锡粉促进下 α -酰肼基- γ -戊烯酸乙酯的合成

常 青 康 娟 张为钢 王娟娟 黄丹凤*
 王克虎 苏瀛鹏 胡雨来*
 (西北师范大学化学化工学院 兰州 730070)

摘要 探索了锡粉促进下, 乙醛酸乙酯、酰肼和烯丙基溴的“一锅法”反应. 各种酰肼都能参与反应并以高产率生成 α -酰肼基- γ -戊烯酸乙酯. 当异戊烯基溴和巴豆基溴代替烯丙基溴反应时, 得到的都是 γ -加成产物. 该反应提供了一种合成 α -酰肼基- γ -戊烯酸酯化合物的新方法.

关键词 锡粉; 乙醛酸乙酯; 酰肼; 一锅法反应; α -酰肼基- γ -戊烯酸酯

Tin-Mediated Preparation of Allylic α -Acylhydrazino Esters

Chang, Qing Kang, Juan Zhang, Weigang Wang, Juanjuan Huang, Danfeng*
 Wang, Kehu Su, Yingpeng Hu, Yulai*

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

Abstract An one-pot reaction of glyoxylate ethyl ester, acylhydrazines and allyl bromide promoted by tin powder has been developed. The reaction has been investigated using different acylhydrazines leading to allylic α -acylhydrazino esters in very high yield. When allyl bromide was replaced with prenyl bromide or crotyl bromide to perform the reaction, the γ -addition products were obtained. The reaction provides a new approach for the synthesis of allylic α -acylhydrazino esters.

Keywords tin powder; glyoxylate ethyl ester; acylhydrazines; one pot reaction; allylic α -acylhydrazino esters

不饱和氨基酸是一类天然存在的具有许多生物活性的物质^[1]. 其中, γ,δ -不饱和氨基酸特别受到人们的广泛关注. 因为这类化合物是非常重要的蛋白氨基酸, 常常作为合成复杂氨基酸和肽的前体^[2], 并且已从天然植物和微生物体内分离得到^[3]. 由于其分子中的碳碳双键很容易通过化学过程转变为其他官能团, 因此 γ,δ -不饱和氨基酸也是有机合成中非常重要的合成砌块, 在模拟肽药物发现等方面具有重要应用^[4-6]. 目前, 不饱和氨基酸的合成, 特别是具有光学活性的不饱和氨基酸的合成方法已有很多. 常见的方法主要有: 以氨基酸的阳离子^[7]、阴离子^[8]或自由基^[9]的等价物为原料的合成, 通过重排反应^[10]、复分解反应^[11]和 Witting 反应^[5,12]等进行合成. 在这些众多的合成方法中, 乙醛酸酯的亚胺或其类似物和烯丙基金属试剂的亲核加成是获得不饱和氨基酸及其衍生物的一种最直接方法^[2a,13].

另外, 有机锡试剂由于具有热稳定性高、对氧气和水稳定、官能团耐受强及选择性高等特点, 在有机合成中得到了广泛应用^[14]. 但是, 有机锡试剂也有诸多的缺点, 如有机锡试剂繁琐的制备过程、剧毒和反应中原子利用率低等, 这些缺点又阻碍了有机锡试剂的进一步应用. 1983 年 Nokima^[15]报道了一种锡粉促进下醛酮的烯丙基化反应, 此方法既利用了有机锡试剂的优点, 又避免了其缺点, 随后锡粉促进下的有机反应得到了不断研究^[16]. 最近我们小组^[17]探索了一系列锡粉促进下, 醛、酮和酰肼的烯丙基化及环化等反应, 并取得了较好结果. 本文报道锡粉促进下, 乙醛酸酯、酰肼和烯丙基溴“一锅法”制备 α -酰肼基- γ -戊烯酸酯的方法, 为合成 γ,δ -不饱和氨基酸衍生物提供了一种新方法, 进一步扩大了锡粉在有机合成中的应用.

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

Received June 6, 2016; revised July 24, 2016; published online August 22, 2016.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21062016, 21462037).

国家自然科学基金(Nos. 21062016, 21462037)资助项目.

1 结果与讨论

1.1 反应条件探索

首先, 我们尝试了锡粉促进下, 乙醛酸乙酯 **1**、苯甲酰肼 **2a** 和烯丙基溴 **3a** 的“一锅法”反应(Eq. 1). 结果发现在四氢呋喃中回流反应 8 h, 得到了预期产物 **4a**, 产率为 87%(表 1, Entry 1). 然后我们又对该反应的溶剂、温度和反应物料比进行了探索, 结果见表 1.

