草酰胺导向下钯催化的 $C(sp^2)$ —H 和 $C(sp^3)$ —H 键的直接酰氧化反应

郑永祥 韩 健 黄志斌 史达清* 赵应声*

(苏州大学材料与化学化工学部 苏州 215123)

摘要 成功地发展了一种草酰胺导向的钯催化的过氧化苯甲酸叔丁酯为氧化剂的 $C(sp^2)$ —H 和 $C(sp^3)$ —H 键的酰氧化反应. 草酰胺基保护的苄胺用过氧化苯甲酸叔丁酯或羧酸为酰氧化剂可以选择性地进行 $C(sp^2)$ —H 键的酰氧化, 而草酰胺基保护的 2-烷基苯胺则可以进行苄基位 $C(sp^3)$ —H 键的酰氧化反应. 该方法为芳香酯类化合物的合成提供了一种方便、有效的方法.

关键词 酰氧化反应; $C(sp^3)$ —H 键; $C(sp^2)$ —H 键

Palladium-Catalyzed Direct Acyloxylation of $C(sp^2)$ —H and $C(sp^3)$ —H Bonds under the Assistance of Oxalyl Amide

Zheng, Yongxiang Han, Jian Huang, Zhibin Shi, Daqing* Zhao, Yingsheng*

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123)

Abstract A practical palladium-catalyzed direct acyloxylation of $C(sp^2)$ —H and $C(sp^3)$ —H bonds under the assistance of oxalyl amide with TBPB as oxidant was developed. Selective acyloxylation of $C(sp^2)$ —H bond for oxalyl amide protected benzyl amine using TBPB or carboxylic acids as acyloxylation reagent was achieved. For oxalyl amide protected 2-alkylanilines, the selective acyloxylation of benzylic $C(sp^3)$ —H bond was also achieved. This protocol provided an efficient and practical method for the synthesis of aryl esters.

Keywords acyloxylation; $C(sp^2)$ —H bond; $C(sp^3)$ —H bond

过渡金属催化的 C—H 键的直接官能团化是有机合成研究领域的一个重要课题^[1~9]. 由于 C—H 键广泛存在于各类有机化合物中, 通过 C—H 键直接官能团化已经成为构建 C—C 键、C—X 键、C—O 键、C—N 键等的有效方法^[10~13], 该方法具有原子经济性, 符合绿色化学的原则. 基于酯类化合物在生物活性的天然产物、药物和有机合成领域具有重要的应用价值, C—H 键的直接酰氧化反应引起了人们的关注^[14]. 2004 年 Sanford 课题组^[15]第一个报道了钯催化下吡啶导向的 $C(sp^2)$ —H 键的乙酰氧化反应. 2005 年该课题组^[16]又用 2-苯基吡啶作为底物, 研究了邻位 $C(sp^2)$ —H 的乙酰氧化反应. 2006 年 Yu 等^[17]报道了 Cu(II)催化的 2-芳基吡啶的乙酰氧化反应和羟基化反应. 2010 年 Cheng 等^[18]报道了铜催化下以酸酐为酰氧化试剂的 2-芳基吡啶的酰氧化反

应. 2013 年 Daugulis 等^[19]发展了铜催化的芳烃的酯化反应. 2014 年 Kanai 和 Ge 课题组^[20,21]分别报道了铜和银催化下 $C(sp^3)$ —H 键的乙酰氧化反应. 2015 年史炳锋课题组^[22]报道了以羧酸作为酰氧化试剂的铜催化下苯甲酰胺的邻位 $C(sp^2)$ —H 键的选择性酰氧化反应. 最近, 我们课题组在利用草酰胺作为 N, O 双齿的定位基可以进行苯胺、苄胺、苯乙胺、苯丙氨和烷基胺类化合物的 C—H 键活化反应, 实现了胺基化^[23]、烯基化^[24]、芳基化^[25]、氟化^[26]、醚化和醋酸化^[27]等官能团化反应, 该导向基团具有价廉、易制备、易切除和可实现远程碳氢键活化等优点. 作为该工作的延续, 本文将报道草酰胺导向的钯催化下 $C(sp^2)$ —H 和 $C(sp^3)$ —H 键的直接酰氧化反应.

* Corresponding authors. E-mail: dqshi@suda.edu.cn; yszhao@suda.edu.cn

Received January 16, 2017; revised March 22, 2017; published online April 13, 2017.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21403148, 21572149) and the Major Basic Research Project of the Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions (No. 15KJA150006).

国家自然科学基金(Nos. 21403148, 21572149)和江苏省高校自然科学基金重大研究(No. 15KJA150006)资助项目.

1 结果与讨论

1.1 反应条件的筛选

首先,我们以草酰胺基保护的邻甲氧基苄胺(**1a**)为模型底物,以过氧化苯甲酸叔丁酯(TBPB) (**2**)为氧化剂兼作酰氧化试剂,考察了催化剂、溶剂、催化剂用量、氧化剂用量、反应温度等因素对该反应的影响,结果列于表1中。从表1的数据可知,在不加催化剂Pd(OAc)₂的情况下,该模板反应不能进行(表1, Entry 1)。同样不加氧化剂TBPB,该反应也不能进行(表1, Entry 2)。如果以5 mol% Pd(OAc)₂为催化剂,氯苯作溶剂,2 equiv.的TBPB作氧化剂,在120 °C反应24 h,可以得到76%的目标产物(表1, Entry 3)。接着,我们考察了溶剂对该反应的影响,我们选择了氯苯、叔丁醇、三氟乙醇、1,2-二氯乙烷、三氟甲苯和均三甲苯作为该反应的溶剂,结果表明三氟甲苯的效果与氯苯差不多。考虑到成本,我们最终选择氯苯作为该反应的溶剂(表1, Entries 3~8)。我们还考察了温度对反应的影响,结果表明温度降低或升高反应收率都有明显的下降(表1, Entries 3 and 9~10),所以该反应适宜的反应温度是120 °C。最后,我们考察了催化剂用量及氧化剂用量对该反应的影响,结果表明,催化剂用量或氧化剂用量下降,反应的产率都有明显的下降(表1, Entries 11~12)。根据以上条件筛选,我们最终确定该模板反应最佳的反应条件是:以5 mol%的Pd(OAc)₂作催化剂,氯苯作溶剂,2 equiv.的TBPB作氧化剂及酰氧化试剂,在120 °C反应24 h。

