钯(II)催化共轭二烯的需氧氧化 1,2-双乙酰氧基化反应

居辰阳^a 吴正兴^{*,a} 李云艺^a 张万斌^{*,a}

(上海交通大学化学化工学院 变革性分子前沿科学中心 上海市手性药物分子工程重点实验室 上海 200240)

摘要 邻二醇类化合物在农药、手性医药以及精细化学品等方面具有重要的用途. 发展了一种钯(II)催化共轭二烯的 1,2-双乙酰氧基化的方法, 利用简单易得的醋酸作为氧源, 氧气作为氧化剂, 高区域选择性地实现了共轭二烯的 1,2-双乙酰氧基化反应. 本方法对芳基、酯基和羰基等取代的共轭二烯具有良好的底物适应性, 催化产物经过简单醇解或水解转化为邻二醇化合物, 是一种高效合成邻二醇类化合物的新策略.

关键词 钯; 共轭二烯; 1,2-双乙酰氧基化; 邻二醇

Palladium(II)-Catalyzed Aerobic 1,2-Diacetoxylation of Conjugated Dienes

Ju, Chenyang Wu, Zhengxing* Li, Yunyi Zhang, Wanbin*

(Shanghai Key Laboratory for Molecular Engineering and Chiral Drugs, Frontiers Science Center for Transformative Molecules, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, 200240)

Abstract 1,2-Diols have important applications in pesticides, chiral medicines and fine chemicals. A Pd(II)-catalyzed 1,2-diacetoxylation method using readily available acetic acid as the oxygen source and oxygen as the oxidant was developed. For the 1,2-diacetoxylation of conjugated dienes, the reaction proceeds with high 1,2-regioselectivity. This protocol has good substrate scope for conjugated dienes possessing aryl-, ester- and carbonyl groups. The catalytic products can be transformed to 1,2-diols through simple alcoholysis or hydrolysis, therefore it is an efficient method for the synthesis of 1,2-diols.

Keywords palladium; conjugated diene; 1,2-diacetoxylation; 1,2-diol

邻二醇作为一类重要的化合物在农药、手性医药以及精细化学品等方面都有重要的用途(图1)^[1]. 通过烯烃的 1,2-双氧基化反应合成邻二醇是一种简单高效的策略, 其中单烯烃的 1,2-双氧基化反应报道较多^[2]. 同单烯烃相比, 共轭二烯的 1,2-双氧基化反应得到的产物中存在可进一步转化的双键, 更易于衍生, 但反应中存在 1,2-和 1,4-双氧基化反应的区域选择性问题, 有关研究相对较少^[3-7]. 过渡金属催化的反应作为一种高效方法在共轭二烯的 1,2-双氧基化反应中也有报道^[4-7], 相关的合成方法可分为三类(Scheme 1, a): 第一类是金属钌或钨催化的共轭二烯的 1,2-双羟化反应^[4]; 第二类是金属铂或铑催化的共轭二烯的 1,2-双硼基化反应, 后经双氧

水氧化得到邻二醇产物^[5]; 第三类是铜催化下共轭二烯的 1,2-双乙酰氧基化反应, 再经水解或醇解得到邻二醇产物, 但存在 1,2-和 1,4-双乙酰氧基化的区域选择性较难控制的问题^[6]. 相比以上报道的过渡金属, 钯催化烯烃的氧化官能化反应中^[8], 部分催化体系可以使用氧气代替以上报道中过氧化物等氧化剂^[8e-8i]. 但目前钯催化的共轭二烯的双氧基化主要集中在 1,4-双氧基化反应^[3c-3h], 通过共轭二烯的 1,2-双氧基化反应得到邻二醇产物的例子很少(Scheme 1, b)^[7]. 江焕峰小组^[7a]报道了一例醋酸钯/ α,α,α -三叔吡啶催化下联硼酸频哪醇酯(B₂pin₂)促进的共轭二烯的 1,2-双乙酰氧基化反应, 该反应利用氧气为氧化剂, 先通过双官能化得到 1,2-硼基乙酰氧基化中间

* Corresponding authors. E-mail: wzxtheway@sjtu.edu.cn; wanbin@sjtu.edu.cn

Received April 16, 2020; revised May 19, 2020; published online May 27, 2020.

Dedicated to the 40th anniversary of Chinese Journal of Organic Chemistry

Project supported by the Shanghai Municipal Education Commission (No. 201701070002E00030), the Shanghai Sailing Program (No. 19YF1421900), the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (No. 19JC1430100), and the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21620102003, 21831005, 21901158, 21991112).

上海市教育委员会(No. 201701070002E00030)、上海市青年科技英才扬帆计划(No. 19YF1421900)、上海市科学技术委员会(No. 19JC1430100)和国家自然科学基金(Nos. 21620102003, 21831005, 21901158, 21991112)资助项目.

图1 重要的邻二醇化合物
Figure 1 Important 1,2-diols

图式1 由共轭二烯制备邻二醇类化合物

Scheme 1 Preparation of 1,2-diols from conjugated dienes

体, 中间体在体系中再经过氧化最终得到 1,2-双乙酰氧基化产物. Tokunaga 和 Murayama 等^[7b]报道了一例负载钯催化的 1,3-丁二烯的双羟化反应, 但该反应中 1,2-和 1,4-双羟基化反应的选择性难以控制.