表 1 中的 Entries 2~12 数据表明, 在回流条件下, **1**, **2a**, **3a** 和锡粉的物质的量比是 1 : 1.5 : 1.5 : 2 时, 产物 **4a** 的产率随各种溶剂的不同而发生变化. 例如, 当溶剂为 1,4-二氧六环和乙腈时, 反应不能发生; 除了乙醚外, 在其他反应溶剂中, 产物 **4a** 的产率都能达到 70%以上; 当溶剂为二氯甲烷时, **4a** 的产率最高, 可达 93%. 在其他多氯代烷烃溶剂如氯仿, 四氯化碳, 1,2-二氯乙烷和 1,1,2-三氯乙烷中, **4a** 的产率随着溶剂沸点的增高而增加, 但都比在二氯甲烷中低, 因此二氯甲烷可作为最佳溶剂. 接着我们考察了温度对反应的影响(Entry 13). 研究表明, 反应温度降低, 反应时间增加, **4a** 的产率大大降低. 最后我们考察了当溶剂为二氯甲烷时, 回流条件下, **1**, **2a**, **3a** 和锡粉的物质的量比变化对 **4a** 的产率影响

(Entries 14~17). 结果发现, 继续改变反应的物料比时, **4a** 的产率没有太大的改变.

综上所述, 我们确定生成化合物 **4a** 的最优反应条件为: 乙醛酸乙酯 **1**、苯甲酰肼 **2a** 和烯丙基溴 **3a** 及锡粉的物质的量比为 1 : 1.5 : 1.5 : 2, 溶剂为二氯甲烷, 反应温度为回流.

1.2 反应底物拓展

在上述最佳反应条件下, 我们用不同的酰肼探索了该反应的适用范围(Eq. 2), 反应结果见表 2. 结果表明, 无论是芳香酰肼还是杂环酰肼, 在最佳反应条件下都能与乙醛酸乙酯反应并以高产率得到相应的 α -酰肼基- γ -戊烯酯化合物. 对于芳香酰肼, 不管苯环上的取代基是吸电子基团还是供电子基团, 反应产物的产率都在 86%以上(Entries 1~10). 此外, 芳香酰肼分子中的取代基在苯环上的位置对反应影响不是很大. 例如 4-甲基苯甲酰肼作为底物反应时, **4d** 产率可达 93%, 而 2-甲基苯甲酰肼和 3-甲基苯甲酰肼作为底物反应时, **4b** 和 **4c** 的反应产率分别为 86%和 90% (Entries 2~4). 对于链状脂肪酰肼, 令人惊奇的是长的碳链竟然比短的碳链有利于反应, 但是反应活性不如芳香酰肼. 例如乙酰肼、丙酰

表 1 影响化合物 **4a** 产率的因素^a

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

Entry	Molar ratio of 1a/2a/3a/Sn	Solvent	Temp./°C	Time/h	Isolated yield/%
1	1/1.5/1.5/2	THF	Reflux	8	87
2	1/1.5/1.5/2	1,4-Dioxane	Reflux	8	None
3	1/1.5/1.5/2	Et ₂ O	Reflux	8	68
4	1/1.5/1.5/2	EtOH	Reflux	8	74
5	1/1.5/1.5/2	MeOH	Reflux	8	72
6	1/1.5/1.5/2	MeCN	Reflux	8	None
7	1/1.5/1.5/2	Ethyl acetate	Reflux	8	85
8	1/1.5/1.5/2	DCM	Reflux	8	93
9	1/1.5/1.5/2	CHCl ₃	Reflux	8	82
10	1/1.5/1.5/2	CCl ₄	Reflux	8	86
11	1/1.5/1.5/2	CH ₂ ClCH ₂ Cl	Reflux	8	91
12	1/1.5/1.5/2	CH ₂ ClCHCl ₂	Reflux	8	90
13	1/1.5/1.5/2	DCM	r.t.	16	51
14	1.5/1/1.5/2	DCM	Reflux	8	91
15	1/1/1.5/2	DCM	Reflux	8	85
16	1/2/1.5/2	DCM	Reflux	8	93
17	1/1.5/2/2	DCM	Reflux	8	92

^a Reaction conditions: glyoxalate ethyl ester (1.0~1.5 mmol), solvent (4.0 mL).

表2 锡粉促进下乙酸乙酯、酰肼和烯丙基溴的一锅法反应^a

Table 2 One-pot reaction of glyoxylate ethyl ester, different hydrazides and allylic bromide promoted by tin powder

Entry	R ¹	Time/h	Product	Isolated yield/%
1	C ₆ H ₅	8	4a	93
2	<i>o</i> -Me-C ₆ H ₄	12	4b	86
3	<i>m</i> -Me-C ₆ H ₄	9	4c	90
4	<i>p</i> -Me-C ₆ H ₄	8	4d	93
5	<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄	12	4e	90
6	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	10	4f	91
7	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	8	4g	88
8	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄	8	4h	86
9	CF ₃ -C ₆ H ₄	8	4i	94
10	2-Furyl	9	4j	83
11	Me	10		n.d.
12	CH ₃ CH ₂	14		n.d.
13	(CH ₃) ₂ CH	14		n.d.
14	C ₁₇ H ₃₅	9	4k	58

^a Reaction conditions: glyoxylate ethyl ester (1.0 mmol), acylhydrazine (1.5 mmol), allylic bromide (1.5 mmol), tin (2.0 mmol), DCM (4.0 mL).

肼和异丁酰肼作为底物时没有得到预期的产物, 而硬脂酰肼反应时, 产物 **4k** 的产率只有 58% (Entries 11~14).

