有机化学 DOI: 10.6023/cjoc201410017 研究论文
Chinese Journal of Organic Chemistry ARTICLE

吡咯烷酮衍生物的直接胺化: 构建偕二胺衍生物

杨锦明[a] 褚雪强[b] 纪顺俊*,[b]
([a]江苏省滩涂生物资源与环境保护重点建设实验室 盐城师范学院化学化工学院 盐城 224002)
([b]江苏省有机合成重点实验室 苏州大学材料与化学化工学部 苏州 215123)

摘要 研究了对甲苯磺酸(PTSA)催化的吡咯烷酮化合物与各种 *N*-亲核试剂的胺化反应. 该方法通过简单抽滤就能以中等至优良产率得到一系列的偕二胺化合物, 后处理简单无需柱层析, 且可以将反应放大至克级规模.
关键词 酰亚胺离子; 偕二胺; 绿色化学

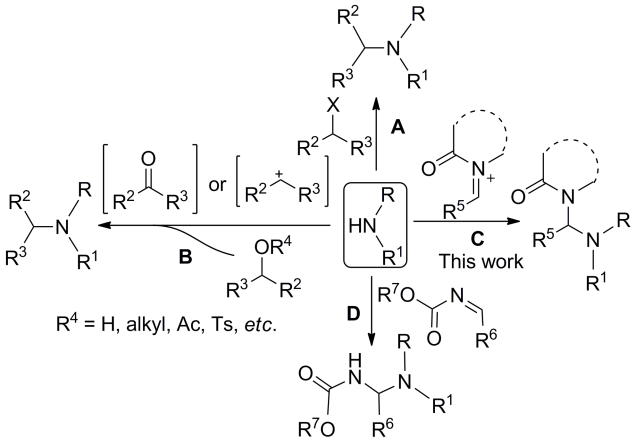
Direct Amination of *N*-Acyliminium Ion Surrogates: A Convenient Access to *gem*-Diamines Derivatives

Yang, Jinming[a] Chu, Xueqiang[b] Ji, Shunjun*,[b]
([a] *Key Laboratory of Coastal Wetland Bioresources and Environmental Protection of Jiangsu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Yancheng Teachers University, Yancheng 224002*)
([b] *Key Laboratory of Organic Synthesis of Jiangsu Province, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou, 215123*)

Abstract A novel 4-methylbenzenesulfonic acid (PTSA)-catalyzed intermolecular amination of *N*-acyliminium species with various *N*-sources via benzylic C(sp^3)-O activation of functionalized 2-oxo-1-pyrrolidine derivatives has been developed. This method provides an efficient and chromatography-free access to *gem*-diamines equivalent with moderate to good yields. Because of the importance of *gem*-diamine derivatives, the methodology is expected to have a significant value for practical applications.
Keywords *N*-acyliminium ion; *gem*-diamines; green chemistry

胺化是直接而有效地 C—N 键构建方法, 在多种药品和精细化学品的合成中都广泛使用[1]. 一般, 该反应需要将底物预先活化(如制成卤代物), 这样反应后就会有当量的盐类废弃物生成(Scheme 1, **A**)[2].

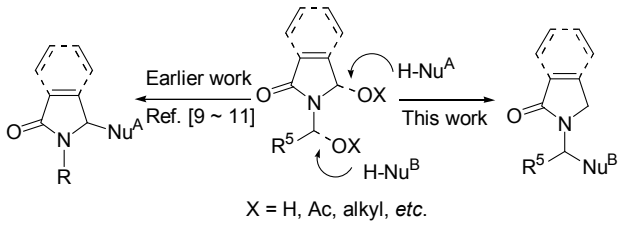
近几十年来, 醇类化合物的催化胺化反应被广泛研究[3]. 其中一种方法是通过渡金属催化的氧化还原方法, 但是具有以下局限性, 如需要添加剂, 反应条件苛刻, 金属残留物和底物范围窄等缺点[4](Scheme 1, **B**). 另一种是形成稳定碳正离子(如苄醇[5]、醇烯丙基醇[6]、苄基醚[7]和苄基乙酸酯[8]等)作为烷基化试剂实现胺化, 然而, 类似的反应, 将 *N*-酰亚胺正离子作为胺化试剂的报道还很少(Scheme 1, **C**). 而且, 以前报道的分子内或分子间的 *N*-酰亚胺正离子反应过程(又称为 *α*-酰胺烷基化



Scheme 1

* E-mail: shunjun@suda.edu.cn
Received October 11, 2014; revised October 22, 2014; published online October 23, 2014.
Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21172162, 21372174) and the Project Funded by the Priority Academic Program Development (PAPD) of Jiangsu Higher Education Institutions.
国家自然科学基金(Nos. 21172162, 21372174)和江苏省优势学科资助项目.

反应[9]), 都是构建新的 C—C 键, 只有少数的例子是生成了新的 C—N 键[10]. 更重要的是, 环外酰亚胺正离子的反应鲜有报道(Scheme 2)[9,11].



Scheme 2

吡咯烷酮骨架是许多天然产物和生物活性分子的重要单元[12]. 鉴于含氮类化合物的广泛应用, 特别是偕二胺衍生物[12d,12e,12f,13]在药物设计和合成领域的重要性, 需找一种高效的方法将吡咯烷酮骨架引入到偕二胺化合物, 这样的结构可以用结构 **E** 来表示(图 1).

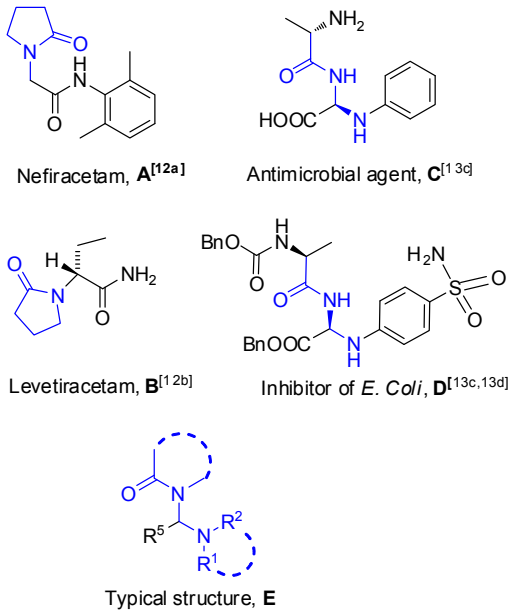


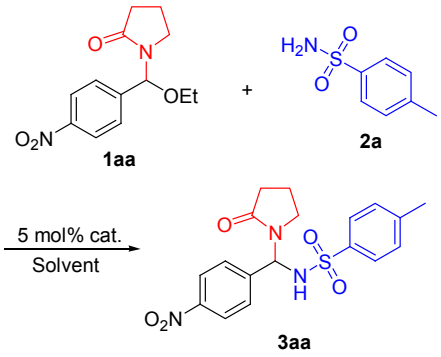
图 1 含吡咯烷酮或谐二胺结构单元的药物分子

Figure 1 2-Oxo-1-pyrrolidine and gem-diamino unit-containing drugs

对于现有的方法(包括 Curtius 重排或霍夫曼型的重排反应等[13b,14])显著缺乏效率(多步以及总收率低). 虽然质子酸[15]或过渡金属[16]催化 C-亚胺化合物的胺化来构建偕二胺的方法近年来被报道(Scheme 1, **D**), 但是底物仅限于羧酸类衍生物并且相关的工作仍然很少. 据我们所知, 分子间的酰亚胺正离子直接胺化目前还没有被报道过. 在此, 我们研究了一种简单、实用、高效的酸催化酰亚胺离子的直接胺化方法, 有效地合成了一系列的偕二胺化合物.

