

苯并三氮唑和 2H-氮杂丙烯腈取代反应的研究

刘 宁 段希焱* 周惠云*

(河南科技大学化工与制药学院 洛阳 471023)

摘要 报道了碳酸钠介导下 2-酰氧基-2H-氮杂丙烯腈和苯并三氮唑取代反应. 该反应能够高效构筑 2-苯并三氮唑-2H-氮杂丙烯腈. 该反应的优点为: 条件温和、非金属参与以及处理简单.

关键词 非金属; 取代反应; 2H-氮杂丙烯腈; 苯并三氮唑

Study of the Substitution Reaction between 2H-Azirines and 1H-Benzotriazole

Liu, Ning Duan, Xiyan* Zhou, Huiyun*

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

Abstract A new strategy for sodium carbonate-mediated substitution reaction between 2H-azirines and 1H-benzotriazole is reported. This protocol provides an effective way for construction 2-(benzotriazol-1-yl)-2H-azirines. The advantages of this reaction are mild conditions, metal-free and easy operation.

Keywords metal-free; substitution reaction; 2H-azirines; 1H-benzotriazole

由于其化学性质和生物学性质, 2H-氮杂丙烯腈是一类非常重要有机小分子化合物^[1]. 天然存在的 2H-氮杂丙烯腈具有抗菌效力. 此外, 2H-氮杂丙烯腈作为一种合成中间体又可以转化为吡啶、氮杂环丙烷、吲哚和吡咯等一系列重要的杂环化合物^[2]. 因此许多科学家为了 2H-氮杂丙烯腈的合成策略付出了不懈的努力^[3].

亲核试剂和 2H-氮杂丙烯腈的取代反应总是发生在 2H-氮杂丙烯腈的亚胺键上^[4]. 2H-氮杂丙烯腈的 2 位选择性取代反应是有机化学的难点和挑战. 一些课题组在 2H-氮杂丙烯腈 2 位取代问题上做出了努力. 例如, Pinho e Melo 小组^[5]报道了 2-溴-2H-氮杂丙烯腈可以和 *N*-亲核试剂发生 2 位的取代反应. 随后, Katritzky 等^[6]报道了 2-苯并三氮唑-2H-氮杂丙烯腈和格式试剂 2 位的亲核取代反应. 由于在许多反应中苯并三氮唑可以替代卤素作为离去基团^[7], 因此发展 2-苯并三氮唑-2H-氮杂丙烯腈的合成方法对于 2-取代-2H-氮杂丙烯腈的合成有着非常重要的意义. 经过文献调研发现, 现有合成 2-苯并三氮唑-2H-氮杂丙烯腈只有 Katritzky 小组报道的一种, 而且该路线需要三步才能合成目标中间体(图 1, path a)^[6]. 我们组最近报道了 2-酰氧基-2H-氮杂丙烯腈

和羧酸的取代反应(图 1, path b)^[8]. 该反应能够高效地得到 2-酰氧基-2H-氮杂丙烯腈, 并且代表了首例 2-酰氧基-2H-氮杂丙烯腈作为底物和亲核试剂发生取代反应. 该反应条件温和, 羧酸高选择性地进攻 2H-氮杂丙烯腈的 2 位. 受该工作的启发, 我们想尝试通过 2-酰氧基-2H-氮杂丙烯腈和苯并三氮唑的取代反应构筑 2-苯并三氮唑-2H-氮杂丙烯腈.

前期工作中^[9], 我们发现在 2 equiv. 的碱介导下, 2-酰氧基-2H-氮杂丙烯腈(**1a**)和亲核试剂反应能够高效专属性地发生取代扩环反应, 得到多取代的噁唑化合物. 当使用 1 equiv. 的碱时得到部分取代扩环产物(多取代噁唑)、一部分取代产物(2-取代-2H-氮杂丙烯腈)以及未反应完的原料(图 1, path c)^[9]. 本文介绍了一种碳酸钠介导下 2-酰氧基-2H-氮杂丙烯腈和苯并三氮唑的取代反应, 高效合成 2-苯并三氮唑-2H-氮杂丙烯腈化合物(图 1, path d). 在 1 equiv. 碱存在下, 该反应专属性地得到 2-苯并三氮唑-2H-氮杂丙烯腈化合物. 增加碱的量为 2 equiv., 并不会生成取代扩环产物. 该反应具有产率高、条件温和、无金属参与以及催化剂(碳酸钠)便宜易得等特点.