我们将异戊烯基溴和巴豆基溴代替烯丙基溴进一步探索该反应的适用范围(Eq. 3). 由表 3 可知, 反应得到了一系列 β -二取代的 α -酰肼基- γ -戊烯酸酯. 这与异戊烯基溴和大多数羰基化合物或亚胺的加成结果一致^[18]. 对于芳香酰肼, 不管苯环上的取代基是吸电子的还是供电子的, 产物 **5** 的产率大都在 80%以上(Entries 1~8). 但是, 取代基在苯环上的位置对反应的影响比烯丙基溴作溴化试剂时明显. 例如 4-甲基苯甲酰肼反应时, **5d** 产率可达 93%; 3-甲基苯甲酰肼反应时, **5c** 的反应产率为 84%. 然而当 2-甲基苯甲酰肼反应时, **5b** 的产率只有 57%. 表明此反应受空间位阻的影响较大(Entries 2~4). 另外, 当使用脂肪族酰肼时, 反应不发生(Entries 9~10). 巴豆基溴、乙醛酸酯和苯甲酰肼在锡粉促进下的反应也是 γ -加成产物, 但是表现出一定的立体选择性, *syn*-产物和 *anti*-产物的比例为 60 : 40 (Entry 11).

最后, 我们又用 2-溴甲基丙烯酸酯(**3d**)作为烯丙基试剂, 尝试了锡粉促进下, 乙醛酸乙酯、苯甲酰肼和它的“一锅法”反应(Eq. 4), 试图先得到烯丙基化产物 **6**, 然后通过分子内缩合得到环化产物 **7**. 遗憾的是该反应没有发生, 只得到了乙醛酸乙酯和苯甲酰肼反应生成的酰腙.

2 结论

综上所述, 本文报道了锡粉促进下, 以二氯甲烷为溶剂, 在回流条件下, 由乙醛酸乙酯、酰肼和烯丙基溴“一锅法”合成 α -酰肼基- γ -戊烯酸乙酯的反应. 该方法通过锡粉与烯丙基溴原位形成有机锡试剂后直接参与反应, 从而避免了使用有毒的有机锡试剂, 具有原子利用率高、环境友好, 操作简单, 产率高等优点. 该法为合成 α -酰肼基- γ -戊烯酸酯化合物提供了一种新方法, 拓展了锡粉在有机合成中的应用.

表 3 锡粉促进下乙酸酯、酰肼和异戊烯基溴、巴豆基溴的一锅法反应^a

Table 3 One-pot reaction of glyoxylate ethyl ester, hydrazides and prenyl and crotyl bromide promoted by tin powder

Entry	R ¹	3	Time/h	Product	Isolated yield/%
1	C ₆ H ₅	3b	8	5a	92
2	<i>o</i> -Me-C ₆ H ₄	3b	10	5b	57
3	<i>m</i> -Me-C ₆ H ₄	3b	9	5c	84
4	<i>p</i> -Me-C ₆ H ₄	3b	8	5d	93
5	<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄	3b	9	5e	94
6	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	3b	10	5f	81
7	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	3b	9	5g	90
8	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄	3b	8	5h	92
9	Me	3b	12		n.d.
10	C ₁₇ H ₃₅	3b	12		n.d.
11	C ₆ H ₅	3c	8	5i	89 ^b

^a Reaction conditions: glyoxylate ethyl ester (1.0 mmol), acylhydrazine (1.5 mmol), prenyl bromide (1.5 mmol), tin (2.0 mmol), DCM (4.0 mL). ^b *syn/anti*=60/40, determined by ¹H NMR analyses^[19].

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 Varian Mercury 400 plus 或 Agilent DD₂ 600 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(0.238 g, 2.00 mmol)、烯丙基溴(3a) (0.180 g, 1.50 mmol)、乙醛酸乙酯(1) (0.102 g, 1.00 mmol)和苯甲酰肼(2a) (0.204 g, 1.50 mmol), 再加入 4 mL 二氯甲烷, 在回流条件下搅拌. 反应混合液为灰色悬浊液, 随着反应的进行, 灰色固体逐渐减少. 薄层色谱(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)=3:1]分离得产物 4a. 化合物 4b~4k 和 5a~5h 的合成同 4a.

3.3 化合物的光谱数据

2-(2-苯甲酰肼基)-4-戊烯酸乙酯(4a): 淡黄色黏稠

油状物, 产率 93%. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 8.27 (s, 1H), 7.73 (d, *J*=7.8 Hz, 2H), 7.48 (t, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.40 (t, *J*=7.8 Hz, 2H), 5.89~5.82 (m, 1H), 5.19~5.13 (m, 2H), 4.84 (br, 1H), 4.18 (q, *J*=7.2 Hz, 2H), 3.83~3.81 (m, 1H), 2.62~2.58 (m, 1H), 2.47~2.42 (m, 1H), 1.25 (t, *J*=7.2 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 172.6, 166.9, 132.8, 132.5, 131.9, 128.6, 126.9, 118.9, 62.0, 61.1, 35.2, 14.2; IR (KBr) ν: 3432.0, 1733.0, 1639.0, 1458.0, 1027.0, 692.0 cm⁻¹; HRMS calcd for C₁₄H₁₈N₂-NaO₃ [M+Na]⁺ 285.1210, found 285.1206.