尽管近年来过渡金属催化的共轭二烯的 1,2-双氧基化反应取得了不少进展^[4-7], 但是开发体系简单、以氧气为氧化剂、通过共轭二烯的高区域选择性 1,2-双氧基化反应实现邻二醇的合成仍具有重要意义. 因此, 本工作结合本课题组^[8c-8j,9-10]在烯烃双官能化和烯丙基取代领

域的积累, 开发了在醋酸钯催化下, 无需引入配体和特殊试剂, 利用氧气为氧化剂, 高区域选择性地实现共轭二烯的 1,2-双乙酰氧基化反应, 催化产物经简单醇解或水解就可以得到一系列邻二醇类化合物(Scheme 1, c).

1 结果与讨论

1.1 反应条件优化

以端位苯基取代的二烯 **1a** 为底物, 醋酸(AcOH)为氧源, 醋酸钯(Pd(OAc)₂)为催化剂, 氧气为氧化剂进行初始反应条件的探索. 通过对一系列溶剂进行筛选, 发现在乙腈(MeCN)中反应可以顺利进行, 以 39%收率得到 1,2-双乙酰氧基化产物 **2a**(表 1, Entry 1), 并且体系中没有发现 1,4-双乙酰氧基化产物. 反应在醋酸溶剂中也能以稍低的收率(27%)得到产物 **2a** (Entry 2). 因此在乙腈溶剂中对醋酸的用量进行了考察(Entries 3~6), 结果显示当加入 3 equiv.醋酸时收率最高(Entry 4), 醋酸用量继续提高后收率下降(Entries 5, 6). 考虑到钯盐种类可能对反应影响较大, 对几种不同的二价钯和零价钯进

表1 反应条件的优化^a

Table 1 Optimization of the reaction conditions

Entry	Catalyst	AcOH/equiv.	Yield ^b / % of 2a
1	Pd(OAc) ₂	2.5	39
2 ^c	Pd(OAc) ₂	2.5	27
3	Pd(OAc) ₂	2	31
4	Pd(OAc) ₂	3	58
5	Pd(OAc) ₂	3.5	40
6	Pd(OAc) ₂	4	30
7	PdBr ₂	3	ND
8	PdCl ₂ (MeCN) ₂	3	ND
9	PdI ₂	3	ND
10	Pd(OCOCF ₃) ₂	3	ND
11	Pd(PPh ₃) ₄	3	ND
12	Pd ₂ (dba) ₃	3	37
13 ^d	Pd(OAc) ₂	3	65
14 ^e	Pd(OAc) ₂	3	63
15 ^{d,f}	Pd(OAc) ₂	3	35
16 ^{d,g}	Pd(OAc) ₂	3	65
17 ^{d,h}	Pd(OAc) ₂	3	58
18 ^{d,i}	Pd(OAc) ₂	3	64
19 ^{d,j}	Pd(OAc) ₂	3	54
20 ^{d,k}	Pd(OAc) ₂	3	72
21 ^{d,l}	Pd(OAc) ₂	3	70

^a Unless otherwise noted, the reactions were carried out using diene **1a** (0.2 mmol, 1 equiv.), Pd salts (10 mol%), AcOH (0.6 mmol, 3.0 equiv.), MeCN (2 mL) at 70 °C for 24 h in a sealed tube charged with O₂; ^b isolated yields; ^c solvent is AcOH; ^d 4Å MS (30 mg); ^e 4Å MS (100 mg); ^f 12 h; ^g 48 h; ^h 60 °C; ⁱ 80 °C; ^j MeCN (1 mL); ^k MeCN (3 mL); ^l MeCN (4 mL).

行考察(Entries 7~12). 遗憾的是常用的二价钯如溴化钯(PdBr_2)、乙腈氯化钯($\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$)、碘化钯(PdI_2)和三氟乙酸钯($\text{Pd}(\text{OCOCF}_3)_2$)均不能催化反应的进行(Entries 7~10). 据此推测醋酸钯中的氧钯键对于反应的进行至关重要, 而其它二价钯盐难以通过在体系中形成醋酸钯中的氧钯键来催化反应进行. 零价钯如四三苯基膦钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)也未能催化反应进行(Entry 11), 但三(二亚苺基丙酮)二钯($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)可以催化反应进行(Entry 12), 这可能是因为 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 在反应体系中和 AcOH 经氧气氧化后原位形成了醋酸钯进而催化反应进行. 反应中加入分子筛能在一定程度上抑制钯黑的形成从而促进反应的进行^[11], 因此对 4Å 分子筛(4Å MS)的用量进行考察, 结果显示当加入 30 mg 4Å 分子筛时产物 **2a** 的收率进一步提高至 65% (Entry 13), 继续增加 4Å MS 产率没有提高(Entry 14). 通过对反应时间和温度的筛选(Entries 15~18), 确定了反应时间 24 h 和反应温度 70 °C 为最优的反应条件. 最后对反应中底物的浓度进行了考察(Entries 19~21), 发现底物浓度进一步提高会

导致未反应的原料增多从而导致收率偏低(Entry 19), 而当浓度减小时, 收率提升至 72% (Entry 20). 进一步减小底物浓度收率没有继续提高(Entry 21).