1 条件筛选

首先, 我们用吡咯烷酮衍生物 **1aa** 作为亲电前体与对甲基苯磺酰胺(**2a**)[17]反应, 对不同的金属三氟甲基磺酸催化剂[9c,9e,11d,11e,11g]进行了筛选(Eq. 1), 实验表明三氟甲基磺酸铟具有最好的催化效果, 以中等收率得到目标化合物(表 1, Entries 1～4). 在没有催化剂存在下, 即使延长反应时间至 48 h, 反应也不能发生(表 1, Entry 5). 其它的路易斯酸和质子酸也能催化该反应(表 1, Entries 6～9). 其中, 以 PTSA 的催化效果最好, 以 75%的收率得到目标化合物(表 1, Entry 8). 考虑到我们合成的分子具有潜在的药用价值, 最终选择了对甲苯磺酸作为催化剂. 此外, 换了一些其它溶剂, 产率有所降低(表 1, Entries 10～13). 当进一步加大催化剂的用量产率有显著的提升, 通过简单抽滤就可以以 90%的产率得到偕二胺化合物(表 1, Entry 14). 降低反应温度, 产率有明显下降(表 1, Entry 15). 将反应放大至克级规模(37 g, 95%产率)也可以顺利进行.



(1)

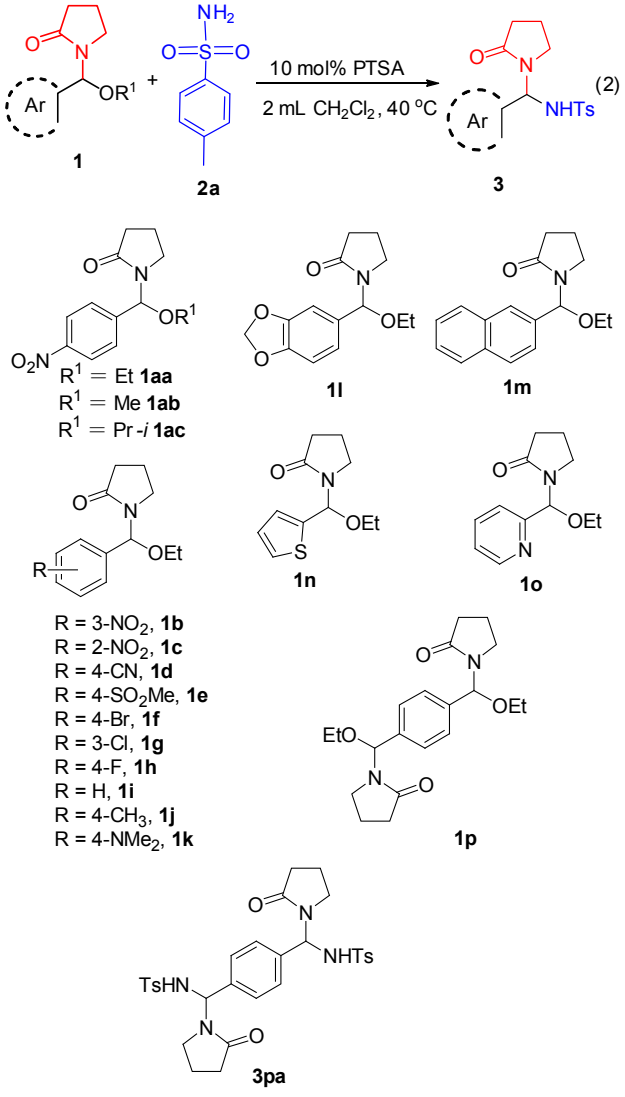
表 1 反应条件优化

Table 1 Optimization of the reaction conditions[a]

Entry	Catalyst	Solvent	Temp./℃	Time/h	Yeild[b]/%
1	$Cu(OTf)_2$	CH_2Cl_2	40	24	44
2	$In(OTf)_3$	CH_2Cl_2	40	24	64
3	$Zn(OTf)_2$	CH_2Cl_2	40	24	＜10
4	AgOTf	CH_2Cl_2	40	24	50
5	—	CH_2Cl_2	40	48	0
6	$FeCl_3$	CH_2Cl_2	40	24	73
7	I_2	CH_2Cl_2	40	24	54
8	PTSA[d]	CH_2Cl_2	40	24	75
9	$NaHSO_4$	CH_2Cl_2	40	24	59
10	PTSA	Tol.	40	24	63
11	PTSA	CH_3NO_2	40	24	Trace
12	PTSA	MeCN	40	24	34
13	PTSA	EtOH	40	24	0
14	**PTSA(10)**	**CH_2Cl_2**	**40**	**24**	**90[e] (91[f])**
15	PTSA(10)	CH_2Cl_2	r.t.	24	78

[a] Reaction conditions: **1** (1 mmol), 4-methylbenzenesulfonamide (**2a**) (1.2 mmol) in 2 mL of solvent at 40 ℃. [b] Isolated yield. [c] CAN=Cericammonium nitrate. [d] PTSA=*p*-methylbenzenesulfonic acid. [e] Yield of pure product without column chromatography. [f] The reaction was repeated.

在最优反应条件下，我们将不同取代的吡咯烷酮衍生物用于该反应(Eq. 2，表 2). 首先我们考察了离去基团对反应的影响. 除乙氧基外，甲氧基和异丙氧基取代的底物都表现出良好的活性(表 2，Entry 1～3). 令我们高兴地是，芳环上各种取代的衍生物在最优条件下，都能很好地反应，以中等至优良的产率(30%～91%)得到目标产物(表 2，Entries 1～12). 遗憾的是我们发现邻位有取代基时会阻碍该反应的发生(表 2, Entry 5). 而当底物中连有强供电子基团的时候，产率有所降低，可能是强供电子基团的存在使得底物更加容易分解，并且有分解的醛被检测到(表 2，Entries 13，14). 其他一些芳环例如萘(**1m**)和噻吩(**1n**)也能很好地反应(表 2，Entries 15，16). 然而，另外一种杂芳基化合物 **1o** 基本不反应，这可能是由于吡啶氮的碱性导致的(表 2，Entry 17). 此外，双官能化的 **1p** 也能够顺利地进行反应，得到目标的双胺化产物 **3pa**(表 2, Entry 18).



接下来我们又对 *N*-亲核试剂的种类进行了拓展，

表 2 各种酰亚胺离子前体的催化胺化反应

Table 2 Catalytic amination of various *N*-acyliminium ion precursors

Entry	*N*-acyliminium ion precursor	Product	Time/h	Yield[b]/%
1	**1aa**	**3aa**	24	90
2	**1ab**	**3aa**	24	90
3	**1ac**	**3aa**	24	91
4	**1b**	**3ba**	24	85
5	**1c**	**3ca**	24	30/37[c]
6	**1d**	**3da**	20	84
7	**1e**	**3ea**	17	91/70[d]
8	**1f**	**3fa**	24	87
9	**1g**	**3ga**	24	67[c]
10	**1h**	**3ha**	24	73
11	**1i**	**3ia**	24	57
12	**1j**	**3ja**	23	78
13	**1k**	**3ka**	20	30[c]
14	**1l**	**3la**	24	41[c]
15	**1m**	**3ma**	25	76
16	**1n**	**3na**	24	50[d]
17	**1o**	—	36	0
18	**1p**	**3pa**	24	43

[a] Reaction conditions: **1** (1 mmol), 4-methylbenzenesulfonamide (**2a**) (1.2 mmol) in 2 mL of solvent at 40 ℃. [b] Yield of pure product without column chromatography. [c] Isolated yield by column chromatography. [d] 0.5 mmol-scale reaction.