2-(2-邻甲基苯甲酰肼基)-4-戊烯酸乙酯(4b): 淡黄色黏稠油状物, 产率 86%. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.63 (s, 1H), 7.32~7.29 (m, 2H), 7.20~7.16 (m, 2H), 5.89~5.83 (m, 1H), 5.22~5.16 (m, 2H), 4.23~4.15 (m, 2H), 3.85~3.83 (m, 1H), 2.62~2.58 (m, 1H), 2.50~2.45 (m, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.14 (d, *J*=1.2 Hz, 1H), 1.27 (t, *J*=7.2 Hz, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 172.3, 169.1, 136.5, 133.8, 132.7, 130.9, 130.2, 127.0, 125.6, 118.7, 62.1, 61.0, 35.0, 19.6, 14.1; IR (KBr) ν: 3268.0, 2974.0, 1728.0, 1638.0, 1443.0, 1191.0 cm⁻¹; HRMS calcd for C₁₅H₂₀N₂NaO₃ [M+Na]⁺ 299.1366, found 299.1362.

2-(2-间甲基苯甲酰肼基)-4-戊烯酸乙酯(4c): 淡黄色固体, 产率 90%. m.p. 33~34 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 8.40 (s, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.50 (d, *J*=6.6 Hz, 1H), 7.26~7.25 (m, 2H), 5.86~5.79 (m, 1H), 5.16~5.09

(m, 2H), 4.84 (br, 1H), 4.18~4.13 (m, 2H), 3.81~3.79 (m, 1H), 2.58~2.55 (m, 1H), 2.44~2.40 (m, 1H), 2.33 (s, 3H), 1.22 (t, $J=6.0$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 172.5, 167.1, 138.4, 132.9, 132.5, 132.5, 128.4, 127.6, 123.8, 118.7, 62.0, 61.0, 35.1, 21.2, 14.1; IR (KBr) ν : 3274.0, 1737.0, 1641.0, 1461.0, 1299.0, 1194.0 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{NaO}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 299.1366, found 299.1361.

2-(2-对甲基苯甲酰肼基)-4-戊烯酸乙酯(**4d**): 淡黄色黏稠油状物, 产率 93%. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 8.22 (s, 1H), 7.63 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 5.88~5.82 (m, 1H), 5.20~5.13 (m, 2H), 4.66 (br, 1H), 4.18 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 3.83~3.80 (m, 1H), 2.60~2.58 (m, 1H), 2.47~2.42 (m, 1H), 2.36 (s, 3H), 1.24 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 172.5, 166.9, 142.3, 132.9, 129.6, 129.2, 126.9, 118.7, 62.1, 61.0, 35.1, 21.4, 14.1; IR (KBr) ν : 3274.0, 1734.0, 1638.0, 1458.0, 1191.0 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{NaO}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 299.1366, found 299.1371.

2-(2-对甲氧基苯甲酰肼基)-4-戊烯酸乙酯(**4e**): 淡黄色固体, 产率 90%. m.p. 46~47 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 8.32 (s, 1H), 7.69 (d, $J=6.0$ Hz, 2H), 6.86 (d, $J=6.0$ Hz, 2H), 5.85~5.79 (m, 1H), 5.16~5.10 (m, 2H), 4.58 (br, 1H), 4.15 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 3.80 (s, 1H), 3.78 (s, 3H), 2.57~2.55 (m, 1H), 2.44~2.39 (m, 1H), 1.22 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 172.5, 166.6, 162.3, 132.9, 128.7, 124.7, 118.5, 113.6, 62.1, 60.9, 55.2, 35.1, 14.1; IR (KBr) ν : 3268.0, 1722.0, 1602.0, 1251.0, 1023.0 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{NaO}_4$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 315.1315, found 315.1322.

2-(2-对氟苯甲酰肼基)-4-戊烯酸乙酯(**4f**): 淡黄色固体, 产率 91%. m.p. 59~60 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 8.50~8.45 (m, 1H), 7.80~7.76 (m, 2H), 7.10~7.06 (m, 2H), 5.85~5.82 (m, 1H), 5.19~5.13 (m, 2H), 5.10 (s, 1H), 4.21~4.14 (m, 2H), 3.82~3.81 (m, 1H), 2.59~2.58 (m, 1H), 2.46~2.43 (m, 1H), 1.27~1.23 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 172.6, 166.1, 163.6, 132.7, 129.4 (d, $J_{\text{C-F}}=9.0$ Hz), 128.6 (d, $J_{\text{C-F}}=3.0$ Hz), 118.8, 115.5 (d, $J_{\text{C-F}}=22.0$ Hz), 62.0, 61.0, 35.1, 14.1; IR (KBr) ν : 3268.0, 1728.0, 1638.0, 1458.0, 1191.0 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{FN}_2\text{NaO}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 303.1115, found 303.1110.

