铜试剂介导下烯胺酮的氧化环化/迁移合成取代的 2H-氮杂丙烯腈的方法

杨 坤 段希焱* 李军波 刘 普 郭旭明 李 军
周惠云 刘 宁 刘建伟 王双双 李绘闲
杜亚珍 马军营*

(河南科技大学化工与制药学院 洛阳 471023)

摘要 报道了铜试剂介导下烯胺酮化合物通过氧化环化/迁移反应合成 2-苯酰氧基-2H-氮杂丙烯腈的新方法. 该方法具有反应条件温和、反应时间短和操作简单等优点.

关键词 铜介导; 氮杂丙烯腈; 烯胺酮; 氧化环化/迁移

Copper-Promoted Oxidative Cyclization/Migration of Enaminone for Synthesis of Functionalized 2H-Azirines

Yang, Kun Duan, Xiyan* Li, Junbo Liu, Pu Guo, Xuming Li, Jun
Zhou, Huiyun Liu, Ning Liu, Jianwei Wang, Shuangshuang
Li, Huixian Du, Yazhen Ma, Junying*

(School of Chemical Engineering & Pharmaceuticals, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023)

Abstract A new method for the synthesis of 2-benzoylated 2H-azirine via Cu-promoted oxidative cyclization/migration of enaminone was reported. The advantage of our approach is mild reaction condition, short reaction time and easy operation.

Keywords copper-promoted; 2H-azirines; enaminone; oxidative cyclization/migration

构筑杂环化合物是有机化学和药物化学领域中非常重要的研究方向^[1]. 作为最小的不饱和氮杂环, 2H-氮杂丙烯腈常见于天然产物^[2]、合成中间体以及药物分子中^[3]. 更重要的是, 2H-氮杂丙烯腈经常被用于合成多种多样的杂环以及其它有用的中间体^[4]. 这些特点驱使着化学家发展更多的 2H-氮杂丙烯腈的新合成策略^[5a-5f]. 此外, 我们小组最近报道了 2-酰氧基-2H-氮杂丙烯腈可作为有用的中间体和酸进行取代反应^[5g]. 而该反应预示着 2-酰氧基-2H-氮杂丙烯腈能够和不同亲核试剂反应得到 2 位取代的 2H-氮杂丙烯腈.

通过文献调研可知 2H-氮杂丙烯腈的合成策略主要有^[6]: Neber 反应; 乙烯基叠氮化合物的加热或光照条件下的重排反应; 从 α -溴代酮肟出发, 经过磷叶立德合成;

利用伯氨为起始原料, 在钨催化下得到 2H-氮杂丙烯腈; 从异噁唑出发, 在光照低温条件下得到目标产物; 利用异丙苯基酮与二甲基肼合成 2H-氮杂丙烯腈.

和传统的合成策略相比, 直接通过烯胺酮中间体的丙烯腈化反应被视为一种构筑 2H-氮杂丙烯腈结构单元的有趣和高效的合成方法^[2,7]. Du 及其合作者^[2,7]发展了高价碘介导的烯胺中间体的丙烯腈化反应构筑 2 位取代的 2H-氮杂丙烯腈(图 1). 最近, 我们课题组^[8]报道了一种通过 KI/TBHP(叔丁基过氧化氢)介导下烯胺酮和羧酸的氧化交叉偶联高效构筑取代的 2H-氮杂丙烯腈的方法(图 1). 然而, 为了得到 2 位取代的 2H-氮杂丙烯腈, 大部分上述方法都要借助于偶联反应或者直接使用已经存在取代基的底物. 据我们所知, 还没有仅从简单、

* Corresponding authors. E-mail: duanxiyan@tju.edu.cn; majy379@haust.edu.cn

Received November 22, 2016; revised December 8, 2016; published online December 29, 2016.

Project supported by the Students Research Training Program of Henan University of Science and Technology (No. 4008-13480042).