1.2 底物的拓展

在上述最优的反应条件下,我们对该反应体系的底物普适性进行了考察,如表2所示。从表2可知,一系列的邻位取代苄胺都能应用于该反应体系,并且都能以中等到极好的分离收率得到目标化合物(表2, Entries 1~6)。对该反应体系而言,反应物芳环上的取代基无论是吸电子基还是供电子基都能得到满意的结果。但是,对位取代的苄胺得到较低收率的单酰氧化基产物(**3g**),而无取代的苄胺则主要得到双酰氧化基产物(**3h**)。

1.3 羧酸为酰氧化试剂的反应

以TBPB作为酰氧化试剂来源时只能引入苯甲酰基,所以具有一定的局限性。羧酸是一种应用广泛的酰氧化试剂,为了进一步考察该反应的适应性,我们以羧酸(**4**)作为酰氧化试剂,研究了草酰胺基保护的苄胺的酰氧化反应。当我们以5 mol%的Pd(OAc)₂为催化剂,以2 equiv.的TBPB为氧化剂,加入1 equiv.的羧酸时,发现有目标产物生成,但伴随有TBPB酰化产物的生成。当我们把TBPB减少到1.2 equiv.,同时羧酸的用量升高到2 equiv.时,得到的主要产物为羧酸酰氧化

表1 反应条件筛选

Table 1 Optimization of reaction conditions

Entry	Pd(OAc) ₂ /mol%	Solvent	TBPB/equiv.	T/°C	Yield/%
1	No	PhCl	2.0	120	0
2	5	PhCl	No	120	0
3	5	PhCl	2.0	120	76
4	5	<i>t</i> -BuOH	2.0	120	45
5	5	CF ₃ CH ₂ OH	2.0	120	37
6	5	ClCH ₂ CH ₂ Cl	2.0	120	50
7	5	Ph-CF ₃	2.0	120	75
8	5	Mesitylene	2.0	120	63
9	5	PhCl	2.0	110	65
10	5	PhCl	2.0	130	60
11	2.5	PhCl	2.0	120	57
12	5	PhCl	1.5	120	60

表2 底物拓展

Table 2 Scope of the substrates

Entry	R ¹	R ²	Product	Yield/%
1	OCH ₃	H	3a	76
2	CH ₃	H	3b	68
3	F	H	3c	90
4	Cl	H	3d	80
5	Br	H	3e	67
6	CF ₃	H	3f	72
7	H	CN	3g	40 ^a
8	H	H	3h	75 ^b

^a mono-, 40%; di-, trace. ^b mono-, 15%; di-, 60%.

化产物,但是产率并不是非常高。当我们把催化剂Pd(OAc)₂的用量由5 mol%增加到10 mol%时,可以得到满意的结果。结果列于表3中。从表3可以看出,无论苯

环上有供电子基还是有吸引电子基的取代苯甲酸都能得到预期的目标产物. 但当用脂肪酸进行酰氧化反应时, 产率比较低(**5f**). 研究表明, 在该反应体系中可以直接用羧酸作为酰氧化试剂进行酰氧化反应.

表 3 羧酸为酰氧化试剂的 C(sp²)-H 键的酰氧化反应
Table 3 Acyloxylation of C(sp²)-H bond using carboxylic acid as acyloxyating reagent

Entry	R	Product	Yield/%
1	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	5a	81
2	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	5b	72
3	3,4,5-(CH ₃ O) ₃ C ₆ H ₂	5c	42
4	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	5d	62
5	2-O ₂ NC ₆ H ₄	5e	68
6	2-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂ CH ₂	5f	45

1.4 酰氧化反应的机理

根据钯催化的草酰胺基导向的 C-H 键官能团化反应的机理^[24-25], 我们推测反应的可能机理如下(Scheme 1): 首先钯(II)催化化合物 **1a** 的 C-H 键活化, 生成五元环的配合物中间体 **A**, 在加热条件下过氧化物 TBPB 均裂成叔丁氧基自由基和苯甲酰氧自由基, 后者将中间体 **A** 氧化成钯(III)的中间体 **B**. 最后, 中间体 **B** 发生还原消除反应生成产物 **3a**, 同时催化剂循环再生成 Pd(II).

1.5 导向基的切断研究

根据我们研究草酰胺类导向基的经验, 草酰胺类导向基团在碱性溶液中回流容易被切断^[24,28]. 我们将产物 **3a** 在甲醇的四氢呋喃(THF)混合溶剂中加入 6 equiv. 的 NaOH 回流反应 12 h, 再用醋酸酸化, 发现草酰胺基和酯基同时被切断, 得到邻羟基乙酰苄胺 **6a** (Eq. 1). 这一方面说明草酰胺导向基团容易被切除, 另一方面, 通过草酰胺基保护的苄胺的酰氧化反应和碱性水解, 可以方便地在苄胺的邻位引入羟基, 为合成邻羟基苄胺类化合物提供了一种有效方法.