* Corresponding author. E-mail: duanxiyan@tju.edu.cn

Received May 11, 2017; revised June 22, 2017; published online August 7, 2017.

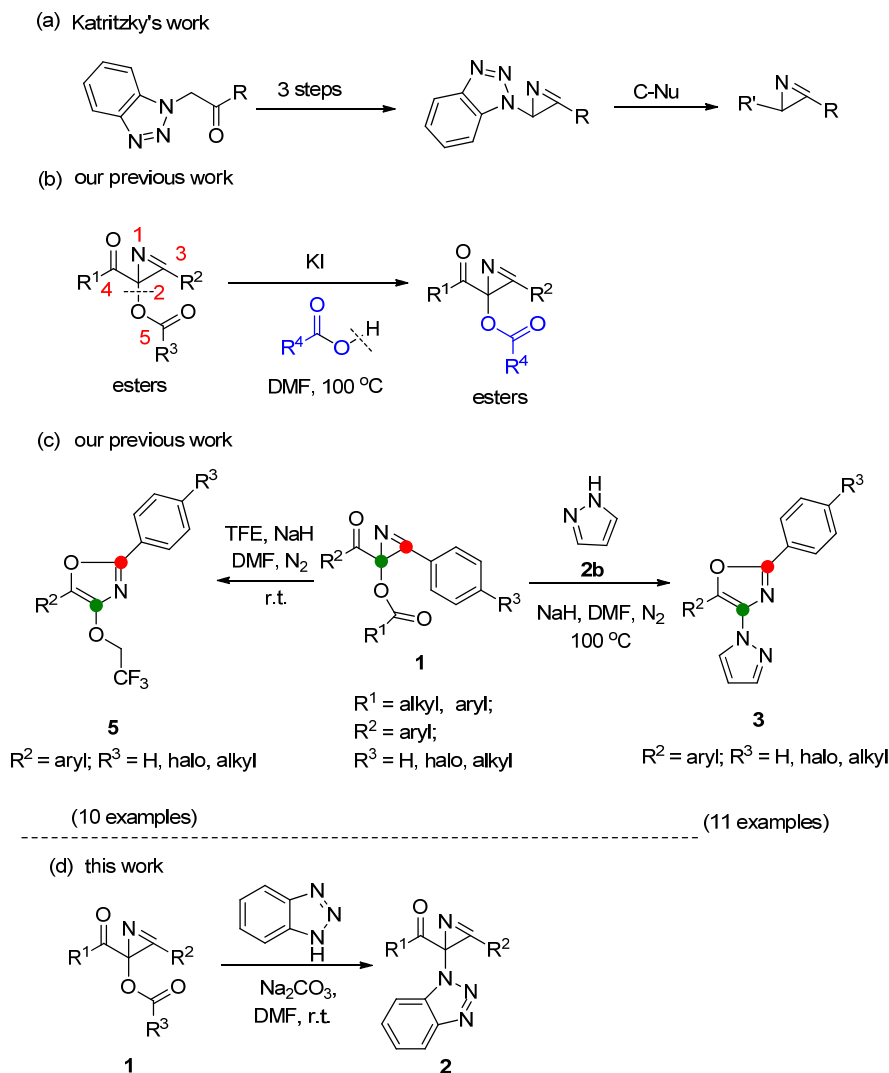


图1 2-苯并三氮唑-2H-氮杂丙烯啶及2-酰氧基-2H-氮杂丙烯啶的取代反应
Figure 1 Substitution reaction of 2-(benzotriazol-1-yl)-2H-azirines and 2-acyloxy-2H-azirine