包括磺酰胺、芳胺、酰胺以及含氮杂环化合物都能很好的进行反应(Eq. 3，表 3). 吡咯烷酮衍生物 **1aa** 与磺酰胺的反应进行得很顺利，能以良好的收率得到胺化产物(表 3, Entries 1～3). 然而，带有强吸电子硝基的 **2e** 不能反应(表 3, Entry 4). 噻吩磺酰胺可以以 93%的产率得到目标化合物(表 3, Entry 5). 强吸电子芳胺与磺酰胺表示出相似的活性，连有三氟甲基的芳胺也能很好的进行反应(表 3，Entries 6～9). 环状酰胺 **2k** 也能顺利地反应得到 69%收率的双吡咯烷酮化合物 **3ak**(表 3, Entry 10). 出乎我们意料的是，苯甲酰胺与 **1aa** 反应却得到的是双苯甲酰胺化的产物(表 3，Entry 11). 像靛红和苯甲酰亚胺并不能发生该反应(表 3，Entries 12，13). 而其他含氮化合物，如苯并三氮唑也能够顺利的得到 52%收率的目标化合物(表 3, Entry 14).

考虑到偕二胺化合物的的重要性，我们将反应进一步放大到克级规模，抽滤产率达到 95%，具有一定的工业运用前景(Eq. 4).

2 总结

我们发展了一种对甲苯磺酸催化的吡咯烷酮衍生物原与各种不同含氮化合物的直接胺化反应. 该反应通过抽滤就可以得到一系列的偕二胺化合物，后处理简单

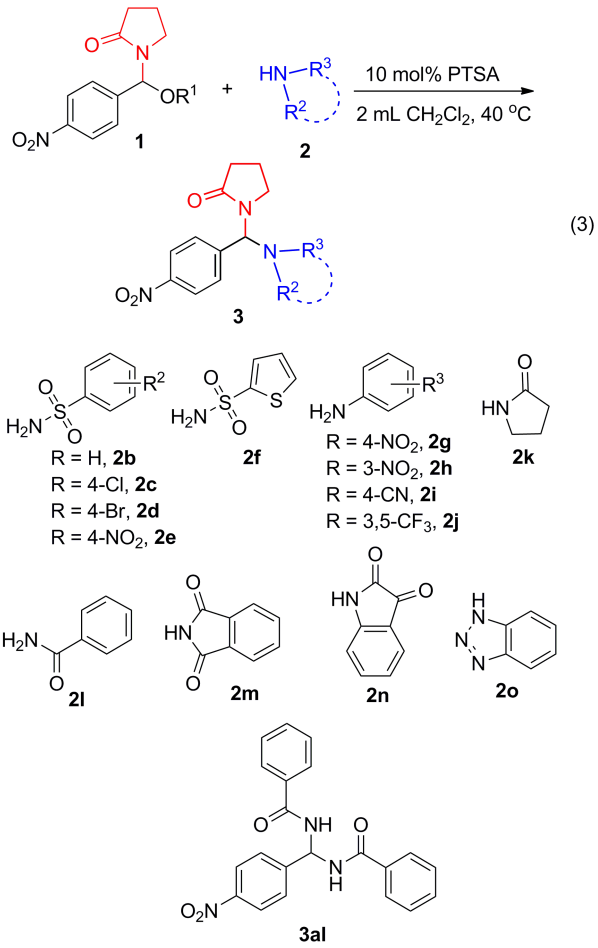


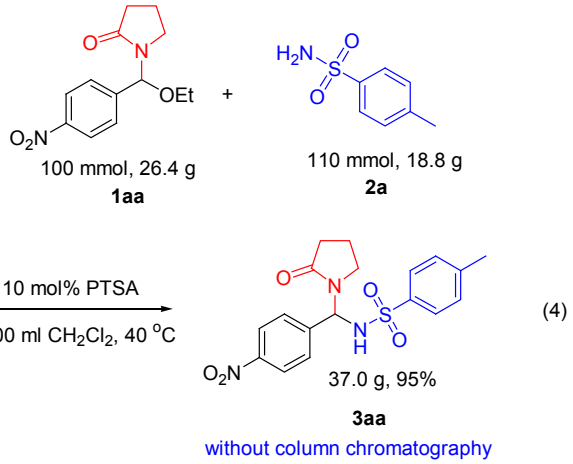
表3 **1aa**和各种*N*-亲核试剂的直接催化胺化反应

Table 3 Direct catalytic substitution of **1aa** with various *N*-nucleophiles

Entry	*N*-nucleophile	Product	Time/h	Yield[b]/%
1	**2b**	**3ab**	24	86
2	**2c**	**3ac**	24	79
3	**2d**	**3ad**	24	53/73[d]
4	**2e**	**3ae**	36	Trace
5	**2f**	**3af**	24	93
6	**2g**	**3ag**	16	97
7	**2h**	**3ah**	30	74
8	**2i**	**3ai**	24	78
9	**2j**	**3aj**	24	28[c,d]
10	**2k**	**3ak**	48	69[d,e]
11	**2l**	**3al**	28	67
12	**2m**	—	24	0
13	**2n**	—	24	Trance
14	**2o**	**3ao**	26	52[c,e]

[a] Reaction conditions: **1aa** (1.2 mmol), N sources **2** (1 mmol) in 2 mL of solvent at 40 ℃. [b] Yield of pure product without column chromatography. [c] Isolated yield by column chromatography. [d] 1.2 equiv. of *N*-nucleophile was used. [e] 0.5 mmol-scale reaction.

无需柱层析分离，产率中等至优良. 通过酰亚胺正离子实现胺化是一种新的胺化方法，对研究酰亚胺离子也有重要意义.



3 实验部分

3.1 实验的一般步骤

将原料 **1** (1 mmol), **2** (1.2 mmol)和对甲苯磺酸(0.1 mmol)放入试管中，加入二氯甲烷 2 mL，在 40 ℃条件下反应 24 h. 反应结束后直接抽滤，得粗产物. 将粗产物用乙醇重结晶，得到目标化合物 **3**，并计算产率.

3.2 目标化合物 3 的详细表征数据

4-甲基-*N*-[(4-硝基苯基)(2-氧代吡咯烷-1-基)甲基]苯磺酰胺(**3aa**)：白色固体，m.p. 223.7～226.5 ℃；^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 9.22 (d, J=10.3 Hz, 1H), 8.27 (d, J=8.7 Hz, 2H), 7.66 (d, J=8.1 Hz, 2H), 7.55 (d, J=8.4 Hz, 2H), 7.42 (d, J=8.0 Hz, 2H), 6.57 (d, J=10.2 Hz, 1H), 2.85～2.77 (m, 1H), 2.74～2.66 (m, 1H), 2.40 (s, 3H), 2.21～2.07 (m, 1H), 1.71～1.58 (m, 2H), 1.12～1.00 (m, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ: 173.8, 147.3, 143.7, 143.2, 137.7, 129.4, 127.6, 126.4, 123.9, 61.5, 40.6, 29.8, 21.0, 16.7; IR (KBr) ν: 3097, 2936, 2896, 1662, 1517, 1470, 1339, 1159, 1092, 702, 671, 565 cm^{-1}. HRMS (EI) calcd for $C_{18}H_{20}N_3O_5S$ $[M+H]^+$ 390.1124, found 390.1117.

4-甲基-*N*-[(3-硝基苯基)(2-氧代吡咯烷-1-基)甲基]苯磺酰胺(**3ba**)：白色固体，m.p. 192.2～193.8 ℃；^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 9.27 (d, J=10.3 Hz, 1H), 8.22 (d, J=7.8 Hz, 1H), 8.14 (s, 1H), 7.73～7.63 (m, 4H), 7.41 (d, J=7.9 Hz, 2H), 6.58 (d, J=10.3 Hz, 1H), 2.86～2.77 (m, 1H), 2.74～2.65 (m, 1H), 2.40 (s, 3H), 2.19～2.07 (m, 1H), 1.07～1.58 (m, 2H), 1.12～0.99 (m, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ: 173.9, 148.0, 143.2, 138.7, 137.7, 132.8, 130.6, 129.4, 126.4, 123.3, 120.8, 61.3, 40.5, 29.8, 21.0, 16.7; IR (KBr) ν: 3140, 2964, 2903, 1647, 1530, 1469, 1436, 1338, 1163, 1018, 823, 735, 702

cm^{-1}; HRMS (ESI) calcd for $C_{18}H_{20}N_3O_5S$ $[M+H]^+$ 390.1124, found 390.1118.