1.6 苄基位 C(sp³)-H 键的酰氧化反应

基于该酰氧化反应是通过五元环状络合物中间体进行的, 我们设想如果采用邻位具有甲基的草酰胺基保护的取代苯胺作为底物, 有可能发生苄基位的 C(sp³)-H 键的活化. 所以, 我们以草酰胺基保护的取

图式 1 可能的反应机理

Scheme 1 Proposed reaction mechanism

代邻甲苯胺为反应底物, 考察了苄基位 C(sp³)-H 键的酰氧化反应, 结果见表 4. 结果表明在该反应体系中, 邻甲基或邻乙基苯胺上苄基位的 C(sp³)-H 键可以发生酰氧化反应, 得到中等收率的苯甲酸苄酯类化合物.

2 结论

通过对草酰胺保护的苄胺和苯胺的酰氧化反应, 实现了一系列取代苯甲酸酯衍生物的合成. 此合成方法具有原料易得, 实验操作简单等特点. 它不仅为酯类化合物的合成提供了一条新的途径, 而且, 也为 C(sp²)-H 和 C(sp³)-H 键的官能团化构建 C-O 键提供了一条可选的途径.

3 实验部分

3.1 试剂与仪器

核磁共振氢谱和核磁共振碳谱在 Bruker Avance III

表4 苄基位 C(sp³)—H 键的酰氧化反应
Table 4 Acyloxylation of benzylic C(sp³)—H bond

Entry	R ¹	R ²	Product	Yield/%
1	H	H	8a	65
2	3-CH ₃	H	8b	60
3	4-CH ₃	H	8c	80
4	5-CH ₃	H	8d	53
5	4-F	H	8e	70
6	5-F	H	8f	55
7	H	CH ₃	8g	65

HD-400 MHz 核磁共振仪上测定, CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标; 高分辨质谱在 Bruker MicrOTOF-QII 上测定. 所用试剂均为分析纯或化学纯, 使用前未经纯化.

3.2 化合物 3 的合成通法

在 15 mL 干燥的螺口反应管中加入草酰胺基保护的取代苄胺(**1**) (0.20 mmol)、过氧化苯甲酸叔丁酯(TBPB) (**2**) (0.40 mmol)、Pd(OAc)₂ (5 mol%)及 2 mL 氯苯, 反应混合物在 120 °C 油浴中搅拌反应 24 h. 反应结束后, 将反应体系冷却到室温, 将溶剂在旋转蒸发器上蒸去溶剂, 粗产物进行柱层析分离得纯化合物 **3**.

苯甲酸 2-((2-(二异丙基胺基)-2-氧代乙酰氨基)甲基)-3-甲氧基苯基酯(**3a**): 黄色液体. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.23 (dd, *J*=5.2, 3.3 Hz, 2H), 7.67~7.60 (m, 1H), 7.51 (dd, *J*=10.6, 4.7 Hz, 2H), 7.33 (t, *J*=8.3 Hz, 1H), 6.98 (s, 1H), 6.86~6.79 (m, 2H), 4.54~4.46 (m, 3H), 3.89 (s, 3H), 3.44 (dt, *J*=13.6, 6.8 Hz, 1H), 1.38 (d, *J*=6.8 Hz, 6H), 1.13 (d, *J*=6.7 Hz, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 165.5, 163.5, 162.8, 159.2, 150.1, 133.8, 130.5, 129.4, 129.3, 128.7, 118.5, 115.1, 108.4, 56.1, 49.7, 46.5, 32.6, 20.9, 20.2. HRMS calcd for C₂₃H₂₉N₂O₅ [M+H⁺] 413.2076, found 413.2060.

苯甲酸 2-((2-(二异丙基胺基)-2-氧代乙酰氨基)甲基)-3-甲苯基酯(**3b**): 黄色液体. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.22 (dd, *J*=8.3, 1.2 Hz, 2H), 7.65 (dd, *J*=10.6, 4.4 Hz, 1H), 7.52 (dd, *J*=10.7, 4.8 Hz, 2H), 7.30 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.15 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.03 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 6.87 (s, 1H), 4.54 (dd, *J*=13.4, 6.7 Hz, 1H), 4.48 (d, *J*=5.4 Hz, 2H), 3.46 (dt, *J*=13.6, 6.8 Hz, 1H), 2.43 (s,

3H), 1.39 (d, *J*=6.8 Hz, 6H), 1.15 (d, *J*=6.7 Hz, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 165.7, 163.0, 150.2, 139.7, 134.0, 130.5, 129.2, 129.1, 128.8, 128.7, 127.8, 120.3, 49.8, 46.6, 35.4, 20.9, 20.2, 19.5. HRMS calcd for C₂₃H₂₉N₂O₄ [M+H⁺] 397.2127, found 397.2123.

苯甲酸 2-((2-(二异丙基胺基)-2-氧代乙酰氨基)甲基)-3-氟苯基酯(**3c**): 黄色液体. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.26~8.19 (m, 2H), 7.69~7.62 (m, 1H), 7.52 (dd, *J*=10.7, 4.8 Hz, 2H), 7.36 (td, *J*=8.3, 6.4 Hz, 1H), 7.04 (dt, *J*=8.3, 4.2 Hz, 3H), 4.59 (dd, *J*=13.3, 6.7 Hz, 1H), 4.54 (dd, *J*=5.9, 1.0 Hz, 2H), 3.46 (dt, *J*=13.6, 6.8 Hz, 1H), 1.38 (d, *J*=6.8 Hz, 6H), 1.13 (d, *J*=6.7 Hz, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 165.1, 162.7, 162.6, 161.9 (d, *J*_{C-F}=247.0 Hz), 150.4 (d, *J*_{C-F}=7.0 Hz), 134.1, 130.5, 129.7 (d, *J*_{C-F}=10.0 Hz), 128.8, 118.7 (d, *J*_{C-F}=3.0 Hz), 118.2 (d, *J*_{C-F}=18.0 Hz), 113.5 (d, *J*_{C-F}=22.0 Hz), 49.6, 46.6, 32.1, 32.0, 20.8, 20.1. HRMS calcd for C₂₂H₂₆N₂O₄ [M+H⁺] 401.1877, found 401.1864.