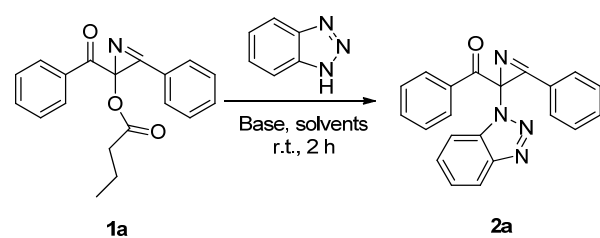
1 结果与讨论

首先选择化合物 **1a**^[10] 作为初始底物和苯并三氮唑和碱在室温下以 *N,N*-二甲基酰胺(DMF)作为溶剂进行反应(Table 1). 通过对一系列碱的筛选, 我们发现氢化钠能够以 78% 的产率得到产物 **2a** (Table 1, Entry 1). 而当使用氢氧化钠和 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)作为碱时却得不到产物 **2a** (Table 1, Entries 2~3). 继续对碱进行筛选发现, 叔丁醇钠、碳酸氢钠和碳酸钠均可以较高的产率促进上述转化, 其中碳酸钠的产率最高(Table 1, Entries 4~6). 随后通过尝试一系列的反应溶剂(DMF、二氯甲烷、乙腈、1,4-二氧六环和四氢呋喃)(Table 1, Entries 6~10), 我们发现 DMF 为最佳反应溶剂(Table 1, Entry 6). 增加碳酸钠的量(2 equiv.), 会以相似的产率得到产物 **2a**, 并没有任何取代扩环产物噁唑生成^[9].

得到优化的反应条件后, 我们首先研究了 2-酰氧基-2H-氮杂丙烯啶化合物的适用范围(Table 2). 发现当 R^2 为苯基时, R^1 为含有给电子官能团的苯环时, 反应能够以高的产率得到产物 **2b**~**2c** (Table 1, Entries 2~3). 当 R^1 中的苯环上有卤素 F 和 Br 取代时, 该类底物同样适用于本反应, 而且能够以高的产率得到产物 **2d**~**2e** (Table 2, Entries 4~5). 由此可见当 R^1 为苯基时, 苯环上的取代基的性质对于反应没有影响. 当 R^1 为苯基、 R^2 为含有吸电子官能团或者给电子官能团的苯环(含有对甲氧基、对溴或者对氟的苯基)时, 反应以较高产率得到相应的产物 **2f**~**2h** (Table 2, Entries 6~8). 当 R^1 为噻吩环时, 反应以中等产率得到产物(**2i**, 75%) (Table 2, Entry 9). 当 R^1 为萘基时, 以高产率得到产物 **2j** (88%) (Table 2, Entry 10).

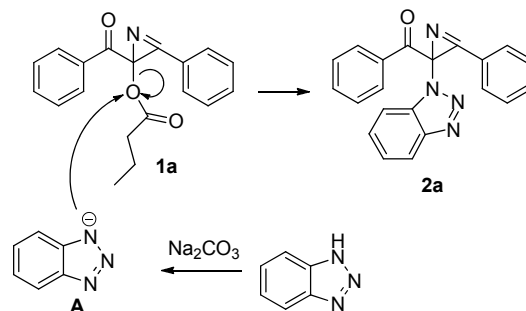
表 1 反应条件的优化^a

Table 1 Optimization of reaction conditions



Entry	Base (equiv.)	Solvent	Yield ^b /%
1	NaH (1.1)	DMF	78
2	NaOH (1.1)	DMF	Nd
3	DBU (1.1)	DMF	Nd
4	NaO ^t Bu (1.1)	DMF	79
5	NaHCO ₃ (1.1)	DMF	72
6	Na ₂ CO ₃ (1.1)	DMF	86
7	Na ₂ CO ₃ (1.1)	CH ₂ Cl ₂	40
8	Na ₂ CO ₃ (1.1)	CH ₃ CN	63
9	Na ₂ CO ₃ (1.1)	1,4-Dioxane	65
10	Na ₂ CO ₃ (1.1)	THF	70
11	Na ₂ CO ₃ (2)	DMF	83

^a Reaction conditions: substrates **1a** (1 mmol) and 1H-benzotriazole (1.1 mmol) were reacted with base (1.1 mmol) in solvent (5 mL) for 2 h unless otherwise stated. Nd=no detected. ^b Isolated yields.



