Sun, X.-W.; Lin, G.-Q. *Green Chem.* **2013**, *15*, 896.
(d) Zhang, Y.; Wei, B.-W.; Lin, H.; Zhang, L.; Liu, J.-X.; Luo, H.-Q.; Fan, X.-L. *Green Chem.* **2015**, *17*, 3266.
(e) Wang, Y.; Zhou, C.; Wang, R. *Green Chem.* **2015**, *17*, 3910.
- [14] (a) Liu, X.; Ma, X.; Huang, Y.; Gu, Z. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4814.
(b) Grehn, L.; Gunnarsson, K.; Ragnarsson, U. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, *19*, 1317.

(Qin, X.)