苯甲酸 3-氯-2-((2-(二异丙基胺基)-2-氧代乙酰氨基)甲基)苯基酯(**3d**): 黄色液体. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.33~8.24 (m, 2H), 7.74~7.67 (m, 1H), 7.58 (t, *J*=7.7 Hz, 2H), 7.45~7.35 (m, 2H), 7.20 (dd, *J*=7.4, 1.9 Hz, 1H), 7.07 (s, 1H), 4.68 (d, *J*=5.8 Hz, 2H), 4.58 (dt, *J*=13.3, 6.7 Hz, 1H), 3.50 (dt, *J*=13.6, 6.8 Hz, 1H), 1.43 (d, *J*=6.8 Hz, 6H), 1.18 (d, *J*=6.7 Hz, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 165.3, 162.9, 162.6, 150.6, 136.0, 134.1, 130.5, 129.7, 128.8, 128.76, 128.3, 127.6, 121.7, 49.7, 46.5, 35.6, 20.8, 20.1. HRMS calcd for C₂₂H₂₆ClN₂O₄ [M+H⁺] 417.1581, found 417.1577.

苯甲酸 3-溴-2-((2-(二异丙基胺基)-2-氧代乙酰氨基)甲基)苯基酯(**3e**): 黄色液体. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.27~8.19 (m, 2H), 7.70~7.61 (m, 1H), 7.56~7.49 (m, 3H), 7.26 (t, *J*=8.1 Hz, 1H), 7.18 (dd, *J*=8.2, 1.2 Hz, 1H), 7.06 (s, 1H), 4.65 (d, *J*=5.8 Hz, 2H), 4.52 (dt, *J*=13.3, 6.7 Hz, 1H), 3.45 (dt, *J*=13.6, 6.8 Hz, 1H), 1.38 (d, *J*=6.8 Hz, 6H), 1.12 (d, *J*=6.7 Hz, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 165.2, 162.9, 162.6, 150.5, 134.1, 130.9, 130.5, 130.1, 129.8, 128.8, 128.7, 125.9, 122.4, 49.7, 46.5, 38.0, 20.8, 20.1. HRMS calcd for C₂₂H₂₆BrN₂O₄ [M+H⁺] 461.1076, found 461.1062.

苯甲酸 2-((2-(二异丙基胺基)-2-氧代乙酰氨基)甲基)-3-(三氟甲基)苯基酯(**3f**): 黄色液体. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.23 (dd, *J*=8.3, 1.1 Hz, 1H), 7.66 (ddd, *J*=7.4, 2.6, 1.4 Hz, 2H), 7.56~7.48 (m, 2H), 7.45 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.01~6.94 (m, 1H), 4.70 (d, *J*=5.6 Hz, 1H),

4.47 (dd, $J=13.3, 6.7$ Hz, 1H), 3.42 (dt, $J=13.6, 6.8$ Hz, 1H), 1.36 (d, $J=6.8$ Hz, 4H), 1.05 (d, $J=6.7$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 165.1, 162.5, 162.3, 151.2, 134.2, 131.2 (q, $J_{\text{C-F}}=30.0$ Hz), 130.6, 129.5, 128.8, 128.1 (d, $J_{\text{C-F}}=2.0$ Hz), 127.4, 124.1 (q, $J_{\text{C-F}}=6.0$ Hz), 123.9 (q, $J_{\text{C-F}}=272.0$ Hz), 49.6, 46.7, 34.5, 20.8, 20.1. HRMS calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}^+]$ 451.1845, found 451.1835.

苯甲酸 5-氰基-2-((2-(二异丙基胺基)-2-氧代乙酰氨基)甲基)苯基酯(**3g**): 黄色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.23~8.16 (m, 2H), 7.72~7.64 (m, 1H), 7.59~7.50 (m, 5H), 7.42 (t, $J=5.9$ Hz, 1H), 4.65 (dt, $J=13.3, 6.7$ Hz, 1H), 4.51 (d, $J=6.3$ Hz, 2H), 3.50 (dt, $J=13.6, 6.8$ Hz, 1H), 1.39 (d, $J=6.8$ Hz, 6H), 1.17 (d, $J=6.7$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 164.5, 163.3, 162.4, 149.1, 135.9, 134.5, 130.5, 130.3, 130.2, 129.0, 128.3, 126.5, 117.8, 112.8, 49.8, 46.8, 38.2, 20.9, 20.1. HRMS calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}^+]$ 408.1923, found 408.1920.