河南科技大学博士科研启动(No. 4008-13480042)资助项目.

未取代的烯胺酮出发, 没有其它反应物参与下直接一步构筑 2-苯酰氧基-2*H*-氮杂丙烯腈的报道. 本文报道了一种通过 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /TBHP 介导下烯胺酮的氧化环化/迁移构筑 2 位取代的 2*H*-氮杂丙烯腈的新方法(图 1). 本文报道的合成策略要不同于上述两种反应途径.

图 1 从烯胺酮出发合成 2*H*-氮杂丙烯腈方法

Figure 1 Methods for the synthesis of 2*H*-azirines from enamino-ketone.

1 结果与讨论

由于其易得的性质, 化合物 **1a** 被选为初始底物来筛选反应条件(表 1). 我们最初致力于铜试剂的筛选. 筛选一系列铜试剂发现, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{acac})_2$, CuCO_3 , CuO 以及 CuCl 得不到目标产物 **2a**(表 1, Entries 1~6). 当尝试铜试剂 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 时, 却能够以 71% 的产率得到产物 **2a**(表 1, Entry 7). 然而, 使用铜试剂 CuBr_2 作为反应的催化剂时, **2a** 的产率急剧下降(表 1, Entry 8). 同样对其它过氧化物包括二叔丁基过氧化物(DTBP), H_2O_2 进行筛选, 这些过氧化物能够以较低的产率(15%~35%)得到产物 **2a**(表 1, Entries 9~10). 筛选其它一系列溶剂包括 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)、1,4-二氧六环、甲苯、EtOH 以及二氯乙烷(DCE), 发现这些溶剂不如乙腈有效(Entries 11~16). 反应体系中仅有 TBHP 参与, 并不能得到目标产物(表 1, Entry 17).

表 1 反应条件的优化^a

Table 1 Optimization of the reaction conditions

Entry	Catalyst (equiv.)	Oxidant (equiv.)	Solvent	Yield ^b /%
1	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1)	TBHP (2)	CH_3CN	nd
2	CuSO_4 (1)	TBHP (2)	CH_3CN	nd
3	$\text{Cu}(\text{acac})_2$ (1)	TBHP (2)	CH_3CN	nd
4	CuCO_3 (1)	TBHP (2)	CH_3CN	nd
5	CuO (1)	TBHP (2)	CH_3CN	nd
6	CuCl (1)	TBHP (2)	CH_3CN	nd
7	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)	TBHP (2)	CH_3CN	71
8	CuBr_2 (1)	TBHP (2)	CH_3CN	40
9	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)	DTBP (2)	CH_3CN	15
10	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)	H_2O_2 (2)	CH_3CN	35
11	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)	TBHP (2)	DMF	nd
12	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)	TBHP (2)	THF	nd
13	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)	TBHP (2)	1,4-Dioxane	20
14	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)	TBHP (2)	Toluene	nd
15	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)	TBHP (2)	EtOH	Trace
16	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)	TBHP (2)	DCE	nd
17	—	TBHP (2)	CH_3CN	nd

^a Reaction conditions: the substrates **1a** (1 mmol) was reacted with catalysts and oxidants in solvent (10 mL) for 30 min unless otherwise stated. nd=no detected. ^b Isolated yields.

得到优化的反应条件后, 首先研究了烯胺酮化合物对该反应的适用度(表 2). 结果表明, 当 R^2 为苯基时, R^1 为含有甲基的苯环时, 反应能够以较高的产率得到产物 **2b**(表 2, Entry 2). 当 R^1 中的苯环上有卤素 F 和 Cl 取代时, 该类底物同样适用于本反应(**2c**~**2d**)(表 2, Entries 3~4). 当 R^1 为苯基、 R^2 可以为含有吸电子或者给电子的苯基(含有对甲氧基、对氯或者对溴的苯基)时, 反应能够顺利进行并且能够以较低或者中等产率得到相应的产物 **2e**~**2g**(表 2, Entries 5~7). 当 R^1 为萘基时, 反应同样顺利进行并且能够以中等产率得到产物 **2h**(56%)(表 2, Entry 8).