1.2 底物范围拓展

基于最优的反应条件, 对共轭二烯的底物范围进行了考察(表 2). 端位苺基取代的二烯底物 **1b** 和 **1c** 相比苺基取代底物 **1a** 表现出更好的反应活性(Entries 1~3), 其中对于烯烃碳链在苺环 β 位的底物 **1b** 收率达 82% (Entry 2). 继而对苺环上不同位置的取代基进行考察, 发现无论是吸电基团还是供电基团, 反应都能顺利进行并且以较好的收率得到目标产物(Entries 4~12). 对于含有氧杂环的二烯底物 **1m**, 反应也可以进行, 以 73% 的收率得到目标产物(Entry 13). 反应体系对端位酯基取代的二烯底物也可以适用, 如 **1n** 和 **1o** 都取得了较好的收率(Entries 14, 15). 也尝试了以山梨酸乙酯 **1p** 作底物, 反应以 1.5 : 1 的非对映选择性和 61% 的产率得到了产物(Entry 16). 当端位为羰基取代时反应得到中等收率

表 2 共轭二烯的范围^a
Table 2 Scope of conjugated dienes

Entry	Conjugated diene 1	Product 2	Yield ^b /%
	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{4Å MS, O}_2, 70\text{ °C, 24 h}]{\text{Pd}(\text{OAc})_2 (10\text{ mol\%}), \text{AcOH} (3\text{ equiv.}), \text{MeCN}} \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OAc})-\text{CH}_2\text{OAc}$		
1			72
2			82
3			76
4			76
5			74
6			71

续表

Entry	Conjugated diene 1	Product 2	Yield ^b /%
7			70
8			75
9			72
10			71
11			73
12			69
13			73
14			62
15			65
16			61 (<i>dr</i> : 1.5 : 1)
17			55
18			ND

^aUnless otherwise noted, the reactions were carried out using diene **1** (0.2 mmol, 1 equiv.), Pd(OAc)₂ (10 mol%), 4Å molecular sieves (30 mg), AcOH (0.6 mmol, 3.0 equiv.), MeCN (3 mL) at 70 °C for 24 h in a sealed tube charged with O₂. ^bIsolated yields.

(Entry 17). 对端位烷基取代的二烯底物, 反应只发现了少量 1,4-双乙酰氧基化产物, 未发现 1,2-双乙酰氧基化产物(Entry 18). 根据以上结果可以看出底物端位具有共轭效应的基团可以促进反应的进行, 并且区域选择性

地实现 1,2-双乙酰氧基化反应.

1.3 催化产物的转化和可能的反应机理

反应得到的 1,2-双乙酰氧基化产物可以经过简单醇解或水解转化为邻二醇化合物. 例如产物 **2a** 在甲醇溶

液中引入碳酸钾以 74% 的收率得到邻二醇化合物 **3a**, 产物 **2n** 在甲醇/1,4-二氧六环/水的混合溶液中引入氢氧化钠以 71% 的收率生成 **3n** (Scheme 2).

图式 2 产物的转化

Scheme 2 Transformation of products

基于实验结果和文献报道^[8], 推测了该 1,2-双乙酰氧基化反应可能的机理(Scheme 3, 为了简化可配位的乙腈溶剂没有标出). 首先醋酸钯与二烯底物 **1** 配位形成钯络合物 **A**^[8i,8x]. 继而络合物 **A** 经过氧钯化过程得到 π -烯丙基钯物种 **B**. 根据表 1 (Entries 7~10) 中醋酸钯之外的其它二价钯均不能催化反应进行, 推测络合物 **A** 中醋酸钯的氧钯键的存在对于反应的进行很重要, 据此进一步推测从络合物 **A** 转化为 π -烯丙基钯物种 **B** 是经过顺式氧钯化的过程. 最后 π -烯丙基钯物种 **B** 再经过第二次乙酰氧基化得到 1,2-双乙酰氧基化产物 **2**. 根据表 2 (Entry 16) 中山梨酸乙酯底物 **1p** 得到 1.5 : 1 的非对映选择性, 推测在由 π -烯丙基钯物种 **B** 形成产物 **2** 的过程中顺式和反式乙酰氧基化都是可行的. 反应生成的零价钯和醋酸被氧气氧化为醋酸钯继续催化反应.

图式 3 推测的反应机理

Scheme 3 Proposed reaction mechanism

2 结论

报道了在醋酸钯催化下, 无需引入配体和特殊试剂, 利用醋酸为氧源和氧气为氧化剂, 高区域选择性地实现共轭二烯的 1,2-双乙酰氧基化反应. 反应体系对芳基、酯基和羰基等取代的共轭二烯具有良好的底物适应

性. 催化产物经过简单醇解或水解可以转化为邻二醇类化合物, 为合成邻二醇类化合物提供了有效的新途径.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

所有分离物质的 ^1H NMR 谱、 ^{13}C NMR 谱在 Bruker Advance III HD 400 型或 Bruker Advance III HD 500 核磁共振仪上测定. ^1H NMR 的内标为 TMS (δ 0.0), ^{13}C NMR 的内标为 CDCl_3 (δ 77.0). 高分辨质谱使用 Waters UPLC-Q/TOF Mass Spectrometer 质谱仪测得. 采用硅胶(100~200 目)进行柱层析分离. 除非另有说明, 所有试剂和溶剂均购自商业供应商, 未经进一步纯化. 所有底物 **1** 均按文献^[12]方法合成.

3.2 实验方法

3.2.1 钯(II)催化共轭二烯的 1,2-双乙酰氧基化产物 **2** 的合成

在 35 mL 的封管中加入醋酸钯(4.5 mg, 0.02 mmol, 0.1 equiv.)、4Å 分子筛(30 mg)和 3 mL 干燥乙腈, 于室温下搅拌 15 min. 搅拌均匀后, 利用氧气球将封管中的气体置换成氧气, 然后用微量进样器加入醋酸(36 mg, 0.6 mmol, 3 equiv.)和共轭二烯 **1** (0.2 mmol, 1 equiv.), 反应体系在 70 $^\circ\text{C}$ 下反应 24 h. 反应完成后, 待体系冷却至室温, 用硅胶过滤, 乙酸乙酯为洗脱剂, 溶剂经减压旋蒸除去, 所得混合物经过柱层析(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=10:1$)分离得到产物 **2**.