二苯甲酸 2-((2-(二异丙基胺基)-2-氧代乙酰氨基)甲基)-1,3-二苯基酯(**3h**): 黄色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.28~8.20 (m, 4H), 7.65 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.52 (t, $J=7.6$ Hz, 4H), 7.47 (t, $J=8.2$ Hz, 1H), 7.20 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 6.98 (s, 1H), 4.52 (d, $J=5.7$ Hz, 2H), 4.29 (dt, $J=13.3, 6.6$ Hz, 1H), 3.39 (dt, $J=13.6, 6.8$ Hz, 1H), 1.35 (d, $J=6.8$ Hz, 6H), 0.98 (d, $J=6.6$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 165.2, 162.8, 162.6, 150.7, 134.1, 130.6, 129.5, 128.9, 128.8, 123.1, 120.7, 49.7, 46.5, 33.1, 20.7, 20.1. HRMS calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{H}^+]$ 503.2182, found 503.2170.

3.3 化合物 5 的合成通法

在 15 mL 干燥的螺口反应管中加入草酰胺基保护的取代苄胺(**1**) (0.20 mmol)、取代羧酸(**4**) (0.40 mmol)、过氧化苯甲酸叔丁酯(TBPB) (0.24 mmol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (10 mol%)及 2 mL 氯苯, 反应混合物在 120 $^\circ\text{C}$ 油浴中搅拌反应 24 h. 反应结束后, 将反应体系冷却到室温, 将溶剂在旋转蒸发器上蒸去溶剂, 粗产物进行柱层析分离得纯化合物 **5**.

2,4,6-三甲苯甲酸 2-((2-(二异丙基胺基)-2-氧代乙酰氨基)甲基)-3-甲氧基苯基酯(**5a**): 黄色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.35 (t, $J=8.3$ Hz, 1H), 6.96 (s, 1H), 6.92 (s, 2H), 6.85 (t, $J=8.6$ Hz, 2H), 4.57 (dt, $J=13.4, 6.7$ Hz, 1H), 4.51 (d, $J=5.5$ Hz, 2H), 3.89 (s, 3H), 3.45 (dt, $J=13.6, 6.8$ Hz, 1H), 2.49 (s, 6H), 2.31 (s, 3H), 1.38 (d, $J=6.8$ Hz, 6H), 1.15 (d, $J=6.7$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 168.7, 163.4, 162.9, 159.4, 150.2, 140.4,

136.3, 129.6, 129.4, 129.0, 118.4, 114.7, 108.5, 56.1, 49.7, 46.4, 33.1, 21.3, 20.9, 20.5, 20.2. HRMS calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{H}^+]$ 455.2546, found 455.2535.

4-甲氧基苯甲酸 2-((2-(二异丙基胺基)-2-氧代乙酰氨基)甲基)-3-甲氧基苯基酯(**5b**): 黄色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.21~8.16 (m, 2H), 7.32 (t, $J=8.3$ Hz, 1H), 7.01~6.91 (m, 3H), 6.81 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 4.54~4.46 (m, 3H), 3.88 (d, $J=2.3$ Hz, 6H), 3.44 (dt, $J=13.6, 6.8$ Hz, 1H), 1.38 (d, $J=6.8$ Hz, 6H), 1.13 (d, $J=6.7$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 164.3, 163.1, 162.6, 161.8, 158.1, 149.2, 131.6, 128.3, 120.6, 117.5, 114.2, 113.0, 107.2, 55.0, 54.6, 48.7, 45.4, 31.6, 19.9, 19.2. HRMS calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{H}^+]$ 443.2182, found 443.2174.

3,4,5-三甲氧基苯甲酸 2-((2-(二异丙基胺基)-2-氧代乙酰氨基)甲基)-3-甲氧基苯基酯(**5c**): 黄色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.56 (s, 2H), 7.33 (t, $J=8.3$ Hz, 1H), 7.16 (s, 1H), 6.83 (t, $J=7.9$ Hz, 2H), 4.65 (dt, $J=13.3, 6.6$ Hz, 1H), 4.51 (d, $J=6.0$ Hz, 2H), 3.95 (d, $J=9.0$ Hz, 9H), 3.90 (s, 3H), 3.45 (dt, $J=13.6, 6.8$ Hz, 1H), 1.38 (d, $J=6.8$ Hz, 6H), 1.14 (d, $J=6.7$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 165.0, 163.2, 162.6, 159.2, 153.2, 149.9, 142.9, 129.3, 124.2, 118.4, 115.2, 108.3, 107.8, 61.1, 56.5, 56.1, 49.6, 46.6, 32.7, 20.9, 20.2. HRMS calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_8$ $[\text{M}+\text{H}^+]$ 503.2393, found 503.2393.

3,4-二甲氧基苯甲酸 2-((2-(二异丙基胺基)-2-氧代乙酰氨基)甲基)-3-甲氧基苯基酯(**5d**): 黄色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.90 (dd, $J=8.4, 2.0$ Hz, 1H), 7.77 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 7.32 (t, $J=8.3$ Hz, 1H), 7.05 (s, 1H), 6.96 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 6.83 (t, $J=8.5$ Hz, 2H), 4.58 (dt, $J=13.3, 6.7$ Hz, 1H), 4.51 (d, $J=5.9$ Hz, 2H), 3.97 (d, $J=7.2$ Hz, 6H), 3.89 (s, 3H), 3.45 (dt, $J=13.6, 6.8$ Hz, 1H), 1.38 (d, $J=6.8$ Hz, 6H), 1.14 (d, $J=6.7$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 165.1, 163.4, 162.7, 159.1, 153.8, 150.1, 148.9, 129.3, 124.9, 121.7, 118.5, 115.2, 112.7, 110.6, 108.2, 56.2, 56.2, 56.1, 49.6, 46.5, 32.7, 20.9, 20.2. HRMS calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_7$ $[\text{M}+\text{H}^+]$ 473.2288, found 473.2294.