图式 1 可能反应机理

Scheme 1 Possible reaction mechanism

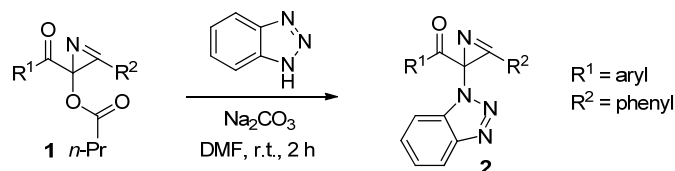
基于文献报道以及相关实验^[8,9], 我们提出了一个可能的反应机制(Scheme 1). 首先在苯并三氮唑在碳酸钠条件下变成苯并三氮唑负离子 **A**. 随后中间体 **A** 选择性进攻 2-丁酰氧基-2H-氮杂丙烯啶(**1a**)的 2 位得到目标产物 **2a**.

2 结论

总之, 我们报道了碳酸钠促进的 2-酰氧基-2H-氮杂丙烯啶和苯并三氮唑的分子间取代反应构筑 2-苯并三氮唑-2H-氮杂丙烯啶的方法. 该方法进一步扩展了 2-酰

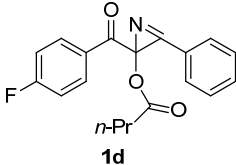
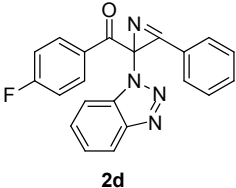
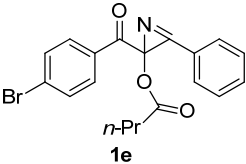
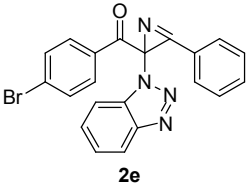
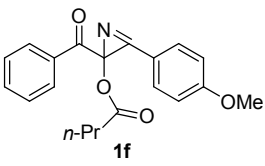
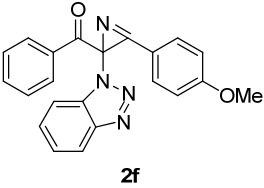
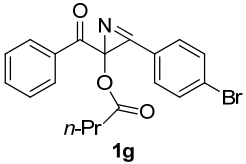
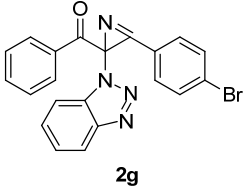
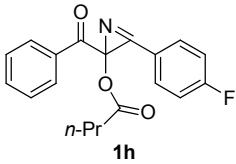
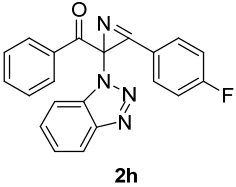
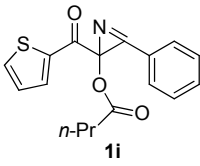
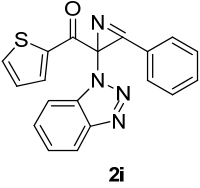
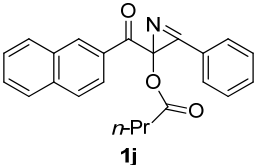
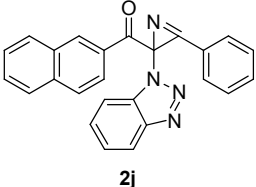
表 2 反应适用范围的研究^a

Table 2 Investigation of the scope of the procedure



Entry	Substrate	Product	Yield ^b /%
1			86
2			82
3			88

续表

Entry	Substrate	Product	Yield ^b /%
4	 1d	 2d	92
5	 1e	 2e	94
6	 1f	 2f	85
7	 1g	 2g	90
8	 1h	 2h	89
9	 1i	 2i	75
10	 1j	 2j	88

^a Reaction conditions: substrates **1** (1 mmol), 1*H*-benzotriazole (1.1 mmol) and Na₂CO₃ (1.1 mmol) were stirred in DMF (5 mL) unless otherwise stated. ^b Isolated yields.