4-甲基-*N*-[(2-硝基苯基)(2-氧代吡咯烷-1-基)甲基]苯磺酰胺(**3ca**): 白色固体, m.p. 165.5～167.9 ℃; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 9.27 (d, J=10.3 Hz, 1H), 8.22 (d, J=7.8 Hz, 1H), 8.14 (s, 1H), 7.73～7.63 (m, 4H), 7.41 (d, J=7.9 Hz, 2H), 6.58 (d, J=10.3 Hz, 1H), 2.86～2.77 (m, 1H), 2.74～2.65 (m, 1H), 2.40 (s, 3H), 2.19～2.07 (m, 1H), 1.07～1.58 (m, 2H), 1.12～0.99 (m, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ: 173.5, 148,7, 143.1, 137.9, 132.5, 129.9, 129.6, 129.4, 128.2, 126.5, 124.4, 58.8, 41.8, 29.8, 21.0, 17.0; IR (KBr) v: 3201, 2912, 1669, 1532, 1418, 1352, 1286, 1168, 921, 814, 784, 685, 587 cm^{-1}. HRMS(ESI) calcd for $C_{18}H_{20}N_3O_5S$ $[M+H]^+$ 390.1124, found 390.1125.

N-[(4-氰基苯基)(2-氧代吡咯烷-1-基)甲基]苯磺酰胺(**3da**): 白色固体, m.p. 174.5～176.5 ℃; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 9.14 (d, J=7.2 Hz, 1H), 7.88 (d, J=8.1 Hz, 2H), 7.64 (d, J=8.0 Hz, 2H), 7.43 (dd, J=19.2, 8.0 Hz, 4H), 6.52 (d, J=6.5 Hz, 1H), 2.85～2.75 (m, 1H), 2.74～2.65 (m, 1H), 2.21～2.07 (m, 1H), 1.71～1.58 (m, 2H), 1.14～0.97 (m, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ: 173.9, 143.2, 141.8, 137.8, 132.8, 129.4, 127.2, 126.4, 118.5, 111.1, 61.6, 40.6, 29.8, 21.0, 16.7; IR (KBr) v: 3262, 3207, 2230, 1700, 1595, 1335, 1264, 1154, 1083, 1010, 920, 860, 812, 689, 589 cm^{-1}. HRMS (ESI) calcd for $C_{19}H_{20}N_3O_3S$ $[M+H]^+$ 370.1225, found 370.1235.

4-甲基-[(4-(甲基磺酰基)苯基)(2-氧代吡咯烷-1-基)甲基]苯磺酰胺(**3ea**): 白色固体, m.p. 172.4～173.9 ℃; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 9.15 (s, 1H), 7.96 (d, J=8.2 Hz, 2H), 7.65 (d, J=8.0 Hz, 2H), 7.53 (d, J=8.1 Hz, 2H), 7.41 (d, J=7.9 Hz, 2H), 6.55 (s, 1H), 3.22 (s, 3H), 2.85～2.77 (m, 1H), 2.75～2.67 (m, 1H), 2.40 (s, 3H), 2.19～2.07 (m, 1H), 171～1.59 (m, 2H), 1.12～1.00 (m, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ: 173.8, 143.2, 142.1, 140.7, 137.8, 129.4, 127.6, 127.2, 126.4, 61.6, 43.5, 40.7, 29.9, 21.0, 16.7; IR (KBr) v: 3618, 3164, 2928, 1655, 1469, 1343, 1307, 1157, 1075, 959, 916, 818, 780, 758 cm^{-1}. HRMS(ESI) calcd for $C_{19}H_{23}N_2O_5S_2$ $[M+H]^+$ 423.1048, found 423.1048.

N-[(4-溴苯基)(2-氧代吡咯烷-1-基)甲基]苯磺酰胺(**2fa**): 白色固体, m.p. 182.7～184.7 ℃; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 9.03 (d, J=10.5 Hz, 1H), 7.62 (dd, J=14.4, 8.2 Hz, 4H), 7.40 (d, J=7.9 Hz, 2H), 7.21 (d, J=8.5 Hz, 2H), 6.44 (d, J=10.5 Hz, 1H), 2.81～2.74 (m, 1H), 2.73～2.65 (m, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.16～2.04 (m, 1H), 1.68～1.54 (m, 2H), 1.08～0.96 (m, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ: 173.6, 143.1, 137.9, 135.9, 131.6, 128.3, 126.4, 121.4, 61.4, 40.5, 29.9, 21.0, 16.7; IR (KBr) v: 3107, 2949, 2898, 1657, 1469, 1337, 1286, 1162, 1084, 1009, 815, 665, 562 cm^{-1}. HRMS (ESI) calcd for $C_{18}H_{20}BrN_2O_3S$ $[M+H]^+$ 423.0378, found 423.0378.

N-[(3-氯苯)(2-氧代吡咯烷-1-基)甲基]苯磺酰胺(**3ga**): 白色固体, m.p. 171.3～172.5 ℃; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 9.06 (d, J=11.0 Hz, 1H), 7.64 (d, J=7.4 Hz, 2H), 7.44～7.38 (m, 4H), 7.30 (s, 1H), 7.20 (d, J=6.7 Hz, 1H), 6.47 (d, J=10.2 Hz, 1H), 2.83～2.76 (m, 1H), 2.75～2.67 (m, 1H), 2.40 (s, 3H), 2.18～2.07 (m, 1H), 1.70～1.57 (m, 2H), 1.10～0.97 (m, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ: 173.7, 143.1, 138.9, 137.8, 133.4, 129.4, 128.2, 126.3, 125.8, 124.8, 61.4, 40.6, 29.9, 21.0, 16.7; IR (KBr) v: 3155, 2893, 1669, 1459, 1429, 1337, 1284, 1159, 1083, 890, 812, 693, 653 cm^{-1}. HRMS (ESI) calcd for $C_{18}H_{20}ClN_2O_3S$ $[M+H]^+$ 379.0883, found 379.0888.

N-[(4-氟苯基)(2-氧代吡咯烷-1-基)甲基]苯磺酰胺(**3ha**): 白色固体, m.p. 176.4～179.3 ℃; ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ: 9.00 (d, J=10.1 Hz, 1H), 7.64 (d, J=8.1 Hz, 2H), 7.40 (d, J=8.0 Hz, 2H), 7.33～7.17 (m, 4H), 6.47 (d, J=10.0 Hz, 1H), 2.83～2.67 (m, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.18～2.04 (m, 1H), 1.70～1.54 (m, 2H), 1.11～0.94 (m, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ: 173.7, 143.1, 137.9, 132.6, 129.4, 128.3 (F), 128.2 (F), 126.4, 115.7, 115.5, 61.4, 41.4, 30.0, 21.0, 16.7; IR (KBr) v: 3194, 2937, 1642, 1595, 1412, 1379, 1212, 1021, 911, 834, 812, 635 cm^{-1}. HRMS (ESI) calcd for $C_{18}H_{20}FN_2O_3S$ $[M+H]^+$ 363.1179, found 363.1184.

