

# 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)立体选择性催化合成 噁唑啉-2-(硫)酮衍生物

杨权力<sup>a</sup> 宋玉叶<sup>a</sup> 余平<sup>a</sup> 王龙<sup>b</sup> 刘明国<sup>a</sup> 黄年玉<sup>\*,a</sup>

(<sup>a</sup> 三峡大学生物与制药学院 天然产物研究与利用湖北省重点实验室 宜昌 443002)

(<sup>b</sup> 三峡大学材料与化工学院 宜昌 443002)

**摘要** 以 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)为催化剂, 在无其它金属催化条件下, 炔丙醇与异氰酸酯(或硫氰酸酯)进行亲核加成/环化反应, 合成了一系列多取代的噁唑啉-2-(硫)酮衍生物, 收率为 75%~95%。该反应经 5-*exo-dig* 环化机制, 高度立体选择性地得到 *Z*-式芳亚甲基取代产物, 为噁唑啉酮的骨架合成提供了简单快速的合成方法。

**关键词** 噁唑啉-2-(硫)酮; 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯; 立体选择性

## 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU)-Promoted Stereoselective Synthesis of Oxazolidin-2-(thi)one Derivatives

Yang, Quanli<sup>a</sup> Song, Yuye<sup>a</sup> Yu, Ping<sup>a</sup> Wang, Long<sup>b</sup>

Liu, Mingguo<sup>a</sup> Huang, Nianyu<sup>\*,a</sup>

(<sup>a</sup> Hubei Key Laboratory of Natural Products Research and Development, College of Biological and Pharmaceutical Sciences, China Three Gorges University, Yichang 443002)

(<sup>b</sup> College of Materials and Chemical Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002)

**Abstract** A series of multi-substituted oxazolidin-2-(thi)one derivatives were prepared via 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) promoted nucleophilic addition/cyclization from alkynyl alcohol and isocyanate or thiocyanate in high yields of 75%~95%. This concise and efficient approach provides a facial access to a library of biological (*Z*)-arylmethylene substituted oxazolidin-2-(thi)one derivatives with high stereo-selectivities.

**Keywords** oxazolidin-2-(thi)one; 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU); stereo-selectivity

噁唑啉酮作为一类非常重要的含氮杂环化合物, 因其独特的作用机制、口服生物利用度以及良好的构效关系(SAR)<sup>[1]</sup>而在农药、医药等精细化学品<sup>[2]</sup>和聚合物材料<sup>[3]</sup>中广泛应用。其中, 噁唑啉-2-酮衍生物代表了一类重要的合成试剂<sup>[4]</sup>和活性药效团<sup>[5]</sup>, 例如商品化的 Evans 手性助剂因其良好的配位和手性诱导性能, 在形成新的碳-碳键、碳-杂原子键及光学活性的天然产物中广泛使用<sup>[6]</sup>; 此外, 在抗生素类药物 Linezolid<sup>[7]</sup>和 Tedizolid<sup>[8]</sup>中均含有该结构单元, 可选择性作用于真菌蛋白合成酶而发挥抗菌作用, 并与其它抗菌药无交叉耐药现象。

噁唑啉酮的合成方法研究是有机合成领域的研究热点之一, 目前有多种合成该母核的方法<sup>[9]</sup>。例如, 金、钯或银等过渡金属<sup>[10]</sup>可催化炔基胺或醇和 CO<sub>2</sub> 发生分子间环化得到噁唑啉酮; 碳酸酯与氨基醇的反应<sup>[11]</sup>也可以用于构建噁唑啉酮; 卤化酮、醋酸银等过渡金属盐<sup>[12]</sup>亦可催化异氰酸酯和炔丙醇环化生成噁唑啉酮。为进一步拓展杂环化合物的合成方法<sup>[13]</sup>, 本文报道了, 在无金属催化条件, 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)催化促进炔丙醇与异(硫)氰酸酯发生环化反应, 高收率立体选择性地合成了一系列(*Z*)-4-芳亚甲基取代噁唑啉-2-(硫)酮衍生物, 丰富了噁唑啉酮骨架的制备方法。

\* Corresponding author. E-mail: hny115@126.com

Received April 21, 2017; revised August 10, 2017; published online September 8, 2017

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21602123), the Youth Talent Development Foundation and Scientific Foundation from Graduate School of China Three Gorges University (No. SDYC2016121).