2-(2-对氯苯甲酰肼基)-4-戊烯酸乙酯(**4g**): 淡黄色固体, 产率 88%. m.p. 75~76 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 8.68 (s, 1H), 7.69 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.33 (d,

$J=8.4$ Hz, 2H), 5.81~5.77 (m, 1H), 5.13~5.07 (m, 2H), 4.70 (br, 1H), 4.14 (q, $J=6.6$ Hz, 2H), 3.80~3.78 (m, 1H), 2.56~2.53 (m, 1H), 2.42~2.37 (m, 1H), 1.21 (t, $J=6.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 172.6, 166.0, 138.0, 132.7, 130.8, 128.7, 128.4, 118.7, 62.0, 61.0, 35.1, 14.1; IR (KBr) ν : 3268.0, 2170.0, 1722.0, 1638.0, 1593.0, 1458.0, 1188.0, 1089.0, 1008.0 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{NaO}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 319.0820, found 319.0824.

2-(2-对溴苯甲酰肼基)-4-戊烯酸乙酯(**4h**): 淡黄色固体, 产率 86%. m.p. 68~69 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.65 (s, 1H), 7.66 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.55 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 5.90~5.79 (m, 1H), 5.20~5.13 (m, 2H), 4.70 (br, 1H), 4.24~4.14 (m, 2H), 3.85~3.82 (m, 1H), 2.64~2.57 (m, 1H), 2.48~2.41 (m, 1H), 1.26 (t, $J=6.8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 172.6, 166.1, 132.7, 131.7, 131.3, 128.6, 126.5, 118.8, 62.0, 61.1, 35.1, 14.1; IR (KBr) ν : 3262.0, 1725.0, 1638.0, 1587.0, 1458.0, 1188.0, 1005.0 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{NaO}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 363.0315, found 363.0324.

2-(2-对三氟甲基苯甲酰肼基)-4-戊烯酸乙酯(**4i**): 白色固体, 产率 94%, m.p. 62~63 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 8.75 (s, 1H), 7.87 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.64 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 5.84~5.79 (m, 1H), 5.16~5.10 (m, 2H), 4.63 (br, 1H), 4.16 (q, $J=6.0$ Hz, 2H), 3.83~3.81 (m, 1H), 2.59~2.57 (m, 1H), 2.44~2.40 (m, 1H), 1.23 (t, $J=6.0$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 172.7, 165.8, 135.8, 133.5 (q, $J_{\text{C-F}}=33.0$ Hz), 132.6, 127.6, 125.5, 123.5 (q, $J_{\text{C-F}}=271.5$ Hz), 118.9, 62.0, 61.2, 35.1, 14.1; IR (KBr) ν : 3262.0, 2974.0, 1722.0, 1647.0, 1530.0, 1458.0, 1323.0, 1164.0, 1122.0, 1065.0, 1011.0, 852.0, 600.0 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{NaO}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 353.1083, found 353.1091.

2-(2-呋喃甲酰肼基)-4-戊烯酸乙酯(**4j**): 淡黄色黏稠油状物, 产率 83%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.11 (s, 1H), 7.45 (s, 1H), 7.13 (d, $J=3.2$ Hz, 1H), 6.50 (dd, $J=3.6, 2.0$ Hz, 1H), 5.89~5.84 (m, 1H), 5.25~5.17 (m, 2H), 4.96 (s, 1H), 4.25~4.21 (m, 2H), 3.81 (s, 1H), 2.63~2.60 (m, 1H), 2.51~2.47 (m, 1H), 1.29 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 172.3, 157.8, 146.5, 144.3, 132.8, 118.9, 114.9, 112.0, 62.1, 61.1, 35.1, 14.2; IR (KBr) ν : 3250.0, 2926.0, 2164.0, 1722.0, 1656.0, 1587.0, 1458.0, 1290.0, 1188.0, 1005.0, 747.0 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{NaO}_4$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 275.1002, found 275.0998.

2-(2-硬脂酰肼基)-4-戊烯酸乙酯(**4k**): 白色固体, 产率 58%. m.p. 54~55 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ :

7.49 (s, 1H), 5.83~5.76 (m, 1H), 5.17~5.10 (m, 2H), 4.22~4.14 (m, 2H), 4.14~4.07 (m, 1H), 3.69~3.67 (m, 1H), 2.54~2.51 (m, 1H), 2.41~2.38 (m, 1H), 2.09~2.07 (m, 2H), 1.57 (s, 3H), 1.26~1.22 (m, 30H), 0.86~0.83 (m, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 172.6, 172.5, 132.8, 118.6, 63.5, 62.0, 60.9, 35.1, 34.9, 34.4, 31.8, 31.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 25.4, 24.8, 22.6, 14.1, 14.0, 14.0; IR (KBr) ν : 3280.0, 2908.0, 2842.0, 1737.0, 1635.0, 1461.0, 1191.0 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{NaO}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 447.3557, found 447.3551.

2-(2-苯甲酰肼基)-3,3-二甲基-4-戊烯酸乙酯(**5a**): 淡黄色固体, 产率 92%. m.p. 31~32 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.99 (s, 1H), 7.69 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.46 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.38 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 5.96 (dd, $J=17.4$, 10.8 Hz, 1H), 5.13~5.10 (m, 2H), 5.07 (s, 1H), 4.21~4.17 (m, 2H), 3.59 (s, 1H), 1.24 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.14 (s, 3H), 1.11 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 171.9, 167.2, 143.9, 132.5, 131.7, 128.5, 126.8, 113.5, 70.8, 60.7, 25.1, 22.1, 14.2; IR (KBr) ν : 3268.0, 2962.0, 1722.0, 1635.0, 1455.0, 1152.0, 1020.0, 684.0 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{NaO}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 313.1523, found 313.1519.