氧基-2*H*-氮杂丙烯啶在取代反应中的应用并且实现了两种能够带有离去基团的 2*H*-氮杂丙烯啶(2-酰氧基-2*H*-氮杂丙烯啶和 2-苯并三氮唑-2*H*-氮杂丙烯啶)的转化. 上述工作有望为合成 2-取代-2*H*-氮杂丙烯啶打下基础.

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

将苯并三氮唑(1.1 mmol)和碳酸钠 (1.1 mmol)加入 DMF (5 mL)中. 然后加入 2-酰氧基-2H-氮杂丙烯腈 **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 2 h). 将乙酸乙酯(20 mL)加入反应体系中. 使用饱和柠檬酸水溶液洗涤有机相. 合并的有机相使用无水硫酸钠干燥, 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**.

(2-(1H-苯并[d][1,2,3]三唑-1-基)-3-苯基-2H-氮杂丙烯腈基)(苯基)甲酮(**2a**)^[8]: 290 mg 黄色油状液体[*V*(石油醚): *V*(乙酸乙酯)=10:1, $R_f=0.3$], 产率 86%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.32~8.25 (m, 2H), 8.03 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.83 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.74 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.67 (t, $J=7.6$ Hz, 3H), 7.50~7.39 (m, 2H), 7.36~7.28 (m, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 192.40, 158.39, 146.05, 135.14, 134.97, 133.41, 132.98, 131.37, 129.66, 128.63, 128.55, 128.50, 124.53, 121.10, 120.24, 110.08, 55.16. HRMS (ESI) calcd for C₂₁H₁₅N₄O [M+H]⁺: 339.1246; found 339.1246.

(2-(1H-苯并[d][1,2,3]三唑-1-基)-3-苯基-2H-氮杂丙烯腈基)(对甲苯基)甲酮(**2b**): 289 mg 黄色油状液体[*V*(石油醚): *V*(乙酸乙酯)=5:1, $R_f=0.4$], 产率 82%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.30~8.23 (m, 2H), 8.02 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.76 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.70~7.62 (m, 4H), 7.45 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.32 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.09 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 2.26 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 191.49, 158.26, 145.97, 144.57, 134.85, 132.93, 132.35, 131.24, 129.55, 129.33, 128.72, 128.44, 124.46, 121.10, 120.12, 110.04, 55.00, 21.55. HRMS (ESI) calcd for C₂₂H₁₇N₄O [M+H]⁺: 353.1402; found 353.1405.

(2-(1H-苯并[d][1,2,3]三唑-1-基)-3-苯基-2H-氮杂丙烯腈基)(4-甲氧基苯基)甲酮(**2c**): 328 mg 黄色油状液体[*V*(石油醚): *V*(乙酸乙酯)=10:1, $R_f=0.2$], 产率 88%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.30~8.22 (m, 2H), 8.03 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.87 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 7.75~7.62 (m, 4H), 7.46 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.33 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 6.78 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 3.75 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 189.83, 163.81, 158.41, 146.05, 134.83, 132.98, 131.25, 129.58, 128.50, 127.65, 124.52, 121.27, 120.18, 113.97, 110.14, 55.39, 54.92; HRMS (ESI) calcd for C₂₂H₁₇N₄O₂ [M+H]⁺: 369.1352; found 369.1349.

(2-(1H-苯并[d][1,2,3]三唑-1-基)-3-苯基-2H-氮杂丙

烯腈基)(4-氟苯基)甲酮(**2d**): 328 mg 黄色油状液体[*V*(石油醚): *V*(乙酸乙酯)=5:1, $R_f=0.3$], 产率 92%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.29~8.20 (m, 2H), 8.01 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.92~7.82 (m, 2H), 7.73~7.55 (m, 4H), 7.44 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.30 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 6.94 (t, $J=8.6$ Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 190.59, 166.76, 164.21, 158.21, 145.91, 134.96, 132.75, 131.30 ($J_{C-F}=9.4$ Hz), 131.20, 129.54, 128.52, 124.52, 120.72, 120.15, 115.84 ($J_{C-F}=22$ Hz), 109.83, 54.84; HRMS (ESI) calcd for C₂₁H₁₄FN₄O [M+H]⁺: 357.1152; found 357.1143.