为了研究反应机理, 我们做了一些控制实验. 由于铜盐和过氧化物的组合被视为自由基引发剂的最常见来源, 本反应可能涉及到自由基机制^[9]. 为了验证这一假设, 自由基捕捉剂 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)在标准条件下加入以后, 仅发现未反应的烯胺酮 **1a**. 当自由基捕捉剂 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧化物(TEMPO)在标准条件下加入反应体系中, 并没有检测出目标产物. 这个反应结果证实了反应历程为自由基机制(Scheme 1).

表 2 反应适用范围的研究^a

Table 2 Investigation of the scope of the procedure

Entry	Substance	Product	Time/h	Yield ^b /%
1	<p>1a</p>	<p>2a</p>	0.5	71
2	<p>1b</p>	<p>2b</p>	0.5	74
3	<p>1c</p>	<p>2c</p>	0.5	51
4	<p>1d</p>	<p>2d</p>	0.5	52
5	<p>1e</p>	<p>2e</p>	0.3	38
6	<p>1f</p>	<p>2f</p>	0.3	56

续表

Entry	Substance	Product	Time/h	Yield ^b /%
7	1g	2g	0.5	32
8	1h	2h	0.5	56

^a Reaction conditions: substrates **1a** (1 mmol), CuCl₂·H₂O (1 mmol) and TBHP (2 mmol) were stirred in MeCN (10 mL) unless otherwise stated. ^b Isolated yields.

图式 1 控制实验

Scheme 1 Control experiment

基于文献报道以及我们的控制实验, 提出了一个可能的反应机制(Scheme 2). TBHP 产生的叔丁氧基自由基首先和烯胺酮 **1** 反应得到自由基 **A**. 中间体 **A** 又可以通过去质子化得到亚胺离子中间体 **B**. 然后中间体 **B** 通过 α -碳的碳碳键裂解得到中间体 **D**. 这一历程类似于 1,3-二羰基化合物及其衍生物在双氧水以及四丁基碘化胺作用下通过氧化裂解得到羧类化合物的反应^[10]. 通过 TBHP 氧化中间体 **D** 可以得到相应的羧酸 **E**. 通过 TBHP 而引发产生的酸自由基 **F** 可以和烯胺酮 **1** 反应得到中间体 **G**^[8]. 紧接着中间体 **G** 可以去质子化得到中间体 **H**, 中间体 **H** 异构化得到烯醇异构体 **I**. 中间体 **I** 发生 2 位碳原子分子内进攻氮原子得到中间体 **J**. 最后, 中间体 **J** 发生去质子化得到目标产物 **2**.

2 结论

总之, 成功发展了通过铜试剂促进的烯胺酮的氧化环化/迁移反应来合成 2-苯酰氧基-2*H*-氮杂丙烯啶的方法. 进一步的扩展反应底物以及发展反应应用正在进行中.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Bruker AVANCE III 400 MHz 核磁共振谱仪(以 CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标); X-4 型数字显示熔点测定仪(温度计未校正); 柱色谱硅胶 GF254(青岛海洋化工有限公司, 化学纯). 其余所用试剂为化学纯或分析纯. 其他试剂均为市售分析纯.

3.2 实验方法

3.2.1 取代的 2*H*-氮杂丙烯啶的合成

将一水合氯化铜 CuCl₂·H₂O (1 mmol)和叔丁基过氧化氢(2 mmol)加入乙腈(10 mL)中, 然后加入烯胺酮 **1** (1 mmol). 反应混合物在室温下搅拌直至起始原料消耗完全(约 30 min), 将乙酸乙酯(20 mL)加入反应体系中. 用饱和硫代硫酸钠洗涤有机相, 合并的有机相用无水硫酸钠干燥, 过滤然后减压浓缩. 通过柱层析纯化反应粗品得到目标产物.