2-硝基苯甲酸 2-((2-(二异丙基胺基)-2-氧代乙酰氨基)甲基)-3-甲氧基苯基酯(**5e**): 棕色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.21 (dd, $J=7.6, 1.2$ Hz, 1H), 8.06 (dd, $J=8.1, 0.8$ Hz, 1H), 7.79 (td, $J=7.6, 1.0$ Hz, 1H), 7.69 (td, $J=8.1, 1.4$ Hz, 1H), 7.36 (t, $J=8.3$ Hz, 1H), 7.00 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 6.84 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 4.51 (d, $J=6.1$ Hz, 2H), 4.42 (dt, $J=13.3, 6.7$ Hz, 1H), 3.89 (s, 3H), 3.44 (dt,

$J=13.6, 6.8$ Hz, 1H), 1.38 (d, $J=6.8$ Hz, 6H), 1.12 (d, $J=6.7$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 164.6, 163.6, 163.1, 159.1, 149.3, 147.5, 133.8, 131.9, 130.7, 129.7, 127.9, 124.1, 118.5, 114.6, 108.7, 56.1, 49.8, 46.4, 32.3, 20.8, 20.2. HRMS calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_7$ [$\text{M} + \text{H}^+$] 458.1927, found 458.1915.

邻甲氧基苯丙酸 2-((2-(二异丙基胺基)-2-氧代乙酰氨基)甲基)-3-甲氧基苯基酯(**5f**): 黄色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.27 (s, 1H), 7.22 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.95 (s, 1H), 6.91~6.85 (m, 1H), 6.77 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.61 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 4.66 (dt, $J=13.2, 6.4$ Hz, 1H), 4.41 (d, $J=6.0$ Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 3.47 (dt, $J=13.6, 6.8$ Hz, 1H), 3.10~3.03 (m, 2H), 3.00~2.91 (m, 2H), 1.40 (d, $J=6.8$ Hz, 6H), 1.19 (d, $J=6.8$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 172.2, 163.5, 162.8, 159.1, 157.7, 150.0, 130.3, 129.9, 128.6, 127.9, 120.6, 118.5, 115.1, 110.4, 108.2, 56.0, 55.3, 49.7, 46.5, 34.2, 32.4, 31.1, 26.1, 21.0, 20.2. HRMS calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{NaO}_6$ [$\text{M} + \text{Na}^+$] 493.2315, found 493.2310.

3.4 脱去草酰胺基保护基

在 15 mL 干燥的螺口反应管中加入化合物 **3a** (0.2 mmol)、NaOH (1.2 mmol)、甲醇 0.5 mL 及 THF 1.5 mL, 反应混合物在 120 °C 油浴中搅拌反应 12 h. 由于产物难以分离, 加入 HOAc (1.2 mmol), 室温搅拌反应 0.5 h, 粗产物进行柱层析分离得 *N*-(2-羟基-6-甲氧基苄基)乙酰胺(**6a**), 黄色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.15 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.62 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.41 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.36 (s, 1H), 4.37 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 3.81 (s, 3H), 2.00 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 173.0, 158.4, 157.1, 129.7, 113.7, 111.3, 101.9, 55.7, 33.6, 22.8. HRMS calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NNaO}_3$ [$\text{M} + \text{Na}^+$] 218.0793, found 218.0796.

3.5 化合物 8 的合成通法

在 15 mL 干燥的螺口反应管中加入草酰胺基保护的邻甲基苯胺或邻乙基苯胺(**7**) (0.20 mmol)、过氧化苯甲酸叔丁酯(TBPB) (**2**) (0.40 mmol)、Pd(OAc)₂ (10 mol%)及 2 mL 氯苯, 反应混合物在 120 °C 油浴中搅拌反应 24 h. 反应结束后, 将反应体系冷却到室温, 将溶剂在旋转蒸发器上蒸去溶剂, 粗产物进行柱层析分离得纯化合物 **8**.

苯甲酸 2-(2-(二异丙基胺)-2-氧代乙酰氨基)苄基酯(**8a**): 黄色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.85 (s, 1H), 8.13~8.05 (m, 2H), 8.01 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.55 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.48 (dd, $J=7.6, 1.2$ Hz, 1H), 7.45~7.36 (m, 3H), 7.20 (td, $J=7.5, 0.9$ Hz, 1H), 5.41 (s, 2H), 4.93

(dt, $J=13.3, 6.7$ Hz, 1H), 3.58 (dt, $J=13.6, 6.8$ Hz, 1H), 1.49 (d, $J=6.8$ Hz, 6H), 1.27 (d, $J=6.7$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 166.7, 162.3, 161.2, 136.1, 133.4, 131.1, 130.0, 129.9, 129.7, 128.5, 127.1, 125.6, 123.2, 64.1, 49.8, 47.1, 21.0, 20.2. HRMS calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{NaO}_4$ [$\text{M} + \text{Na}^+$] 405.1790, found 405.1794.

苯甲酸 2-(2-(二异丙基胺)-2-氧代乙酰氨基)-6-甲基苄基酯(**8b**): 黄色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 10.12 (s, 1H), 8.06 (dd, $J=8.3, 1.2$ Hz, 2H), 7.71 (d, $J=8.1$ Hz, 1H), 7.57~7.51 (m, 1H), 7.41 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.27 (dd, $J=11.0, 4.7$ Hz, 1H), 7.06 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 5.45 (s, 2H), 4.88~4.77 (m, 1H), 3.64~3.54 (m, 1H), 2.54 (s, 3H), 1.52 (d, $J=6.8$ Hz, 6H), 1.28 (d, $J=6.7$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 167.1, 162.9, 161.8, 139.5, 136.2, 133.3, 129.9, 129.6, 129.4, 128.4, 127.8, 126.2, 122.1, 60.6, 49.9, 46.8, 21.0, 20.1, 19.7. HRMS calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{NaO}_4$ [$\text{M} + \text{Na}^+$] 419.1947, found 419.1934.