(*E*)-4-苯基-丁-3-烯-1,2-二乙酸酯(**2a**)^[13]: 黄色粘稠状液体, 35.7 mg, 收率为 72%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.41~7.27 (m, 5H), 6.70 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 6.12 (dd, $J=16.0, 7.2$ Hz, 1H), 5.70~5.63 (m, 1H), 4.33 (dd, $J=11.6, 3.6$ Hz, 1H), 4.18 (dd, $J=11.6, 6.8$ Hz, 1H), 2.12 (s, 3H), 2.08 (s, 3H).

(*E*)-4-(2-萘基)-丁-3-烯-1,2-二乙酸酯(**2b**)^[13]: 无色液体, 48.9 mg, 收率为 82%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.06 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.86~7.84 (m, 1H), 7.81 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.59~7.42 (m, 5H), 6.15 (dd, $J=16.0, 7.0$ Hz, 1H), 5.81~5.76 (m, 1H), 4.41 (dd, $J=12.0, 4.0$ Hz, 1H), 4.27 (dd, $J=11.5, 7.0$ Hz, 1H), 2.16 (s, 3H), 2.10 (s, 3H).

(*E*)-4-(1-萘基)-丁-3-烯-1,2-二乙酸酯(**2c**): 无色液体, 45.3 mg, 收率为 76%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.83~7.78 (m, 3H), 7.75 (s, 1H), 7.58 (dd, $J=8.5, 1.5$ Hz, 1H), 7.49~7.44 (m, 2H), 6.87 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 6.25 (dd, $J=16.0, 7.0$ Hz, 1H), 5.75~5.70 (m, 1H), 4.37 (dd, $J=12.0, 4.0$ Hz, 1H), 4.22 (dd, $J=12.0, 7.0$ Hz, 1H), 2.14 (s, 3H), 2.09 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ :

170.7, 170.1, 134.6, 133.4, 133.3, 133.3, 128.3, 128.1, 127.7, 127.2, 126.4, 126.2, 123.3, 72.2, 65.0, 21.2, 20.8; HRMS (ESI) calcd for $C_{18}H_{22}NO_4$ $[M+NH_4]^+$ 316.1549, found 316.1552.

(*E*)-4-(4-甲氧基苯基)-丁-3-烯-1,2-二乙酸酯(**2d**)^[13]: 黄色粘稠状液体, 42.3 mg, 收率为 76%. ¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.32 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.86 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.65 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 5.98 (dd, $J=16.0$, 7.2 Hz, 1H), 5.68~5.61 (m, 1H), 4.32 (dd, $J=11.8$, 3.8 Hz, 1H), 4.17 (dd, $J=11.8$, 7.2 Hz, 1H), 3.81 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), 2.08 (s, 3H).

(*E*)-4-(4-甲基苯基)-丁-3-烯-1,2-二乙酸酯(**2e**)^[13]: 黄色粘稠状液体, 38.8 mg, 收率为 74%. ¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.28 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.13 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.68 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 6.06 (dd, $J=16.0$, 7.2 Hz, 1H), 5.68~5.63 (m, 1H), 4.32 (dd, $J=12.0$, 4.0 Hz, 1H), 4.17 (dd, $J=12.0$, 7.2 Hz, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), 2.08 (s, 3H).

(*E*)-4-(3-甲基苯基)-丁-3-烯-1,2-二乙酸酯(**2f**): 黄色粘稠状液体, 37.2 mg, 收率为 71%. ¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.24~7.16 (m, 3H), 7.12~7.07 (m, 1H), 6.68 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 6.11 (dd, $J=16.0$, 7.2 Hz, 1H), 5.70~5.62 (m, 1H), 4.33 (dd, $J=11.6$, 3.6 Hz, 1H), 4.17 (dd, $J=11.6$, 7.2 Hz, 1H), 2.35 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), 2.08 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 170.7, 170.1, 138.2, 135.8, 134.6, 129.1, 128.5, 127.4, 123.9, 122.8, 72.1, 65.0, 21.3, 21.2, 20.8; HRMS (ESI) calcd for $C_{15}H_{18}NaO_4$ $[M+Na]^+$ 285.1103, found 285.1108.

(*E*)-4-(2-甲基苯基)-丁-3-烯-1,2-二乙酸酯(**2g**): 黄色粘稠状液体, 36.7 mg, 收率为 70%. ¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.44~7.38 (m, 1H), 7.20~7.12 (m, 3H), 6.93 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 6.00 (dd, $J=16.0$, 7.2 Hz, 1H), 5.71~5.64 (m, 1H), 4.34 (dd, $J=12.0$, 4.0 Hz, 1H), 4.20 (dd, $J=12.0$, 7.2 Hz, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 2.09 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ : 170.7, 170.1, 135.8, 135.0, 132.5, 130.4, 128.2, 126.1, 125.8, 124.4, 72.3, 65.0, 21.2, 20.8, 19.7; HRMS (ESI) calcd for $C_{15}H_{18}NaO_4$ $[M+Na]^+$ 285.1103, found 285.1108.

(*E*)-4-(4-氟苯基)-丁-3-烯-1,2-二乙酸酯(**2h**)^[13]: 黄色粘稠状液体, 39.9 mg, 收率为 75%. ¹H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.37~7.33 (m, 2H), 7.04~6.99 (m, 2H), 6.67 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 6.04 (dd, $J=16.0$, 7.0 Hz, 1H), 5.67~5.62 (m, 1H), 4.32 (dd, $J=12.0$, 4.0 Hz, 1H), 4.17 (dd, $J=12.0$, 7.0 Hz, 1H), 2.12 (s, 3H), 2.08 (s, 3H).