2-苯甲酰基-3-苯基-2*H*-氮杂丙烯啶基-苯甲酸酯 (**2a**)^[8]: 121 mg, 黄色油状液体, 产率 71%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.20~8.18 (m, 2H), 8.04 (t, $J=6.8$ Hz, 4H), 7.69~7.66 (m, 1H), 7.60 (t, $J=6.8$ Hz, 2H), 7.55 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.51~7.47 (m, 1H), 7.42~7.38 (m, 4H);

图式 2 可能反应机理

Scheme 2 Possible reaction mechanism

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 193.88, 166.98, 165.97, 135.13, 134.59, 133.69, 132.92, 131.06 (2C), 129.89 (2C), 129.37 (2C), 128.82 (2C), 128.45, 128.40 (2C), 128.37 (2C), 121.35, 70.03. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{NO}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 342.1130, found 342.1133.

4-甲基苯甲酰基-3-苯基-2*H*-氮杂丙烯腈-4-甲基苯甲酸酯(**2b**): 136 mg, 黄色油状液体, 产率 74%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.18 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.97 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.92 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.66 (d, $J=7.1$ Hz, 1H), 7.60 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.20 (d, $J=5.5$ Hz, 4H), 2.38 (s, 3H), 2.34 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 193.40, 167.26, 166.01, 144.58, 143.87, 134.47, 132.56, 131.11 (2C), 130.02 (2C), 129.35 (2C), 129.16

(2C), 129.13 (4C), 125.85, 121.63, 69.99, 21.67, 21.62; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{NO}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 370.1443, found 370.1436.

4-氟苯甲酰基-3-苯基-2*H*-氮杂丙烯腈-2-基苯甲酸酯(**2c**): 97 mg, 黄色油状液体, 产率 51%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.17 (d, $J=7.1$ Hz, 2H), 8.05 (dt, $J=7.5$, 5.5 Hz, 4H), 7.69 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.62 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.09 (dd, $J=14.5$, 8.5 Hz, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 192.10, 167.51, 167.23, 166.81, 164.99 ($J_{\text{C-F}}=3.6$ Hz), 164.27, 134.79, 132.69, 132.60, 131.75 (2C), 131.66 (2C), 131.15 (2C), 129.49 (2C), 115.85 ($J_{\text{C-F}}=7.3$ Hz, 2C), 115.63 ($J_{\text{C-F}}=7.1$ Hz, 2C), 70.07; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{NO}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 378.0942, found 378.0944.

4-氯苯甲酰基-3-苯基-2*H*-氮杂丙烯腈-4-氯苯甲酸酯(**2d**): 106 mg, 黄色油状液体, 产率 52%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.16 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.95 (dd, $J=8.3$, 5.6 Hz, 4H), 7.70 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.62 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.39 (t, $J=9.2$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 192.46, 167.04, 165.17, 140.48, 139.54, 134.87, 133.35, 131.35 (2C), 131.18 (2C), 130.34 (2C), 129.52 (2C), 128.92 (2C), 128.84 (2C), 126.85, 121.14, 70.11; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{NO}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 410.0351, found 410.0341.

2-苯甲酰基-3-(4-甲氧基苯基)-2*H*-氮杂丙烯腈-苯甲酸酯(**2e**): 70 mg, 黄色油状液体, 产率 38%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.14 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 8.07~7.95 (m, 4H), 7.54 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.46 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.39 (dt, $J=15.7$, 7.7 Hz, 4H), 7.09 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 3.89 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 194.21, 166.13, 165.52, 164.69, 135.29, 133.61, 133.39 (2C), 132.78, 129.93 (2C), 128.83 (2C), 128.67, 128.39 (2C), 128.33 (2C), 114.99 (2C), 113.52, 70.13, 55.61; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{NO}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 372.1236, found 372.1228.