4-甲基-*N*-[(2-氧代吡咯烷-1-基)(苯基)甲基)苯磺酰胺(**3ia**): 白色固体, m.p. 169.3～171.5 ℃; ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ: 8.97 (d, J=10.0 Hz, 1H), 7.65 (d, J=8.1 Hz, 2H), 7.46～7.30 (m, 5H), 7.26 (d, J=7.2 Hz, 2H), 6.49 (d, J=9.9 Hz, 1H), 2.85～2.66 (m, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.20～2.03 (m, 1H), 1.70～1.55 (m, 2H), 1.10～0.92 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ: 173.6, 143.0, 138.00, 136.4, 129.3, 128.7, 128.2, 126.4, 125.9, 61.8, 41.3, 30.0, 21.0, 16.7; IR (KBr) v: 3194, 2900, 1658, 1464, 1332, 1162, 1065, 1020, 815, 711, 687, 567 cm^{-1}. HRMS (ESI) calcd for $C_{18}H_{21}N_2O_3S$ $[M+H]^+$ 345.1273, found 345.1271.

4-甲基-*N*-[(2-氧代吡咯烷-1-基)(对甲苯基)甲基]苯

磺酰胺(**3ja**): 白色固体, m.p. 153.7～155.7 ℃; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 8.91 (d, J=10.4 Hz, 1H), 7.64 (d, J=8.2 Hz, 2H), 7.39 (d, J=8.1 Hz, 2H), 7.20 (d, J=8.0 Hz, 2H), 7.14 (d, J=8.1 Hz, 2H), 6.45 (d, J=10.5 Hz, 1H), 2.81～2.74 (m, 2H), 2.73～2.66 (m, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 2.14～2.04 (m, 1H), 1.66～1.56 (m, 2H), 1.05～0.93 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ: 173.5, 142.9, 139.1, 137.4, 133.5, 129.3, 129.2, 126.4, 125.9, 61.7, 40.5, 30.0, 21.0, 20.6, 16.6; IR (KBr) v: 3142, 1655, 1462, 1416, 1341, 1280, 1158, 1088, 912, 812, 681, 551 cm^{-1}. HRMS (ESI) calcd for $C_{19}H_{23}N_2O_3S$ [M+H]$^+$ 359.1429, found 359.1434.

N-[(4-(对二甲氨基)苯基)(2-氧代吡咯烷-1-基)]甲基]苯磺酰胺(**3ka**): 淡黄色固体, m.p. 173.6～175.8 ℃; ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ: 8.81 (s, 1H), 7.78 (dd, J=11.9, 8.6 Hz, 4H), 7.41 (d, J=8.1 Hz, 2H), 6.79 (d, J=8.9 Hz, 2H), 3.25～3.17 (m, 2H), 3.08 (s, 6H), 2.38 (s, 3H), 2.13～2.01 (m, 2H), 2.01～1.89 (m, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ: 177.3, 169.2, 155.0, 143.6, 136.8, 127.0, 118.8, 111.6, 41.4, 29.9, 21.1, 20.4; IR (KBr) v: 3164, 2893, 1653, 1532, 1464, 1333, 1282, 1167, 1086, 921, 812, 677, 665 cm^{-1}. HRMS (ESI) calcd for $C_{20}H_{26}N_3O_3S$ [M+H]$^+$ 388.1695, found 388.169.

N-[苯并[*d*][1,3]二氧-5-基(2-氧代吡咯烷-1-基)甲基]苯磺酰胺(**3la**): 白色固体, m.p. 166.8～167.5 ℃; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 8.89 (d, J=6.9 Hz, 1H), 7.63 (d, J=7.9 Hz, 2H), 7.39 (d, J=8.0 Hz, 2H), 6.91 (d, J=8.6 Hz, 1H), 6.74 (d, J=6.7 Hz, 2H), 6.38 (d, J=8.1 Hz, 1H), 6.02 (s, 2H), 2.84～2.67 (m, 2H), 2.39 (s, 3H), 2.16～2.03 (m, 1H), 1.67～1.55 (m, 2H), 1.08～0.92 (m, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ: 173.5, 131.0, 130.0, 129.3, 127.5, 126.4, 119.5, 108.3, 106.3, 102.6, 101.3, 61.7, 41.4, 29.9, 21.0, 20.4, 16.7; IR (KBr) v: 3115, 2884, 1663, 1507, 1463, 1336, 1253, 1159, 1089, 914, 815, 691, 666 cm^{-1}. HRMS (ESI) calcd for $C_{19}H_{21}N_2O_5S$ [M+H]$^+$ 389.1171, found 389.1178.

4-甲基-*N*-[萘-2-基(2-氧代吡咯烷-1-基)甲基]苯磺酰胺(**3ma**): 白色固体, m.p. 184.5～186.2 ℃; ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ: 9.11 (d, J=10.3 Hz, 1H), 7.94 (d, J=8.2 Hz, 3H), 7.83 (s, 1H), 7.69 (d, J=8.0 Hz, 2H), 7.59～7.49 (m, 2H), 7.41 (d, J=7.9 Hz, 2H), 7.34 (d, J=8.5 Hz, 1H), 6.66 (d, J=10.2 Hz, 1H), 2.90～2.81 (m, 1H), 2.80～2.69 (m, 1H), 2.40 (s, 3H), 2.21～2.08 (m, 1H), 1.72～1.58 (m, 2H), 1.11～0.96 (m, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ: 173.8, 143.1, 138.1, 134.0, 132.6, 132.5, 129.4, 128.6, 128.1, 127.5, 126.5, 125.6, 124.9, 123.9, 122.3, 62.0, 41.4, 30.1, 21.0, 16.8; IR (KBr) v: 3434, 3161, 1167, 1459, 1337, 1285, 1166, 1087, 811, 671, 549 cm^{-1}. HRMS (ESI) calcd for $C_{22}H_{23}N_2O_3S$ [M+H]$^+$ 395.1429, found 395.1428.

4-甲基-*N*-[(2-氧代吡咯烷-1-基)(噻吩-2-基)甲基]苯磺酰胺(**3na**): 白色固体, m.p. 175.3～176.5 ℃; ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ: 9.18 (d, J=9.6 Hz, 1H), 7.63 (d, J=8.1 Hz, 2H), 7.53 (d, J=4.8 Hz, 1H), 7.40 (d, J=8.0 Hz, 2H), 7.05～6.97 (m, 1H), 6.93 (d, J=3.3 Hz, 1H), 6.60 (d, J=9.3 Hz, 1H), 2.96～2.85 (m, 1H), 2.81～2.71 (m, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.18～2.05 (m, 1H), 1.70～1.55 (m, 2H), 1.09～0.94 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ: 173.3, 143.2, 140.2, 137.8, 130.1, 129.4, 127.3, 126.4, 125.3, 59.4, 41.4, 29.9, 21.0, 16.8; IR (KBr) v: 3158, 3113, 1661, 1465, 1334, 1167, 1075, 917, 815, 724, 663, 546 cm^{-1}. HRMS (ESI) calcd for $C_{16}H_{19}N_2O_3S_2$ [M+H]$^+$ 351.0837, found 351.0843.

N,*N*'-[1,4-双苯基((2-氧代吡咯烷-1-基)亚甲基)]双(对甲基苯磺酰胺)(**3pa**): 白色固体, m.p.＞300 ℃; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 8.99 (d, J=10.3 Hz, 2H), 7.64 (d, J=8.2 Hz, 4H), 7.40 (d, J=8.1 Hz, 4H), 7.28 (s, 4H), 6.47 (t, J=5.1 Hz, 2H), 2.82～2.74 (m, 2H), 2.73～2.64 (m, 2H), 2.39 (s, 6H), 2.16～2.04 (m, 2H), 1.67～1.56 (m, 4H), 1.08～0.95 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ: 173.6, 143.0, 138.0, 136.5, 129.3, 126.5, 126.4, 61.6, 40.6, 29.9, 21.0, 16.7; IR (KBr) v: 3135, 2900, 1665, 1597, 1460, 1417, 1339, 1287, 1157, 1089, 921, 812, 774, 685 cm^{-1}; HRMS(ESI) calcd for $C_{30}H_{35}N_4O_6S_2$ [M+H]$^+$ 611.1998, found 611.1995.