(*E*)-4-(3-氟苯基)-丁-3-烯-1,2-二乙酸酯(**2i**): 黄色粘

稠状液体, 38.3 mg, 收率为 72%. ¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.33~7.27 (m, 1H), 7.18~7.12 (m, 1H), 7.12~7.06 (m, 1H), 7.01~6.93 (m, 1H), 6.67 (d, $J=15.6$ Hz, 1H), 6.13 (dd, $J=15.6$, 6.8 Hz, 1H), 5.69~5.61 (m, 1H), 4.33 (dd, $J=11.6$, 3.2 Hz, 1H), 4.18 (dd, $J=11.6$, 7.6 Hz, 1H), 2.13 (s, 3H), 2.09 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 170.7, 170.0, 163.0 (d, $J=245.8$ Hz), 138.1 (d, $J=7.6$ Hz), 133.2 (d, $J=2.6$ Hz), 130.1 (d, $J=8.4$ Hz), 124.5, 122.6 (d, $J=2.8$ Hz), 115.2 (d, $J=21.3$ Hz), 113.1 (d, $J=21.8$ Hz), 71.8, 64.8, 21.1, 20.8; ¹⁹F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ : -113.2; HRMS (ESI) calcd for $C_{14}H_{15}FNaO_4$ $[M+Na]^+$ 289.0852, found 289.0857.

(*E*)-4-(2-氟苯基)-丁-3-烯-1,2-二乙酸酯(**2j**): 黄色粘稠状液体, 37.8 mg, 收率为 71%. ¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.46~7.39 (m, 1H), 7.28~7.22 (m, 1H), 7.10 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.07~7.00 (m, 1H), 6.83 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 6.23 (dd, $J=16.4$, 6.8 Hz, 1H), 5.72~5.64 (m, 1H), 4.34 (dd, $J=12.0$, 4.0 Hz, 1H), 4.19 (dd, $J=12.0$, 7.0 Hz, 1H), 2.13 (s, 3H), 2.08 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ : 170.7, 170.1, 160.4 (d, $J=250.3$ Hz), 129.6 (d, $J=8.6$ Hz), 127.8 (d, $J=3.4$ Hz), 126.8 (d, $J=3.4$ Hz), 125.8 (d, $J=5.4$ Hz), 124.2 (d, $J=3.6$ Hz), 123.7 (d, $J=12.1$ Hz), 115.8 (d, $J=22.1$ Hz), 72.1, 64.9, 21.1, 20.8; ¹⁹F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ : -117.3; HRMS (ESI) calcd for $C_{14}H_{15}FNaO_4$ $[M+Na]^+$ 289.0852, found 289.0857.

(*E*)-4-(4-三氟甲基苯基)-丁-3-烯-1,2-二乙酸酯(**2k**): 黄色粘稠状液体, 46.1 mg, 收率为 73%. ¹H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.58 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.48 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 6.73 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 6.22 (dd, $J=16.0$, 6.5 Hz, 1H), 5.70~5.65 (m, 1H), 4.35 (dd, $J=12.0$, 4.0 Hz, 1H), 4.19 (dd, $J=12.0$, 7.0 Hz, 1H), 2.13 (s, 3H), 2.09 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ : 170.6, 170.0, 139.3 (q, $J=1.2$ Hz), 132.8, 130.1 (q, $J=32.5$ Hz), 126.8, 125.9, 125.6 (q, $J=3.8$ Hz), 124.0 (q, $J=270.2$ Hz), 71.7, 64.7, 21.1, 20.8; ¹⁹F NMR (470 MHz, $CDCl_3$) δ : -62.6; HRMS (ESI) calcd for $C_{15}H_{19}F_3NO_4$ $[M+NH_4]^+$ 334.1266, found 334.1272.

(*E*)-4-(4-氯苯基)-丁-3-烯-1,2-二乙酸酯(**2l**)^[13]: 黄色粘稠状液体, 38.9 mg, 收率为 69%. ¹H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.33~7.28 (m, 4H), 6.66 (dd, $J=16.0$, 1.0 Hz, 1H), 6.10 (dd, $J=16.0$, 7.0 Hz, 1H), 5.67~5.62 (m, 1H), 4.33 (dd, $J=11.5$, 4.0 Hz, 1H), 4.17 (dd, $J=12.0$, 7.0 Hz, 1H), 2.12 (s, 3H), 2.08 (s, 3H).

(*E*)-4-(苯并[d][1,3]二氧杂环戊烯-5-基)-1,2-二乙酸酯(**2m**)^[13]: 黄色粘稠状液体, 42.6 mg, 收率为 73%. ¹H

NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.91 (d, $J=1.6$ Hz, 1H), 6.82 (dd, $J=8.0, 1.6$ Hz, 1H), 6.76 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.61 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 5.96 (s, 2H), 5.92 (dd, $J=16.0, 7.2$ Hz, 1H), 5.66~5.60 (m, 1H), 4.31 (dd, $J=12.0, 4.0$ Hz, 1H), 4.16 (dd, $J=12.0, 7.2$ Hz, 1H), 2.11 (s, 3H), 2.08 (s, 3H).

(*E*)-5-苯氧基-5-羧基-戊-3-烯-1,2-二乙酸酯(**2n**): 淡黄色粘稠状液体, 36.2 mg, 收率为 62%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.42~7.37 (m, 2H), 7.26~7.23 (m, 1H), 7.14~7.10 (m, 2H), 7.05 (dd, $J=16.0, 5.0$ Hz, 1H), 6.26 (dd, $J=16.0, 2.0$ Hz, 1H), 5.75~5.70 (m, 1H), 4.37 (dd, $J=11.5, 4.0$ Hz, 1H), 4.19 (dd, $J=11.5, 6.5$ Hz, 1H), 2.17 (s, 3H), 2.10 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 170.5, 169.7, 163.9, 150.4, 143.0, 129.5, 126.0, 122.9, 121.4, 70.1, 63.9, 20.9, 20.7; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{NO}_6$ $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 310.1291, found 310.1286.