苯甲酸 2-(2-(二异丙基胺)-2-氧代乙酰氨基)-5-甲基苄基酯(**8c**): 黄色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.73 (s, 1H), 8.12~8.06 (m, 2H), 7.85 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 7.54 (dd, $J=10.5, 4.3$ Hz, 1H), 7.42 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.28 (s, 1H), 7.19 (dd, $J=8.3, 1.5$ Hz, 1H), 5.37 (s, 2H), 4.93 (dt, $J=13.3, 6.7$ Hz, 1H), 3.58 (dt, $J=13.6, 6.8$ Hz, 1H), 2.34 (s, 3H), 1.48 (d, $J=6.8$ Hz, 6H), 1.26 (d, $J=6.7$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 166.6, 162.4, 161.2, 135.4, 133.3, 131.5, 130.3, 129.9, 129.7, 128.4, 127.1, 123.3, 64.0, 49.8, 46.9, 20.9, 20.9, 20.1. HRMS calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{NaO}_4$ [$\text{M} + \text{Na}^+$] 419.1947, found 419.1941.

苯甲酸 2-(2-(二异丙基胺)-2-氧代乙酰氨基)-4-甲基苄基酯(**8d**): 黄色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.82 (s, 1H), 8.12~8.02 (m, 2H), 7.85 (s, 1H), 7.54 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.41 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.01 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 5.37 (s, 2H), 4.93 (dt, $J=13.3, 6.6$ Hz, 1H), 3.58 (dt, $J=13.6, 6.8$ Hz, 1H), 2.36 (s, 3H), 1.49 (d, $J=6.8$ Hz, 6H), 1.27 (d, $J=6.7$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 166.7, 162.4, 161.2, 140.1, 135.9, 133.3, 131.1, 130.0, 129.8, 128.5, 126.4, 124.2, 123.7, 64.0, 49.8, 47.0, 21.6, 21.0, 20.2. HRMS calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{NaO}_4$ [$\text{M} + \text{Na}^+$] 419.1947, found 419.1953.

苯甲酸 2-(2-(二异丙基胺)-2-氧代乙酰氨基)-5-氟苄基酯(**8e**): 黄色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.72 (s, 1H), 8.16~8.04 (m, 2H), 7.88 (dd, $J=8.9, 5.2$ Hz, 1H), 7.57 (dd, $J=10.6, 4.3$ Hz, 1H), 7.43 (t, $J=7.7$ Hz, 2H),

7.21 (dd, $J=8.7, 2.9$ Hz, 1H), 7.11~7.04 (m, 1H), 5.36 (s, 2H), 4.94 (dt, $J=13.3, 6.7$ Hz, 1H), 3.59 (dt, $J=13.6, 6.8$ Hz, 1H), 1.48 (d, $J=6.8$ Hz, 6H), 1.27 (d, $J=6.7$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 166.6, 162.2, 160.1 (d, $J_{\text{C-F}}=245.0$ Hz), 133.6, 131.7 (d, $J_{\text{C-F}}=3.0$ Hz), 130.0, 130.0, 129.5, 128.6, 125.6 (d, $J_{\text{C-F}}=9.0$ Hz), 117.3 (d, $J_{\text{C-F}}=23.0$ Hz), 116.4 (d, $J_{\text{C-F}}=23.0$ Hz), 63.2, 49.9, 47.1, 21.0, 20.1. HRMS calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{FN}_2\text{NaO}_4$ [$\text{M}+\text{Na}^+$] 423.1696, found 423.1692.

苯甲酸 2-(2-(二异丙基胺)-2-氧代乙酰氨基)-4-氟苄基酯(**8f**): 黄色液体。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 10.09 (s, 1H), 8.13~8.06 (m, 2H), 7.94 (dd, $J=10.8, 2.6$ Hz, 1H), 7.56 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.43 (dt, $J=13.8, 6.9$ Hz, 3H), 6.87 (td, $J=8.2, 2.6$ Hz, 1H), 5.39 (s, 2H), 4.97 (dt, $J=13.3, 6.7$ Hz, 1H), 3.60 (dt, $J=13.6, 6.8$ Hz, 1H), 1.49 (d, $J=6.8$ Hz, 6H), 1.28 (d, $J=6.7$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 166.6, 163.2 (d, $J_{\text{C-F}}=246.0$ Hz), 162.0, 160.9, 137.8 (d, $J_{\text{C-F}}=12.0$ Hz), 133.5, 132.6 (d, $J_{\text{C-F}}=10.0$ Hz), 130.0, 129.5, 128.5, 122.0 (d, $J_{\text{C-F}}=4.0$ Hz), 112.0 (d, $J_{\text{C-F}}=22.0$ Hz), 109.8 (d, $J_{\text{C-F}}=36.0$ Hz), 63.4, 49.8, 47.1, 21.0, 20.1. HRMS calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{F-N}_2\text{NaO}_4$ [$\text{M}+\text{Na}^+$] 423.1696, found 423.1687.