N-[(4-硝基苯基)(2-氧代吡咯烷-1-基)甲基]苯磺酰胺(**3ab**): 白色固体, m.p. 208.3～210.2 ℃; ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ: 9.33 (d, J=10.3 Hz, 1H), 8.27 (d, J=8.6 Hz, 2H), 7.78 (d, J=7.3 Hz, 2H), 7.73～7.53 (m, 5H), 6.60 (d, J=10.3 Hz, 1H), 2.83～2.65 (m, 2H), 2.20～2.04 (m, 1H), 1.70～1.52 (m, 2H), 1.08～0.92 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6): δ 173.8, 147.4, 143.6, 140.6, 132.8, 129.1, 127.6, 126.3, 124.0, 61.5, 40.6, 29.8, 16.7; IR (KBr) v: 3166, 2896, 1653, 1518, 1352, 1287, 1156, 1086, 1022, 913, 867, 722, 690, 606 cm^{-1}. HRMS (ESI) calcd for $C_{17}H_{18}N_3O_5S$ [M+H]$^+$ 376.0967, found 376.0964.

4-氯-*N*-[(4-硝基苯基)(2-氧代吡咯烷-1-基)甲基]苯磺酰胺(**3ac**): 白色固体, m.p. 196.8～198.0 ℃; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 9.46 (d, J=7.9 Hz, 1H), 8.27 (d, J=8.8 Hz, 2H), 7.77 (d, J=8.7 Hz, 2H), 7.72 (d, J=8.6

Hz, 2H), 7.56 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 6.58 (d, *J*=6.6 Hz, 1H), 2.90～2.82 (m, 1H), 2.77～2.69 (m, 1H), 2.23～2.13 (m, 1H), 1.76～1.63 (m, 2H), 1.20～1.09 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ: 173.9, 147.4, 143.4, 139.5, 137.8, 129.2, 128.3, 127.6, 124.0, 61.5, 40.7, 29.7, 16.8; IR (KBr) *v*: 3098, 2893, 1662, 1517, 1465, 1348, 1279, 1160, 1093, 826, 755, 624 cm^{-1}. HRMS (ESI) calcd for $C_{17}H_{17}ClN_3O_5S$ $[M+H]^+$ 410.0577, found 410.0572.

4-溴-*N*-[(4-硝基苯基)(2-氧代吡咯烷-1-基)甲基]苯磺酰胺(**3ad**): 白色固体, m.p. 209.5～210.1 ℃; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 9.45 (d, *J*=10.2 Hz, 1H), 8.27 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 7.86 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 7.69 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 7.56 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 6.58 (d, *J*=10.2 Hz, 1H), 2.90～2.81 (m, 1H), 2.77～2.69 (m, 1H), 2.24～2.13 (m, 1H), 1.76～1.62 (m, 2H), 1.20～1.07 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ: 173.9, 147.4, 143.3, 139.8, 132.2, 128.4, 127.6, 126.7, 124.0, 61.5, 40.7, 29.7, 16.8; IR (KBr) *v*: 3095, 2889, 1655, 1514, 1466, 1341, 1278, 1166, 1090, 917, 870, 743, 614 cm^{-1}. HRMS (ESI) calcd for $C_{17}H_{17}BrN_3O_5S$ $[M+H]^+$ 454.0072, found 454.0078.

N-[(4-硝基苯基)(2-氧代吡咯烷-1-基)甲基]噻吩-2-磺酰胺(**3af**): 白色固体, m.p. 197.3～198.1 ℃; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 9.53 (d, *J*=10.1 Hz, 1H), 8.27 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 7.99 (dd, *J*=5.0, 1.3 Hz, 1H), 7.56 (d, *J*=8.5 Hz, 3H), 7.53 (dd, *J*=3.7, 1.4 Hz, 1H), 7.20 (dd, *J*=5.0, 3.8 Hz, 1H), 6.63 (d, *J*=10.0 Hz, 1H), 3.03～2.94 (m, 1H), 2.83～2.75 (m, 1H), 2.26～2.17 (m, 1H), 1.91～1.81 (m, 1H), 1.80～1.71 (m, 1H), 1.40～1.28 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ: 174.0, 147.4, 143.6, 141.3, 133.4, 132.1, 127.6, 127.5, 124.0, 61.7, 41.0, 29.9, 17.1; IR (KBr) *v*: 3146, 2914, 1638, 1514, 1457, 1341, 1285, 1151, 1018, 909, 856, 729 cm^{-1}. HRMS (ESI) calcd for $C_{15}H_{16}N_3O_5S_2$ $[M+H]^+$ 382.0531, found 382.0536.

1-[(4-硝基苯基)(4-硝基苯胺基)甲基]吡咯烷-2-酮(**3ag**): 黄色固体, m.p. 273.8～275.8 ℃; ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ: 8.31 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 8.09 (d, *J*=9.0 Hz, 3H), 7.72 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 6.86 (d, *J*=9.1 Hz, 2H), 6.76 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 3.21～3.07 (m, 2H), 2.45～2.29 (m, 2H), 2.04～1.85 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ: 175.1, 152.2, 147.5, 144.2, 138.0, 128.1, 126.1, 123.9, 112.5, 61.3, 41.7, 30.4, 17.5; IR (KBr) *v*: 3252, 3082, 1649, 1593, 1584, 1431, 1318, 1113, 842, 751, 705 cm^{-1}. HRMS (ESI) calcd for $C_{17}H_{17}N_4O_5$ $[M+H]^+$ 357.1199, found 357.1204.

1-[(4-硝基苯基)(3-硝基苯胺基)甲基]吡咯烷-2-酮(**3ah**): 黄色固体, m.p. 231.6～233.4 ℃; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 8.31 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 7.74 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 7.64 (s, 1H), 7.56～7.42 (m, 3H), 7.17 (d, *J*=8.2 Hz, 1H), 6.72 (d, *J*=9.0 Hz, 1H), 3.18～3.05 (m, 2H), 2.45～2.26 (m, 2H), 2.02～1.91 (m, 1H), 1.90～1.80 (m, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ: 175.2, 151.0, 148.8, 147.1, 144.6, 130.4, 128.1, 123.8, 119.4, 112.2, 107.1, 61.5, 41.4, 30.5, 17.5; IR (KBr) *v*: 3276, 1655, 1533, 1420, 1356, 1285, 1138, 1109, 733 cm^{-1}; HRMS (ESI) calcd for $C_{17}H_{17}N_4O_5$ $[M+H]^+$ 357.1199, found 357.1208.

[4-(4-硝基苯基)(2-氧代吡咯烷-1-基)甲胺基]苯甲腈(**3ai**): 淡黄色固体, m.p. 258.4～260.5 ℃; ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ: 8.30 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 7.74～7.65 (m, 3H), 7.59 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 6.85 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 6.68 (d, *J*=8.6 Hz, 1H), 3.18～3.06 (m, 2H), 2.44～2.28 (m, 2H), 2.03～1.80 (m, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ: 175.4, 150.0, 147.6, 144.6, 133.8, 128.2, 124.0, 120.2, 113.5, 98.9, 61.4, 41.7, 30.6, 17.7; IR (KBr) *v*: 3266, 3172, 3087, 2221, 1653, 1594, 1430, 1335, 1289, 1181, 1102, 827, 779, 694, 588 cm^{-1}. HRMS (ESI) calcd for $C_{18}H_{17}N_4O_3$ $[M+H]^+$ 337.1301, found 337.1309.