(*E*)-5-苄氧基-5-羧基-戊-3-烯-1,2-二乙酸酯(**2o**): 淡黄色粘稠状液体, 39.8 mg, 收率为 65%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.41~7.34 (m, 5H), 6.91 (dd, $J=15.5, 5.0$ Hz, 1H), 6.13 (dd, $J=16.0, 1.5$ Hz, 1H), 5.69~5.65 (m, 1H), 5.20 (s, 2H), 4.31 (dd, $J=12.0, 4.0$ Hz, 1H), 4.12 (dd, $J=11.5, 6.5$ Hz, 1H), 2.12 (s, 3H), 2.07 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 170.5, 169.7, 165.3, 141.5, 135.6, 128.6, 128.4, 128.4, 123.4, 70.1, 66.6, 64.0, 20.8, 20.7; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NO}_6$ $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 324.1447, found 324.1452.

(*E*)-6-乙氧基-6-羧基-己-4-烯-2,3-二乙酸酯(**2p**): 淡黄色粘稠状液体, 31.5 mg, 产率为 61%, $dr=1.5:1$. Major ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.83 (dd, $J=15.8, 5.3$ Hz, 1H), 6.01 (dd, $J=15.8, 1.6$ Hz, 1H), 5.51~5.46 (m, 1H), 5.11~5.06 (m, 1H), 4.24~4.18 (m, 2H), 2.14 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 1.31 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.23 (d, $J=6.4$ Hz, 3H); Minor ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.85 (dd, $J=16.0, 5.6$ Hz, 1H), 6.03 (dd, $J=16.0, 1.6$ Hz, 1H), 5.58~5.52 (m, 1H), 5.16~5.09 (m, 1H), 4.26~4.19 (m, 2H), 2.13 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.31 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.25 (d, $J=6.4$ Hz, 3H); The mixture ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 170.3, 170.0, 169.7, 169.6, 165.6, 165.5, 141.0, 140.5, 124.0, 123.9, 73.3, 73.2, 70.0, 69.8, 60.8, 21.0, 21.0, 20.8, 20.8, 15.9, 14.9, 14.2; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{NO}_6$ $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 276.1447, found 276.1451.

(*E*)-5-苯基-5-羧基-丁-3-烯-1,2-二乙酸酯(**2q**): 黄色粘稠状液体, 30.4 mg, 收率为 55%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.44~7.36 (m, 3H), 7.17~7.09 (m, 2H), 7.05 (dd, $J=16.0, 4.8$ Hz, 1H), 6.26 (d, $J=15.2$ Hz, 1H), 5.77~5.69 (m, 1H), 4.37 (dd, $J=11.6, 3.6$ Hz, 1H), 4.19

(dd, $J=11.6, 6.4$ Hz, 1H), 2.17 (s, 3H), 2.10 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 170.5, 169.7, 163.9, 150.4, 143.0, 129.5, 126.0, 122.9, 121.4, 70.1, 63.9, 20.9, 20.7; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{NO}_5$ $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 294.1341, found 294.1347.

3.2.2 产物的衍生

在反应瓶中加入的反应产物 **2a** (24.8 mg, 0.1 mmol, 1 equiv.), 溶于甲醇(0.8 mL), 在 0 °C 时加入碳酸钾 (138 mg, 1 mmol, 10 equiv.), 在室温下搅拌 4 h. 反应完成后, 用盐酸(3 mol/L)酸化, 再用二氯甲烷萃取(5 mL $\times$ 3), 之后用饱和碳酸氢钠溶液(5 mL)和饱和食盐水洗涤(5 mL), 合并有机相, 有机相经无水硫酸钠干燥后, 通过减压旋蒸除去溶剂, 所得混合物利用柱层析(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=3:1$)进行分离纯化后得到产物 **3a**.

(*E*)-4-苯基-丁-3-烯-1,2-二醇(**3a**)^[14]: 无色粘稠状液体, 12.1 mg, 产率为 74%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.41~7.37 (m, 2H), 7.35~7.30 (m, 2H), 7.28~7.23 (m, 1H), 6.70 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 6.21 (dd, $J=16.0, 6.4$ Hz, 1H), 4.48~4.40 (m, 1H), 3.76 (dd, $J=11.2, 3.6$ Hz, 1H), 3.61 (dd, $J=11.2, 7.2$ Hz, 1H).

在反应瓶中加入反应产物 **2n** (29.2 mg, 0.1 mmol, 1 equiv.), 在 0 °C 时加入氢氧化钠(20 mg, 0.5 mmol, 5 equiv.), 再加入 0.25 mL 甲醇, 0.3 mL 二氧六环和 50 μL 水, 在室温下搅拌 4 h. 反应完成后, 用盐酸(3 mol/L)酸化, 通过减压旋蒸除去溶剂, 所得混合物利用柱层析(乙酸乙酯/乙醇, $V:V=2:1$)进行分离纯化后得到产物 **3n**.

(*E*)-4,5-二羟基-2-烯基戊酸(**3n**)^[15]: 无色粘稠状液体, 9.8 mg, 产率为 74%. ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.94 (dd, $J=15.6, 4.8$ Hz, 1H), 6.07 (dd, $J=15.6, 1.6$ Hz, 1H), 4.34~4.28 (m, 1H), 3.63~3.53 (m, 2H).