(2-(1H-苯并[d][1,2,3]三唑-1-基)-3-苯基-2H-氮杂丙烯腈基)(4-溴苯基)甲酮(**2e**): 391 mg 黄色油状液体[*V*(石油醚): *V*(乙酸乙酯)=5:1, $R_f=0.3$], 产率 94%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.24 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.03 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 7.82~7.53 (m, 6H), 7.52~7.38 (m, 3H), 7.33 (t, $J=7.6$ Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 191.39, 158.22, 145.94, 135.05, 133.68, 132.77, 131.92, 131.29, 129.94, 129.61, 128.72, 128.60, 124.59, 120.68, 120.24, 109.83, 54.89; HRMS (ESI) calcd for C₂₁H₁₄BrN₄O [M+H]⁺: 417.0351; found 417.0339.

(2-(1H-苯并[d][1,2,3]三唑-1-基)-3-(4-甲氧基苯基)-2H-氮杂丙烯腈基)(苯基)甲酮(**2f**): 313 mg 黄色油状液体[*V*(石油醚): *V*(乙酸乙酯)=10:1, $R_f=0.2$], 产率 85%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.14 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.95 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 7.76 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 7.39~7.33 (m, 2H), 7.27~7.17 (m, 3H), 7.04 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 3.79 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 192.77, 164.78, 156.97, 145.81, 135.06, 133.47, 133.12, 132.82, 128.41, 128.35, 128.23, 124.30, 119.96, 115.12, 112.82, 110.00, 55.55, 54.91. HRMS (ESI) calcd for C₂₂H₁₇N₄O₂ [M+H]⁺: 369.1352; found 369.1350.

(2-(1H-苯并[d][1,2,3]三唑-1-基)-3-(4-溴苯基)-2H-氮杂丙烯腈基)(苯基)甲酮(**2g**): 374 mg 黄色油状液体[*V*(石油醚): *V*(乙酸乙酯)=5:1, $R_f=0.3$], 产率 90%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.25 (d, $J=7.1$ Hz, 2H), 8.03 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 7.75~7.58 (m, 6H), 7.50~7.38 (m, 3H), 7.33 (t, $J=7.7$ Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 191.38, 158.22, 145.94, 135.05, 133.67, 132.76, 131.91, 131.28, 129.94, 129.61, 128.71, 128.59, 124.59, 120.67, 120.24, 109.82, 54.88. HRMS (ESI) calcd for C₂₁H₁₄BrN₄O [M+H]⁺: 417.0351; found 417.0344.

(2-(1H-苯并[d][1,2,3]三唑-1-基)-3-(4-氟苯基)-2H-氮杂丙烯腈基)(苯基)甲酮 (**2h**). 316 mg 黄色油状液体

[*V*(石油醚):*V*(乙酸乙酯) = 5 : 1, R_f = 0.3], 产率 89%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.10 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.92 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.74 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 7.59 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.37~7.30 (m, 2H), 7.25~7.16 (m, 3H), 7.13 (d, J = 8.7 Hz, 2H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 192.73, 162.20, 157.07, 145.90, 135.14, 133.20, 132.92, 132.90, 128.47 ($J_{\text{C-F}}$ = 3.9 Hz), 128.31, 124.36, 122.45, 120.06, 113.97, 110.05, 80.42, 54.98. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{FN}_4\text{O}$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$: 357.1152; found 357.1155.