2-(2-邻甲基苯甲酰肼基)-3,3-二甲基-4-戊烯酸乙酯(**5b**): 淡黄色黏稠油状物, 产率 57%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.44 (s, 1H), 7.31~7.26 (m, 2H), 7.21~7.17 (m, 2H), 5.98 (dd, $J=17.6$, 10.8 Hz, 1H), 5.16~5.11 (m, 2H), 5.06 (s, 1H), 4.24~4.19 (m, 2H), 3.64 (s, 1H), 2.40 (s, 3H), 1.28 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.17 (s, 3H), 1.14 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 171.8, 169.3, 143.9, 136.4, 133.9, 130.9, 130.2, 126.9, 125.6, 113.6, 71.0, 60.7, 25.1, 22.2, 19.6, 14.3; IR (KBr) ν : 3268.0, 2962.0, 1719.0, 1638.0, 1443.0, 1365.0, 1191.0, 1017.0, 903.0, 720.0 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{NaO}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 327.1679, found 327.1675.

2-(2-间甲基苯甲酰肼基)-3,3-二甲基-4-戊烯酸乙酯(**5c**): 淡黄色黏稠油状物, 产率 84%. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.96 (s, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.45 (d, $J=6.6$ Hz, 1H), 7.26~7.24 (m, 2H), 5.95 (dd, $J=17.4$, 10.8 Hz, 1H), 5.10~5.09 (m, 2H), 5.07 (s, 1H), 4.20~4.16 (m, 2H), 3.58 (s, 1H), 2.33 (s, 3H), 1.24 (t, $J=6.6$ Hz, 3H), 1.14 (s, 3H), 1.11 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 171.9, 167.3, 144.0, 138.3, 132.5, 132.4, 128.3, 127.6, 123.8, 113.4, 70.9, 60.6, 25.1, 22.1, 21.2, 14.2; IR (KBr) ν : 3268.0, 2962.0, 1722.0, 1635.0, 1584.0, 1458.0, 1299.0, 1188.0, 1020.0, 684.0 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{NaO}_3$

O_3 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 327.1679, found 327.1675.

2-(2-对甲基苯甲酰肼基)-3,3-二甲基-4-戊烯酸乙酯(**5d**): 淡黄色黏稠油状物, 产率 93%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.80 (s, 1H), 7.60 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.21 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.00 (dd, $J=17.2$, 10.8 Hz, 1H), 5.16~5.14 (m, 2H), 5.11 (s, 1H), 4.25~4.20 (m, 2H), 3.62 (s, 1H), 2.38 (s, 3H), 1.28 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.18 (s, 3H), 1.16 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 171.9, 167.2, 144.1, 142.4, 129.7, 129.3, 126.8, 113.6, 70.9, 60.7, 25.2, 22.1, 21.5, 14.3; IR (KBr) ν : 3268.0, 2962.0, 1722.0, 1635.0, 1458.0 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{NaO}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 327.1679, found 327.1676.

2-(2-对甲氧基苯甲酰肼基)-3,3-二甲基-4-戊烯酸乙酯(**5e**): 淡黄色黏稠油状物, 产率 94%. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.66~7.64 (m, 3H), 6.89 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 5.98 (dd, $J=17.4$, 10.8 Hz, 1H), 5.14~5.10 (m, 2H), 5.06 (s, 1H), 4.23~4.19 (m, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.59 (s, 1H), 1.26 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.16 (s, 3H), 1.14 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 171.9, 166.9, 162.5, 144.1, 128.6, 124.8, 113.9, 113.6, 70.9, 60.8, 55.4, 25.3, 22.0, 14.3; IR (KBr) ν : 3280.0, 2962.0, 1722.0, 1605.0, 1458.0, 1248.0, 1020.0 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{NaO}_4$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 343.1628, found 343.1624.

2-(2-对氟苯甲酰肼基)-3,3-二甲基-4-戊烯酸乙酯(**5f**): 无色黏稠油状物, 产率 81%. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.99 (s, 1H), 7.72 (dd, $J=7.8$, 6.0 Hz, 2H), 7.06 (t, $J=8.4$ Hz, 2H), 5.95 (dd, $J=17.4$, 10.8 Hz, 1H), 5.12~5.08 (m, 2H), 4.81 (br, 1H), 4.22~4.17 (m, 2H), 3.58 (s, 1H), 1.25 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.14 (s, 3H), 1.10 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 172.0, 166.3, 164.8 (d, $J_{\text{C-F}}=252.0$ Hz), 143.9, 129.3 (d, $J_{\text{C-F}}=9.0$ Hz), 128.8 (d, $J_{\text{C-F}}=3.0$ Hz), 115.6 (d, $J_{\text{C-F}}=22.5$ Hz), 113.5, 70.9, 60.7, 25.1, 22.1, 14.2; IR (KBr) ν : 3262.0, 2968.0, 1722.0, 1635.0, 1602.0, 1458.0, 1152.0 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{FN}_2\text{NaO}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 331.1428, found 331.1424.