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **2** 的 ^1H NMR 和 ^{13}C 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] (a) Borchering, D. R.; Narayanan, S.; Hasobe, M.; McKee, J. G.; Keller, B. T.; Borchardt, R. T. *J. Med. Chem.* **1988**, *31*, 1729.
(b) Smith III, A. B.; Chen, S. S.; Nelson, F. C.; Reichert, J. M.; Salvatore, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12013.
(c) Kang, S. H.; Jeong, J. W.; Hwang, Y. S.; Lee, S. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1392.
(d) Ni, L.; Zhou, X.; Ma, J.; Zhang, X.-M.; Li, C.-J.; Li, L.; Yang, D.-J.; Shao, Y.-Y.; Zhou, S.-B.; Zhang, T.-T.; Zhang, D.-M. *J. Asian. Nat. Prod. Res.* **2015**, *17*, 615.
(e) Michael, H.; Arndt, N.; Sophia, W.; Thomas, H. *J. Agric. Food Chem.* **2016**, *64*, 2746.
(f) Mamdouh Nabil, S.; John Refaat, F.; Sachiko, S.; Hideaki, O.;

- Katsuyoshi, M.; Mohamed Salah, K. *Nat. Med.* **2017**, *71*, 321.
- (g) Li, X.; Zhang, W.; Gao, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 2185 (in Chinese).
- (李晓军, 张万斌, 高栓虎, 有机化学, **2018**, *38*, 2185.)
- [2] (a) Punniyamurthy, T.; Velusamy, S.; Iqbal, J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2329.
- (b) Mkhaliid, I. A. I.; Barnard, J. H.; Marder, T. B.; Murphy, J. M.; Hartwig, J. F. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890.
- (c) Liu, C.; Zhang, H.; Shi, W.; Lei, A. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1780.
- (d) Shi, Z.; Zhang, C.; Tang, C.; Jiao, N. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3381.
- (e) Wu, W.; Jiang, H. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1736.
- (f) Campbell, A. N.; Stahl, S. S. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 851.
- (g) Mann, S. E.; Benhamou, L.; Sheppard, T. D. *Synthesis* **2015**, *47*, 3079.
- (h) Kočovský, P.; Bäckvall, J.-E. *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 36.
- (i) Yang, Y.; Lan, J.; You, J. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8787.
- (j) Wang, D.; Weinstein, A. B.; White, P. B.; Stahl, S. S. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2636.
- (k) Tang, X.; Wu, W.; Zeng, W.; Jiang, H. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1092.
- [3] (a) Ely, R. J.; Morken, J. P. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4348.
- (b) Burks, H. E.; Kliman, L. T.; Morken, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9134.
- (c) Bäckvall, J.-E. In *Metal Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2nd ed.; Eds.: De Meijere, A.; Diederich, F., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, p. 479.
- (d) Bäckvall, J.-E.; Andersson, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6374.
- (e) Aranyos, A.; Szabó, K. J.; Bäckvall, J.-E. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2523.
- (f) Itami, K.; Palmgren, A.; Thorarensen, A.; Bäckvall, J.-E. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6466.
- (g) Verboom, R. C.; Persson, B. A.; Bäckvall, J.-E. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3102.
- (h) Zhang, Z.; Mamba, T.; Yamamoto, E.; Murayama, H.; Ishida, T.; Honma, T.; Fujitani, T.; Tokunaga, M. *Appl. Catal. B-Environ.* **2019**, *246*, 100.
- [4] (a) Sinha, S. C.; Keinan, E. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 377.
- (b) Zhang, Y.; Chu, G.; Cui, X.; Han, Z.; Dou, D.; Chen, Y.; Yu, X.; Li, C. *Synlett* **2010**, 1118.
- [5] (a) Kliman, L. T.; Mlynarski, S. N.; Ferris, G. E.; Morken, J. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 521.
- (b) Toribatake, K.; Nishiyama, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 11011.
- (c) Ishiyama, T.; Yamamoto, M.; Miyaura, N. *Chem. Commun.* **1997**, 689.
- [6] Qian, B.; Xiong, H.; Zhu, N.; Ye, C.; Jian, W.; Bao, H. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *57*, 3400.
- [7] (a) Huang, J.; Ouyang, L.; Li, J.; Zheng, J.; Yan, W.; Wu, W.; Jiang, H. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 5090.
- (b) Zhang, Z.; Mamba, T.; Huang, Q.-A.; Murayama, H.; Yamamoto, E.; Honma, T.; Tokunaga, M. *Mol. Catal.* **2019**, *475*, 110502.
- [8] (a) Chen, S.-S.; Wu, M.-S.; Han, Z.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 6641.
- (b) Shen, H.-C.; Wu, Y.-F.; Zhang, Y.; Fan, L.-F.; Han, Z.-Y.; Gong, L.-Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 2372.
- (c) Wu, M.-S.; Fan, T.; Chen, S.-S.; Han, Z.-Y.; Gong, L.-Z. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2485.
- (d) Fan, T.; Shen, H.-C.; Han, Z.-Y.; Gong, L.-Z. *Chin. J. Chem.* **2019**, *37*, 226.
- (e) Wu, Z.; Wen, K.; Zhang, J.; Zhang, W. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2813.
- (f) Wen, K.; Wu, Z.; Huang, B.; Ling, Z.; Gridnev, I. D.; Zhang, W. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 1608.
- (g) Wen, K.; Wu, Z.; Chen, B.; Chen, J.; Zhang, W. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 5618.
- (h) Wu, Z.; Zhang, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 2250 (in Chinese).
- (吴正兴, 张万斌, 有机化学, **2017**, *37*, 2250.)
- (i) Li, Y.; Wu, Z.; Ling, Z.; Chen, H.; Zhang, W. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 486.
- (j) Kou, X.; Li, Y.; Wu, L.; Zhang, X.; Yang, G.; Zhang, W. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5566.
- (k) Wang, A.; Jiang, H.; Chen, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3846.
- (l) Ji, X.; Huang, H.; Wu, W.; Jiang, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5286.
- (m) Xiong, Y.; Sun, Y.; Zhang, G. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 347.
- (n) Cooper, S. P.; Booker-Milburn, K. I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 6496.
- (o) Houlden, C. E.; Bailey, C. D.; Ford, J. G.; Gagné, M. R.; Lloyd-Jones, G. C.; Booker-Milburn, K. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10066.
- (p) Bar, G. L. J.; Lloyd-Jones, G. C.; Booker-Milburn, K. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7308.
- (q) Zhang, J.; Wu, Z.; Xie, F.; Zhang, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 1319 (in Chinese).
- (张金刚, 吴正兴, 谢芳, 张万斌, 有机化学, **2018**, *38*, 1319.)
- (r) Li, G.; Huo, X.; Jiang, X.; Zhang, W. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 2060.
- (s) Wu, Y.; Huo, X.; Zhang, W. *Chem.-Eur. J.* **2020**, *26*, 1.
- (t) Liu, X.; Chen, P.; Wu, F. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 1797 (in Chinese).
- (刘小建, 陈品红, 吴范宏, 有机化学, **2016**, *36*, 1797.)
- (u) Geng, D. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 301 (in Chinese).
- (耿佃国, 有机化学, **2019**, *39*, 301.)
- (v) Yang, W.; Qi, X.; Chen, P.; Liu, G. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 122 (in Chinese).
- (杨文斌, 元晓旭, 陈品红, 刘国生, 有机化学, **2019**, *39*, 122.)
- (w) Qiu, H.; Cheng, B.; Huang, Y.; Chen, C.; Zhou, P. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 1817 (in Chinese).
- (邱会华, 成博睿, 黄颖思, 陈翠, 周鹏, 有机化学, **2018**, *38*, 1817.)
- (x) Du, H.; Zhao, B.; Shi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 762.
- (y) McDonald, R. I.; Liu, G.; Stahl, S. S. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2981.
- (z) Yin, G.; Mu, X.; Liu, G. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2413.
- [9] (a) Xu, K.; Ye, J.; Liu, H.; Shen, J.; Liu, D.; Zhang, W. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 2059.
- (b) Xu, K.; Liu, H.; Hou, Y.; Shen, J.; Liu, D.; Zhang, W. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 13295.
- (c) Yao, K.; Liu, H.; Yuan, Q.; Liu, Y.; Liu, D.; Zhang, W. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 993 (in Chinese).
- (姚坤, 刘浩, 袁乾家, 刘燕刚, 刘德龙, 张万斌, 化学学报, **2019**, *77*, 993.)
- (d) Zhang, J.; Huo, X.; Li, B.; Chen, Z.; Zou, Y.; Sun, Z.; Zhang, W. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 1130.
- (e) Yao, K.; Yuan, Q.; Qu, X.; Liu, Y.; Liu, D.; Zhang, W. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1767.
- (f) Liu, P.; Huo, X.; Li, B.; He, R.; Zhang, J.; Wang, T.; Xie, F.; Zhang, W. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6564.
- (g) He, R.; Wu, S.; Tang, H.; Huo, X.; Sun, Z.; Zhang, W. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6183.
- (h) Huo, X.; Zhang, J.; Fu, J.; He, R.; Zhang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2080.
- (i) Huo, X.; Fu, J.; He, X.; Chen, J.; Xie, F.; Zhang, W. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 599.
- (j) Fu, J.; Huo, X.; Li, B.; Zhang, W. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 9747.
- (k) He, R.; Liu, P.; Huo, X.; Zhang, W. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5513.
- (l) Xia, C.; Shen, J.; Liu, D.; Zhang, W. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4251.
- (m) Huo, X.; He, R.; Fu, J.; Zhang, J.; Yang, G.; Zhang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9819.
- [10] (a) Yao, K.; Liu, D.; Yuan, Q.; Imamoto, T.; Liu, Y.; Zhang, W. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6296.