[1-(3,5-双(三氟甲基)苯基氨基)(4-硝基苯基)甲基]吡咯烷-2-酮(**3aj**): 白色固体, m.p. 195.1～196.7 ℃; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 8.32 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 7.75 (d, *J*=8.8 Hz, 3H), 7.36 (s, 2H), 7.29 (s, 1H), 6.79 (d, *J*=8.9 Hz, 1H), 3.15～3.04 (m, 2H), 2.46～2.37 (m, 1H), 2.32～2.22 (m, 1H), 2.02～1.92 (m, 1H), 1.91～1.82 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ: 175.3, 147.4, 144.1, 131.3 (CF_3), 131.0 (CF_3), 128.0, 124.9, 123.8, 122.2, 113.1, 109.9, 61.1, 41.2, 30.3, 17.5; IR (KBr) *v*: 3305, 2920, 1667, 1623, 1519, 1477, 1391, 1350, 1276, 1128, 846, 704, 682 cm^{-1}; HRMS(ESI) calcd for $C_{19}H_{16}F_6N_3O_3$ $[M+H]^+$ 448.1096, found 448.109.

1,1'-[(4-硝基苯基)亚甲基]双吡咯烷-2-酮(**3ak**): 白色固体, m.p. 160.6～162.4 ℃; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 8.23 (d, *J*=8.7 Hz, 2H), 7.47 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 6.88 (s, 1H), 3.32～3.27 (m, 4H), 2.42～2.30 (m, 4H), 2.09～1.97 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ: 174.9, 147.1, 143.4, 127.8, 123.9, 61.0, 44.7, 30.1, 18.1; IR (KBr) *v*: 2975, 2937, 2879, 1696, 1511, 1407, 1344, 1266, 1209, 1103, 876, 702, 635, 530 cm^{-1}. HRMS(ESI) calcd for $C_{15}H_{18}N_3O_4$ $[M+H]^+$ 304.1297, found 304.1299.

N,*N*'-[(4-硝基苯基)亚甲基]二苯甲酰胺(**3al**): 白色

固体, m.p. 258.3～261.5; ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ: 9.21 (d, J=7.4 Hz, 2H), 8.26 (d, J=8.6 Hz, 2H), 7.93 (d, J=7.2 Hz, 4H), 7.75 (d, J=8.6 Hz, 2H), 7.61～7.45 (m, 6H), 7.08 (t, J=7.3 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ: 165.9, 147.6, 147.1, 133.5, 131.8, 128.4, 128.1, 127.6, 123.5; IR (KBr) v: 3271, 1650, 1548, 1506, 1345, 1227, 1055, 851, 794, 720, 695, 676 cm^{-1}; HRMS (ESI) calcd for $C_{21}H_{18}N_3O_4$ $[M+H]^+$ 376.1297, found 376.1299.

1-[(1*H*-苯并[*d*][1,2,3]三唑-基)(4-硝基苯基)甲基]吡咯烷-2-酮(**3ao**): 白色固体, m.p. 162.6～164.8 ℃; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 8.35 (s, 1H), 8.29 (d, J=8.6 Hz, 2H), 8.16 (d, J=8.3 Hz, 1H), 7.82 (d, J=8.3 Hz, 1H), 7.61 (t, J=7.6 Hz, 1H), 7.51～7.44 (m, 3H), 3.44～3.36 (m, 1H), 3.29～3.22 (m, 1H), 2.49～2.40 (m, 1H), 2.39～2.28 (m, 1H), 2.13～2.01 (m, 1H), 1.99～1.88 (m, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d_6) δ: 75.7, 147.8, 145.0, 141.5, 128.9, 128.4, 124.9, 124.1, 119.6, 111.0, 65.1, 44.0, 30.1, 17.8; IR (KBr) v: 3481, 2939, 1697, 1525, 1490, 1409, 1352, 1265, 1060, 834, 778, 750 cm^{-1}. HRMS (ESI) calcd for $C_{17}H_{16}N_5O_3$ $[M+H]^+$ 338.1253, found 338.1253.

References

[1] (a) Ricci, A. *Modern Amination Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
(b) Gobert, A.; Cara, B. D.; Cistarelli, L.; Millan, M. J. *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **2003**, *305*, 338.
(c) Trost, B. M.; Crawley, M. L. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2921.
(d) Lawrence, S. A. *Amines*: *Synthesis Properties*, *and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, **2004**.
(e) Müller, T. E.; Hultzsch, K. C.; Yus, M.; Foubelo, F.; Tada, M. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795.
(f) Lu, T.; Lu, Z.; Ma, Z.-X.; Zhang, Y.; Hsung, R. P. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 4862.

[2] (a) Trost, B. M. *Science* **1991**, *254*, 1471.
(b) Salvatore, R. N.; Yoon, C. H.; Jung, K. W. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7785.
(c) Buchwald, S. L.; Mauger, C.; Mignani, G.; Scholz, U. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*.
(d) Wuts, P. G. M.; Greene, T. W. *Protective Groups in Organic Synthesis*, 4th ed., Wiley-Interscience, New York, **2007**.
(e) Suzuki, K.; Hori, Y.; Kobayashi, T. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 652.
(f) Long, T. R.; Maity, P. K.; Samarakoon, T. B.; Hanson, P. R. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2904.

[3] For selected reviews and examples see: (a) Hamid, M. H. S. A.; Slatford, P. A.; Williams, J. M. J. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1555.
(b) Guillena, G.; Ramon, D.; Yus, M. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1611.
(c) Rauws, T. R. M.; Maes, B. U. W. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2463.
(d) Shi, F.; Tse, M. K.; Zhou, S.; Pohl, M.-M.; Radnik, J.; Huebner, S.; Jaehnisch, K.; Brueckner, A.; Beller, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1775.
(e) Bahn, S.; Imm, S.; Mevius, K.; Neubert, L.; Tillack, A.; Williams, J. M. J.; Beller, M. *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 3590.

[4] (a) Dobereiner, G. E.; Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 681.
(b) Suzuki, T. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1825.
(c) Hamid, M. H. S. A.; Allen, C. L.; Lamb, G. W.; Maxwell, A. C.; Maytum, H. C.; Watson, A. J. A.; Williams, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1766.
(d) Shi, F.; Tse, M. K.; Cui, X.; Gordes, D.; Michalik, D.; Thurow, K.; Deng, Y.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5912.
(e) Michlik, S.; Kempe, R. *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 13193.
(f) Watson, A. J. A.; Maxwell, A. C.; Williams, J. M. J. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2328.
(g) Yu, X. C.; Liu, C. Z.; Jiang, L.; Xu, Q. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6184.
(h) Zhang, E. L.; Tian, H. W.; Xu, S. D.; Yu, X. C.; Xu, Q. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2704.
(i) Bala, M.; Verma, P. K.; Sharma, U.; Kumar, N.; Singh, B. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1687.

[5] (a) Terrasson, V.; Marque, S.; Georgy, M.; Campagne, J.-M.; Prima, D. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2063.
(b) Motokura, K.; Nakagiri, N.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6006.
(c) Wang, G.-W.; Shen, Y.-B.; Wu, X.-L. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4367.
(d) Reddy, C. R.; Jithender, E. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5633.
(e) Haubenreissera, S.; Niggemann, M. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 469.
(f) Das, B. G.; Nallagonda, R.; Ghorai, P. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5577.

[6] (a) Ozawa, F.; Okamoto, H.; Kawagishi, S.; Yamamoto, S.; Minami, T.; Yoshifuji, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10968.
(b) Qin, H.; Yamagiwa, N.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 409.
(c) Lu, Y.; Fu, X.; Chen, H.; Du, X.; Jia, X.; Liu, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1517.
(d) Yamamoto, H.; Ho, E.; Namba, K.; Imagawa, H.; Nishizawa, M. *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 11271.
(e) Ohshima, T.; Nakahara, Y.; Ipposhi, J.; Miyamotob, Y.; Mashima, K. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8322.