2-(2-对氯苯甲酰肼基)-3,3-二甲基-4-戊烯酸乙酯(**5g**): 淡黄色固体, 产率 90%. m.p. 69~70 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.42 (s, 1H), 7.71 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.37 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 5.96 (dd, $J=17.2$, 10.8 Hz, 1H), 5.12~5.09 (m, 2H), 5.08 (s, 1H), 4.23~4.19 (m, 2H), 3.60 (s, 1H), 1.27 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.15 (s, 3H), 1.10 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 172.1, 166.2, 143.8, 137.8, 130.9, 128.6, 128.4, 113.4, 70.7, 60.6, 24.9, 22.1, 14.1; IR (KBr) ν : 3268.0, 2962.0, 1722.0, 1635.0, 1458.0, 1089.0 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{NaO}_3$

$[M+Na]^+$ 347.1133, found 347.1130.

2-(2-对溴苯甲酰肼基)-3,3-二甲基-4-戊烯酸乙酯 (**5h**): 淡黄色固体, 产率 92%. m.p. 93~94 °C; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.01 (s, 1H), 7.57 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.53 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 5.95 (dd, $J=17.4, 11.4$ Hz, 1H), 5.12~5.11 (s, 2H), 5.08 (s, 1H), 4.22~4.17 (m, 2H), 3.57 (s, 1H), 1.25 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.14 (s, 3H), 1.11 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 171.9, 166.3, 143.9, 131.8, 131.4, 128.5, 126.5, 113.7, 70.9, 60.8, 25.2, 22.2, 14.3; IR (KBr) ν : 3268.0, 2962.0, 1722.0, 1635.0, 1587.0, 1455.0, 1005.0 cm^{-1} ; HRMS calcd for $C_{16}H_{21}BrN_2NaO_3$ $[M+Na]^+$ 391.0628, found 391.0624.

2-(2-苯甲酰肼基)-3-甲基-4-戊烯酸乙酯 (**5i-syn**): 淡黄色黏稠油状物, 产率 89%. 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.02 (br, 1H), 7.71 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.49 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.41 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 5.97~5.92 (m, 1H), 5.20~5.07 (m, 3H), 4.34~4.16 (m, 2H), 3.76 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 2.78 (q, $J=6.6$ Hz, 1H), 1.27 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.13 (d, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 172.3, 166.8, 138.9, 132.6, 131.8, 128.6, 126.9, 116.1, 66.8, 61.0, 38.8, 14.6, 14.2; IR (KBr) ν : 3274, 2968, 1728, 1638, 1578, 1458, 1197, 1020, 915, 690 cm^{-1} ; HRMS calcd for $C_{15}H_{20}N_2NaO_3$ $[M+Na]^+$ 299.1366, found 299.1362.

2-(2-苯甲酰肼基)-3-甲基-4-戊烯酸乙酯 (**5i-anti**): 淡黄色黏稠油状物, 产率 89%. 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.02 (br, 1H), 7.71 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.49 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.41 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 5.86~5.80 (m, 1H), 5.20~5.07 (m, 3H), 4.34~4.16 (m, 2H), 3.65 (q, $J=2.4$ Hz, 1H), 2.65 (q, $J=7.2$ Hz, 1H), 1.27 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.15 (d, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 172.5, 167.1, 138.9, 132.6, 131.8, 128.6, 126.9, 116.6, 67.5, 61.0, 39.8, 16.8, 14.2; IR (KBr) ν : 3274, 2968, 1728, 1638, 1578, 1458, 1197, 1020, 915, 690 cm^{-1} ; HRMS calcd for $C_{15}H_{20}N_2NaO_3$ $[M+Na]^+$ 299.1366, found 299.1362.

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

References

- [1] (a) Berkowitz, D. B.; Chisowa, E.; McFadden, J. M. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 6329.
(b) Kazmaier, U.; Deska, J.; Watzke, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4855.
(c) Kazmaier U. In *Amino Acids, Peptides and Proteins in Organic*