- (b) Huo, X.; He, R.; Zhang, X.; Zhang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11093.
- (c) Tang, H.; Huo, X.; Meng, Q.; Zhang, W. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 219 (in Chinese).
(汤洪洪, 霍小红, 孟庆华, 张万斌, 化学学报, **2016**, *74*, 219.)
- [11] Steinhoff, B. A.; King, A. E.; Stahl, S. S. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1861.
- [12] (a) Lin, R.; Yu, Y.; Zhang, Y. *Synth. Commun.* **1993**, *23*, 271.
(b) Lishchynskiy, A.; Muniz, K. *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 2212.
(c) Zhang, M.; Watanabe, K.; Tsukamoto, M.; Shibuya, R.; Morimoto, H.; Ohshima, T. *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 3937.
- (d) Yu, E. C.; Johnson, B. M.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 13210.
- (e) Bhowmik, A.; Fernandes, R. A. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9203.
- [13] Moro, A. V.; Cardoso, F. S.; Correia, C. R. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3642.
- [14] Thangavelu, S.; Rajendran, S.; Mukesh, D.; Anju, C. *Tetrahedron: Asymmetry* **2012**, *23*, 1360.
- [15] Ono, M.; Kato, K.; Akita, H. *Chem. Pharm. Bull.* **2013**, *61*, 464.

(Zhao, C.)