[7] Fan, X.; Fu, L.-A.; Li, N.; Lv, H.; Cui, X.-M.; Qi, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2147.

[8] (a) Rubenbauer, P.; Bach, T. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1125.
(b) Powell, D. A.; Pelletier, G. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2495.
(c) Feuerstein, M.; Laurenti, D.; Doucet, H.; Santelli, M. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2313.
(d) Deng, H.-P.; Wei, Y.; Shi, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 1956.

[9] For selected reviews and examples see: (a) Speckamp, W. N.; Moolenaar, M. J. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 3817.
(b) Maryanoff, B. E.; Zhang, H.-C.; Cohen, J. H.; Turchi, I. J.; Maryanoff, C. A. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1431.
(c) Kinderman, S. S.; Wekking, M. M. T.; van Maarseveen, J. H.; Schoemaker, H. E.; Hiemstra, H.; Rutjes, F. P. J. T. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5519.
(d) Raheem, I. T.; Thiara, P. S.; Peterson, E. A.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13404.
(e) Pin, F.; Comesse, S.; Garrigues, B.; Marchalin, Š.; Daïch, A. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1181.
(f) Muratore, M. E.; Holloway, C. A.; Pilling, A. W.; Storer, R. I.; Ttevitt, G.; Dixon, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10796.
(g) Martínez-Estibalez, U.; Gómez-SanJuan, A.; García-Calvo, O.;

Aranzamendi, E.; Lete, E.; Sotomayor, N. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3610.
(h) Che, J.; Liu, Q.; Dai, X. Y.; Nie, L. L.; Wu, X. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 1 (in Chinese).
(陈杰, 刘钦, 戴小鸯, 聂凛凛, 房辉辉, 吴小余, 有机化学, **2013**, *33*, 1.)
(i) Ran, L. F.; Liang, H.; Guan, Z. H. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 66 (in Chinese).
(冉陇飞, 梁浩, 关正辉, 有机化学, **2013**, *33*, 66.)
(j) Du, L.; Cao, P.; Liao, J. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 1239 (in Chinese).
(杜乐, 曹鹏, 廖建, 化学学报, **2013**, *71*, 1239.)
(k) Nie, H. F.; Zhou, H. Y.; Li, X. N.; Li, Y. Q.; Wang, J. X. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 2412 (in Chinese).
(聂红芬, 周宏勇, 李小娜, 李云庆, 王家喜, 有机化学, **2013**, *33*, 2412.)

[10] (a) Carter, D. S.; Van Vranken, D. L. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8537.
(b) Gunawan, S.; Hulme, C. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4467.
(c) La Venia, A.; Lemrova, B.; Krchnak, V. *ACS Comb. Sci.* **2013**, *15*, 59.

[11] (a) Tsuchimoto, T.; Ozawa, Y.; Negoro, R.; Shirakawa, E.; Kawakami, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4231.
(b) Mentink, G.; van Maarseveen, J. H.; Hiemstra, H. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3497.
(c) Othman, R. B.; Bousquet, T.; Othman, M.; Dalla, V. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5335.
(d) Shirakawa, E.; Uchiyama, N.; Hayashi, T. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 25.
(e) Sun, M.-M.; Zhang, T.-S.; Bao, W.-L. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 8155.
(f) Xu, H.-Y.; Wang, S.-Y.; Jiang, R.; Xu, X.-P.; Chu, X.-Q.; Ji, S.-J. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 8340.

[12] (a) Akiyama, S.; Niki, T.; Utsunomiya, T.; Watanabe, J.; Nishioka, M.; Suzuki, H.; Hayasaka, F.; Yamagishi, K. *EP 1020447*, **2000** [*Chem. Abstr.* **1999**, *130*, 237562].
(b) Gobert, J.; Giurgea, C.; Geerts, J.-P.; Bodson, G. *EP 165919*, **1985** [*Chem. Abstr.* **1986**, *105*, 97305].
(c) Kenda, B.; Quesnel, Y.; Ates, A.; Michel, P.; Turet, L.; Mercier, J. *WO 2006128693*, **2006** [*Chem. Abstr.* **2006**, *146*, 27722].
(d) Kenda, B.; Michel, P.; Quesnel, Y. *WO 2005054188*, **2005** [*Chem. Abstr.* **2005**, *143*, 59977].
(e) Gobert, J.; Geerts, J.-P.; Bodson, G. *EP 0162036*, **1985** [*Chem. Abstr.* **1985**, *105*, 18467].
(f) Schmiesing, R. J.; Murray, R. J. *US 5334720*, **1994** [*Chem. Abstr.* **1995**, *122*, 81126].
(g) Gouliaev, A. H.; Senning, A. *Brain Res. Rev.* **1994**, *19*, 180.
(h) Ramachandran, G.; Karthikeyan, N. S.; Giridharan, P.; Sathiyanarayanan, K. I. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5343.

[13] (a) Nishimura, Y. In *Studies in Natural Products Chemistry*, Vol. 16, Ed.: Atta-ur-Rahman, Elsevier, Amsterdam, **1995**, 75.
(b) Fletcher, M. D.; Campbell, M. M. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 763.
(c) Kingsbury, W. D.; Boehm, J. C.; Perry, D.; Gilvary, C. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1984**, *81*, 4573.
(d) Hwang, S. Y.; Berges, D. A.; Taggart, J. J.; Gilvarg, C. *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 694.
(e) Nishimura, Y.; Shitara, E.; Adachi, H.; Toyoshima, M.; Nakajima, M.; Okami, Y.; Takeuchi, T. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2.
(f) Lepper, E. R.; Ng, S. W.; Gutschow, M.; Weiss, M.; Hauschildt, S.; Hecker, T. K.; Luzzio, F. A.; Eger, K.; Figg, W. D. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 2219.

[14] (a) Goodman, M.; Chorev, M. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 1.
(b) Chorev, M.; Goodman, M. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 266.
(c) Chorev, M.; Willson, C. G.; Goodman, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8075.
(d) Moutevelis-Minakakis, P.; Photaki, I. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1985**, 2277.
(e) Katritzky, A. R.; Urogdi, L.; Mayence, A. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2206.
(f) Zhao, M.; Kleinman, H. K.; Mokotoff, M. *J. Pept. Res.* **1997**, *49*, 240.

[15] (a) Rowland, G. B.; Zhang, H.; Rowland, E. B.; Chennamadhavuni, S.; Wang, Y.; Antilla, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15696.
(b) Liang, Y.; Rowland, E. B.; Rowland, G. B.; Perman, J. A.; Antilla, J. C. *Chem. Commun.* **2007**, 4477.
(c) Cheng, X.; Vellalath, S.; Goddard, R.; List, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15786.

[16] 16. Zhu, S. J.; Dong, J.; Fu, S. M.; Jiang, H. F.; Zeng, W. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4914.

[17] (a) Barker, J.; Kilner, M. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 219.
(b) Lee, M. Y.; Kim, M. H.; Kim, J.; Kim, S. H.; Kim, B. T.; Jeong, I. H.; Chang, S.; Kim, S. H.; Chang, S.-Y. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 541.
(c) Vernier, W.; Chong, W.; Rewolinski, D.; Greasley, S.; Pauly, T.; Shaw, M.; Dinh, D.; Ferre, R. A.; Nukui, S.; Ornelas, M.; Reyner, E. *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 3307.
(d) Al-Said, M. S.; Ghorab, M. M.; Al-Dosari, M. S.; Hamed, M. M. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 201.

[18] (a) Gonzlez, A. S.; Arrays, R. G.; Carretero, J. C. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2977.
(b) Morimoto, H.; Lu, G.; Aoyama, N.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9588.

(Lu, Y.)