- Chemistry*, Vol. 2, Ed.: Hughes, A. B., Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, pp. 3~34.
- [2] (a) Schleusner, M.; Gais, H.-J.; Koep, S.; Raabe, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7789.
(b) Burk, M. J.; Allen, J. G.; Kiesman, W. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 657.
- [3] (a) Gellet, E.; Halpern, B.; Rudzats, R. *Phytochemistry* **1978**, *17*, 802.
(b) Cramer, U.; Rehfeldt, A. G.; Spener, F. *Biochemistry* **1980**, *19*, 3074.
(c) Tsubotani, S.; Funabashi, Y.; Takamoto, M.; Hakoda, S.; Harada, S. *Tetrahedron* **1991**, *47*, 8079.
- [4] Ruties, T. P. J. T.; Wolf, L. B.; Schoemaker, H. E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 4197.
- [5] Rémond, E.; Bayardon, J.; Ondel-Eymin, M.-J.; Jugé, S. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7579.
- [6] (a) Morimoto, Y.; Takaishi, M.; Kinoshita, T.; Sakaguchi, K.; Shibata, K. *Chem. Commun.* **2001**, *18*, 1820.
(b) Gu, X.; Ying, J.; Min, B.; Cain, J.; Davis, P.; Willey, P.; Edita, N.; Yamamura, H.; Porreca, F.; Hruby, V. J. *Biopolymers* **2005**, *80*, 151.
(c) Gu, X.; Cowell, S.; Ying, J.; Tang, X.; Hruby, V. J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5863.
- [7] Bajgrowicz, J. A.; Hallaoui, A.; Jacquier, R.; Pigièrre, C.; Viallefont, P. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1833.
- [8] (a) Dunn, M. J.; Jackson, R. F. W.; Pietruzka, J.; Turner, D. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2210.
(b) O'Donnell, M. J.; Delgado, F.; Hostettler, C.; Schwesinger, R. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8775.
(c) Hashimoto, T.; Maruoka, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5656.
- [9] (a) Baldwin, J. E.; Adlington, R. M.; Birch, D. J.; Crawford, J. A.; Sweeney, J. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1339.
(b) Hamon, D. P. G.; Massy-Westropp, R.; Razzino, P. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 4183.
- [10] (a) Kazmaier, U.; Mues, H.; Krebs, A. *Chem.-Eur. J.* **2002**, *8*, 1850.
(b) Liu, Z.; Mehta, S. J.; Lee, K.-S.; Grossman, B.; Qu, H.; Gu, X.; Nichol, G. S.; Hruby, V. J. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1289.
- [11] (a) Mutlak, H.; Hassan, A.; Brown, F. K. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3013.
(b) Kaul, R.; Surprenant, S.; Lubell, W. D. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3838.
(c) Nolen, E. G.; Kurish, A. J.; Wong, K. A.; Orlando, M. D. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2449.
- [12] Fowler, L. S.; Thomas, L. H.; Ellis, D.; Sutherland, A. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6569.
- [13] (a) Fang, X.; Johansson, M.; Yao, S.; Gathergood, N.; Hazell, R.; Jørgensen, K. A. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4844.
(b) Manabe, K.; Oyamada, H.; Sugita, K.; Kobayashi, S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8054.
(c) Ogawa, C.; Sugiura, M.; Kobayashi, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6491.
- [14] (a) Davies, A. G.; Gielen, M.; Pannell, K. H.; Tieckinck, E. R. T. *Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers, and Applications*, John Wiley & Sons, Chichester, U. K., **2008**.
(b) Pereyre, M.; Quintard, J.-P.; Rahm, A. *Tin in Organic Synthesis*, Butterworths, London, **1987**.
- [15] Nokami, J.; Otera, J.; Sudo, T.; Okawara, R. *Organometallics* **1983**, *2*, 191.
- [16] (a) Roy, U. K.; Roy, S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2472.
(b) Lin, M. H.; Lin, W. C.; Liu, H. J.; Chang, T. H. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1278.
(c) Zha, Z.; Hui, A.; Zhou, Y.; Miao, Q.; Wang, Z.; Zhang, H. *Org.*

- Lett.* **2005**, 7, 1903.
- (d) Chan, T. H.; Yang, Y.; Li, J. C. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 4452.
- [17] (a) Xu, Y.; Huang, D. F.; Wang, K. -H.; Ma, J.; Su, Y.; Fu, Y.; Hu, Y. L. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 12224.
- (b) Du, G. G.; Huang, D. F.; Wang, K. H.; Chen, X. W.; Xu, Y. L.; Ma, J. Y.; Su, Y. P.; Fu, Y.; Hu, Y. L. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 1492.
- (c) Lu, A.; Huang, D. F.; Wang, K. -H.; Su, Y.; Ma, J.; Xu, Y.; Hu, Y. L. *Synthesis* **2016**, 48, 293.
- (d) Lu, A.; Wang, F.; Huang, D.; Wang, K. -H.; Su, Y.; Xu, Y.; Hu, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, 34, 948 (in Chinese).
- (陆爱玲, 王凤娇, 黄丹凤, 王克虎, 苏瀛鹏, 徐艳丽, 胡雨来, 有机化学, **2014**, 34, 948.)
- (e) Xia, X.; Ji, S.; Wang, F.; Huang, D.; Wang, K. -H.; Su, Y.; Hu, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, 35, 1040 (in Chinese).
- (夏晓文, 冀石龙, 王凤娇, 黄丹凤, 王克虎, 苏瀛鹏, 胡雨来, 有机化学, **2015**, 35, 1040.)
- [18] (a) Gosmini, C.; Rollin, Y.; Perichon, J.; Wakselman, C.; M. Tordeux, M.; L. Marival, L. *Tetrahedron* **1997**, 53, 6027.
- (b) Fiumana, A.; Lombardo, M.; Trombini, C. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5623.
- (c) Martelli, G.; Morri, S.; Savoia, D. *Synlett* **2002**, 158.
- [19] Hirabayashi, R.; Ogawa, C.; Sugiura, M.; Kobayashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9493.

(Lu, Y.)