2-苯甲酰基-3-(4-氯苯基)-2*H*-氮杂丙烯腈-苯甲酸酯(**2f**): 105 mg, 黄色油状液体, 产率 56%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.14 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8.03 (t, $J=7.2$ Hz, 4H), 7.59 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.57~7.52 (m, 1H), 7.50 (d, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.41 (t, $J=7.6$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 193.76, 166.77, 166.00, 141.21, 135.04, 133.83, 133.10, 132.35 (2C), 129.98 (2C), 129.89 (2C), 128.95 (2C), 128.49 (2C), 128.46 (2C), 128.40, 120.01, 70.00; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{ClNO}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 376.0741, found 376.0742.

2-苯甲酰基-3-(4-溴苯基)-2H-氮杂丙烯腈-苯甲酸酯(**2g**): 67 mg, 黄色油状液体, 产率 32%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.11~7.96 (m, 6H), 7.76 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.57 (s, 1H), 7.50 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.42 (t, $J=7.6$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 193.77, 166.97, 166.01, 161.55, 135.02, 133.86, 133.14, 132.90 (2C), 132.40 (2C), 130.00 (2C), 128.97 (2C), 128.51 (2C), 128.49 (2C), 128.38, 120.43, 69.96. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{BrNO}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 420.0235, found 420.0222.

2-(2-萘甲酰基)-3-苯基-2H-氮杂丙烯腈 2-萘甲酸酯(**2h**): 123 mg, 黄色油状液体, 产率 56%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.68 (s, 1H), 8.63 (s, 1H), 8.25 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 8.09 (d, $J=8.6$ Hz, 1H), 8.02 (d, $J=8.6$ Hz, 1H), 7.90~7.78 (m, 6H), 7.68 (d, $J=6.9$ Hz, 1H), 7.63 (t, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.58~7.48 (m, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 193.77, 167.44, 166.26, 135.79, 135.37, 134.66, 132.47, 132.29, 132.25, 131.96, 131.23 (2C), 130.84, 129.54, 129.46 (2C), 129.41, 128.67, 128.52, 128.36, 128.32, 127.72, 127.70, 126.79, 126.74, 125.72, 125.09, 124.62, 121.57, 70.40. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{NO}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 442.1443, found 442.1432.