苯甲酸 1-(2-(2-(二异丙基胺)-2-氧代乙酰氨基)苄基)乙酯(**8g**): 黄色液体。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.95 (s, 1H), 8.16~8.02 (m, 2H), 7.93 (dd, $J=8.1, 0.8$ Hz, 1H), 7.57~7.51 (m, 1H), 7.48 (dd, $J=7.8, 1.4$ Hz, 1H), 7.41 (dd, $J=10.7, 4.7$ Hz, 2H), 7.34 (td, $J=8.0, 1.5$ Hz, 1H), 7.20 (td, $J=7.6, 1.1$ Hz, 1H), 6.22 (q, $J=6.7$ Hz, 1H), 4.94 (dt, $J=13.3, 6.7$ Hz, 1H), 3.60 (dt, $J=13.6, 6.8$ Hz, 1H), 1.75 (d, $J=6.7$ Hz, 3H), 1.52 (dd, $J=6.8, 2.0$ Hz, 6H), 1.29 (t, $J=6.4$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 166.3, 162.6, 161.2, 134.6, 133.3, 132.3, 129.9, 129.9, 129.0, 128.5, 127.8, 125.9, 123.9, 70.5, 49.8, 47.0, 21.0, 21.0, 20.8, 20.2. HRMS calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{NaO}_4$ [$\text{M}+\text{Na}^+$] 419.1947, found 419.1939.

辅助材料(Supporting Information) 所有目标化合物的核磁共振氢谱和碳谱。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] Engle, K. M.; Mei, T. S.; Wasa, M.; Yu, J. Q. *Acc. Chem. Res.* **2011**, 45, 788.
- [2] Bariwal, J.; Van der Eycken, E. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 9283.
- [3] Louillat, M. L.; Patureau, F. W. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 901.
- [4] Shang, X. J.; Liu, Z. Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, 35, 522 (in Chinese). (尚筱洁, 柳忠全, 有机化学, **2015**, 35, 522.)
- [5] Shang, X. J.; Liu, Z. Q. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 3253.
- [6] Luo, F. H.; Long, Y.; Li, Z. K.; Zhou, X. G. *Acta Chim. Sinica* **2016**, 74, 805 (in Chinese). (罗飞华, 龙洋, 李正凯, 周向葛, 化学学报, **2016**, 74, 805.)
- [7] Ni, C. F.; Zhu, L. G.; Hu, J. B. *Acta Chim. Sinica* **2015**, 73, 90 (in Chinese). (倪传法, 朱林桂, 胡金波, 化学学报, **2015**, 73, 90.)
- [8] Xu, J. B.; Chen, P. H.; Ye, J. X.; Liu, G. S. *Acta Chim. Sinica* **2015**, 73, 1294 (in Chinese). (徐佳斌, 陈品红, 叶金星, 刘国生, 化学学报, **2015**, 73, 1294.)
- [9] Li, T. T.; Yu, P.; Lin, J. S.; Zhi, Y. G.; Liu, X. Y. *Chin. J. Chem.* **2016**, 34, 490.
- [10] Colby, D. A.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 624.
- [11] Chen, X.; Engle, K. M.; Wang, D. H.; Yu, J. Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 5094.
- [12] Gang, F. L.; Xu, G. L.; Dong, T. S.; Yang, L.; Du, Z. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, 35, 1428 (in Chinese). (刚芳莉, 徐光利, 董涛生, 杨丽, 杜正银, 有机化学, **2015**, 35, 1428.)
- [13] He, J. Q.; Lou, S. J.; Xu, D. Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, 36, 1218 (in Chinese). (何将旗, 娄绍杰, 许丹倩, 有机化学, **2016**, 36, 1218.)
- [14] Chen, T. B.; Zhang, M. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, 35, 813 (in Chinese). (陈天保, 章明, 有机化学, **2015**, 35, 813.)
- [15] Dick, A. R.; Hull, K. L.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2300.
- [16] Kalyani, D.; Sanford, M. S. *Org. Lett.* **2005**, 7, 4149.
- [17] Chen, X.; Hao, X. S.; Goodhue, C. E.; Yu, J. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6790.
- [18] Wang, W. H.; Luo, F.; Zhang, S. H.; Cheng, J. J. *Org. Chem.* **2010**, 75, 2415.
- [19] Roane, J.; Daugulis, O. *Org. Lett.* **2013**, 15, 5842.
- [20] Wang, Z.; Kuninobu, Y.; Kanai, M. *Org. Lett.* **2014**, 16, 4790.
- [21] Wu, X. S.; Zhao, Y.; Ge, H. B. *Chem. Asian J.* **2014**, 9, 2736.
- [22] Zhao, S.; Chen, F. J.; Liu, B.; Shi, B. F. *Sci. China Chem.* **2015**, 58, 1302.
- [23] Wang, C.; Chen, C. P.; Zhang, J. Y.; Han, J.; Wang, Q.; Guo, K.; Liu, P.; Guan, M. Y.; Yao, Y. M.; Zhao, Y. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 9884.
- [24] Wang, Q.; Han, J.; Wang, C.; Zhang, J. Y.; Huang, Z. B.; Shi, D. Q.; Zhao, Y. S. *Chem. Sci.* **2014**, 5, 4962.
- [25] Han, J.; Liu, P.; Wang, C.; Wang, Q.; Zhang, J. Y.; Zhao, Y. W.; Shi, D. Q.; Huang, Z. B.; Zhao, Y. S. *Org. Lett.* **2014**, 16, 5682.
- [26] Chen, C. P.; Wang, C.; Zhang, J. Y.; Zhao, Y. S. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 942.
- [27] Liu, P.; Han, J.; Chen, C. P.; Shi, D. Q.; Zhao, Y. S. *RSC Adv.* **2015**, 5, 28430.
- [28] Hu, J. D.; Li, G. B.; Yuan, C. C.; Huang, Z. B.; Shi, D. Q.; Zhao, Y. S. *J. Org. Chem.* **2016**, 18, 5998.

(Li, L.; Lu, Z.)