(2-(1*H*-苯并[d][1,2,3]三唑-1-基)-3-苯基-2*H*-氮杂丙烯啶基)(噻吩-2-基)甲酮(**2i**): 258 mg 黄色油状液体[*V*(石油醚):*V*(乙酸乙酯) = 5 : 1, R_f = 0.3], 产率 75%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.32~8.24 (m, 2H), 8.09 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.74 (dd, J = 19.4, 7.9 Hz, 2H), 7.69~7.59 (m, 3H), 7.53 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.45 (dd, J = 3.9, 0.9 Hz, 1H), 7.40 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 6.99 (dd, J = 4.8, 4.1 Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 183.68, 159.34, 146.00, 139.67, 135.61, 135.15, 134.49, 133.06, 131.67, 129.63, 128.43, 124.51, 120.37, 120.13, 110.48, 54.70. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{OS}$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$: 345.0810; found 345.0870.

(2-(1*H*-苯并[d][1,2,3]三唑-1-基)-3-苯基-2*H*-氮杂丙烯啶基)(萘-2-基)甲酮(**2j**): 342 mg 黄色油状液体[*V*(石油醚):*V*(乙酸乙酯) = 5 : 1, R_f = 0.3], 产率 88%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.40 (s, 1H), 8.37~8.29 (m, 2H), 8.02 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.91 (dd, J = 8.6, 1.6 Hz, 1H), 7.81~7.63 (m, 7H), 7.56~7.39 (m, 3H), 7.30 (t, J = 7.6 Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 192.00, 158.50, 146.02, 135.32, 134.95, 132.97, 132.22, 132.02, 131.32, 130.62, 129.61, 129.56, 128.89, 128.59, 128.51, 127.59, 126.90, 124.51, 123.93, 121.06, 120.19, 110.03, 55.18. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$: 389.1402; found 389.1394.

References

- [1] (a) Loy, N. S. Y.; Singh, A.; Xu, X.; Park, C.-M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 2212.
(b) Katritzky, A. R.; Wang, M.; Wilkerson, C. R.; Yang, H. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 9105.
- [2] (a) Jin, L.; Wu, Y.; Zhao, X. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 3547.
(b) Liu, X.; Cheng, R.; Zhao, F. Zhang-Negrerie, D.; Du, Y. Zhao, K. *Org. Lett.* **2012**, 14, 5480.
(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) Loy, N. S. Y.; Singh, A.; Xu, X.; Park, C.-M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 2212.
- [3] (a) Loy, N. S. Y.; Kim, S.; Park, C.-M. *Org. Lett.* **2015**, 17, 395.
(b) Katritzky, A. R.; Wang, M.; Wilkerson, C. R.; Yang, H. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 9105.
(c) Alonso-Cruz, C. R.; Kennedy, A. R.; Rodríguez, M. S.; Suárez, E. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4116.
(d) Alonso-Cruz, C. R.; Kennedy, A. R.; Rodríguez, M. S.; Suárez, E. *Org. Lett.* **2003**, 5, 3729.
(e) Knoll, W.; Mieusset, J.-L.; Arion, V. B.; Brecker, L.; Brinker, U. H. *Org. Lett.* **2010**, 12, 2366.
(f) Davis, F. A.; Reddy, G. V.; Liu, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3651.
(g) Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 6116.
- [4] Pinho e Melo, T. M. V. D.; Lopes, C. S. J.; Gonsalves, A. M. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 7217.
- [5] (a) Pinho e Melo, T. M. V. D.; Lopes, C. S. J.; Gonsalves, A. M. A. R.; Beja, A. M.; Paixão, J. A.; Silva, M. R.; Veiga, L. A. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 66.
(b) Pinho e Melo, T. M. V. D.; Cardoso, A. L.; Gonsalves, A. M. A. R. *Tetrahedron* **2003**, 59, 2345.
- [6] Katritzky, A. R.; Wang, M.; Wilkerson, C. R.; Yang, H. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 9105.
- [7] Katritzky, A. R.; Lan, X.; Yang, J. Z.; Denisko, O. V. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 409.
- [8] 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.
- [9] Duan, X.; Yang, K.; Lu, J.; Kong, X.; Liu, N.; Ma, J. *Org. Lett.* **2017**, 19, 3370.
- [10] Duan, X.; Kong, X.; Zhao, X.; Yang, K.; Zhou, H.; Zhou, D.; Zhang, Y.; Liu, J.; Wang, Z. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 1446.

(Zhao, X.)