辅助材料(Supporting Information) 化合物的氢谱、碳谱和高分辨质谱数据. 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Singh, R.; Kissling, R. M.; Letellier, M.-A.; Nolan, S. P. Tsang, W. C. P.; Zheng, N.; Buchwald S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14560.
(b) Brown, E. G. *Ring Nitrogen and Key Biomolecules*, Kluwer, Boston, MA, **1998**.
(c) Li, J.-J.; Corey, E. J. *Name Reactions in Heterocyclic Chemistry*, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, **2005**.
- [2] Sun, X.; Lyu, Y.; Zhang-Negrerie, D.; Du, Y.; Zhao, K. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 6222.
- [3] For selected examples, see: (a) Xin, Z.; Gøgsig, T. M.; Lindhardt, A. T.; Skrydstrup, T. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 284.
(b) Nahmany, M.; Melman, A. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3733.
(c) Kim, S.; Lee, J. I. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1712.
(d) Masamune, S.; Hayase, Y.; Schilling, W.; Chan, W. K.; Bates, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6756.
(e) Takimoto, S.; Inanaga, J.; Katsuki, T.; Yamaguchi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 2335.
(f) Rossi, R. A.; de Rossi, R. H. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 855.
(g) Kaiser, E. M.; Woodruff, R. A. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1198.
(h) Parish, R. C.; Stock, L. M. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 927.
(i) Zhu, Y.; Wei, Y. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 13668.
(j) Zhang, H.; Shi, R.; Ding, A.; Lu, L.; Chen, B.; Lei, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 12542.
(k) Li, X.; Zou, D.; Zhu, H.; Wang, Y.; Li, J.; Wu, Y.; Wu, Y. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1836.
- [4] (a) Katritzky, A. R.; Wang, M.; Wilkerson, C. R.; Yang, H. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9105.
(m) Alonso-Cruz, C. R.; Kennedy, A. R.; Rodríguez, M. S.; Suárez, E. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4116.
- [5] (a) Jin, L.; Wu, Y.; Zhao, X. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 3547.
(b) Loy, N. S. Y.; Singh, A.; Xu, X.; Park, C.-M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2212.
(c) Prechter, A.; Henrion, G.; Bel, P. F.; Gagosz, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 4959.
(d) Candito, D. A.; Lautens, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3312.
(e) Jana, S.; Clements, M. D.; Sharp, B. K.; Zheng, N. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3736.
(f) Zhu, L.; Yu, Y.; Mao, Z.; Huang, X. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 30.
(g) Liu, X.; Cheng, R.; Zhao, F.; Zhang-Negrerie, D.; Du, Y.; Zhao, K. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5480.
(h) Loy, N. S. Y.; Kim, S.; Park, C.-M. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 395.
- [6] (a) Katritzky, A. R.; Wang, M.; Wilkerson, C. R.; Yang, H. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9105.
(b) Alonso-Cruz, C. R.; Kennedy, A. R.; Rodríguez, M. S.; Suárez, E. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4116.
(c) Alonso-Cruz, C. R.; Kennedy, A. R.; Rodríguez, M. S.; Suárez, E. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3729.
(d) Knoll, W.; Mieusset, J.-L.; Arion, V. B.; Brecker, L.; Brinker, U. H.; *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2366.
(e) Davis, F. A.; Reddy, G. V.; Liu, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3651.
(f) Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6116.
(g) Duan X.; Yang, K.; Liu, J.; Kong, X.; Liang, J.; Zhou, D.; Zhou, H.; Zhang, Y.; Liu, N.; Feng, S.; Gu, G.; Lu, J.; Song, N.; Zhang, D.; Ma J. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3161.
- [7] (a) Palacios, F.; Ochoa de Retana, A. M.; Martínez de Marigorta, E.; Manuel de los Santos, J. *Org. Prep. Proced. Int.* **2002**, *34*, 219.
(b) Palacios, F.; Ochoa de Retana, A. M.; Martínez de Marigorta, E.; Manuel de los Santos, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *13*, 2401.
(c) Melo, P.; Rocha G. *Curr. Org. Chem.* **2004**, *1*, 275.
(d) Katritzky, A. R.; Wang, M.; Wilkerson, C. R.; Yang, H. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9105.
(e) Hassner A.; Alexanian V. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3861.
(f) Atkinson R. S.; Kelly B. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 836.
(g) Nunes, C. M.; Reva, I.; Pinho e Melo, T. M. V. D.; Fausto, R. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 8723.
(h) Leonard, N. J.; Zwanenburg B. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4456.
- [8] Li, X.; Du, Y.; Liang, Z.; Li, X.; Pan, Y.; Zhao, K. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2643.
- [9] Duan, X.; Kong, X.; Zhao, X.; Yang, K.; Zhou, H.; Zhou, D.; Zhang, Y.; Liu, J.; Ma, J.; Liu, N.; Wang, Z. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 1446.
- [10] (a) Wang, J.; Liu, C.; Yuan, J.; Lei A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2256.
(b) Rout, S. K.; Guin, S.; Ali, W.; Gogoi, A.; Patel, B. K. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3086.
- [11] (a) Yuan, Y.; Ji, X.; Zhao, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 5274.
(b) Stepovik, L. P.; Gulenova, M. V.; Kalacheva, I. A.; Potkina, A. Y. *Russ. J. Gen. Chem.* **2011**, *81*, 550.

(Zhao, X.)