国家自然科学基金(No. 21602123)及三峡大学青年拔尖人才项目和研究生创新基金(No. SDYC2016121)资助项目。

## 1 结果与讨论

为筛选噁唑啉-2-(硫)酮衍生物的最佳合成条件, 本工作首先通过苯乙炔(**1a**)和 3-戊酮(**2a**)制备得了炔丙醇中间体 **3a**, 将其作为模型反应底物与 4-甲基苯基异氰酸酯(**4a**)进行条件实验(Eq. 1), 以筛选合适的催化剂、溶剂和反应温度及时间(表 1).

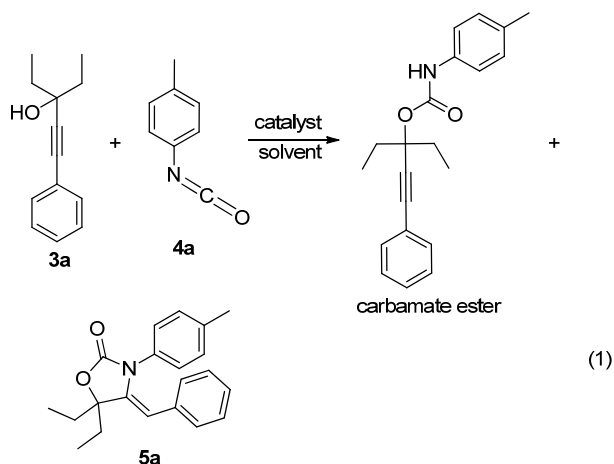


表 1 模型反应的条件优化

Table 1 Optimization of reaction conditions for the model reaction

| Entry | Catalyst <sup>a</sup>          | Solvent                         | Temp./<br>°C | Time/<br>h | Yield <sup>b</sup> /% | Carbamate ester<br><b>5a</b> |
|-------|--------------------------------|---------------------------------|--------------|------------|-----------------------|------------------------------|
| 1     | AgNO <sub>3</sub>              | Toluene                         | 30           | 24         | 0                     | 0                            |
| 2     | PdCl <sub>2</sub>              | CH <sub>3</sub> CN              | 30           | 24         | 0                     | 0                            |
| 3     | CuI                            | CH <sub>3</sub> CN              | 30           | 24         | 0                     | 0                            |
| 4     | I <sub>2</sub>                 | Toluene                         | 30           | 24         | 0                     | 0                            |
| 5     | DMAP                           | DMF                             | 50           | 24         | 80                    | 0                            |
| 6     | DBU                            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 30           | 12         | 70                    | 30                           |
| 7     | DBU                            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 30           | 24         | 5                     | 85                           |
| 8     | DBU                            | Toluene                         | 30           | 24         | 0                     | 0                            |
| 9     | DBU                            | CHCl <sub>3</sub>               | 30           | 24         | 90                    | 0                            |
| 10    | DBU                            | Et <sub>2</sub> O               | 30           | 24         | 0                     | 0                            |
| 11    | DBU                            | EtOAc                           | 30           | 24         | 0                     | 0                            |
| 12    | DBU                            | CH <sub>3</sub> OH              | 30           | 24         | 0                     | 0                            |
| 13    | DBU                            | CH <sub>3</sub> CN              | 30           | 12         | 0                     | 90                           |
| 14    | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> CN              | 30           | 24         | 0                     | 40                           |
| 15    | Morpholine                     | CH <sub>3</sub> CN              | 30           | 24         | 0                     | 0                            |
| 16    | Et <sub>3</sub> N              | CH <sub>3</sub> CN              | 30           | 24         | 0                     | 30                           |
| 17    | NaOH                           | CH <sub>3</sub> CN              | 30           | 24         | 0                     | 0                            |
| 18    | DBU <sup>c</sup>               | CH <sub>3</sub> CN              | 30           | 24         | 0                     | 60                           |
| 19    | DBU <sup>d</sup>               | CH <sub>3</sub> CN              | 30           | 12         | 0                     | 90                           |
| 20    | DBU <sup>e</sup>               | CH <sub>3</sub> CN              | 30           | 12         | 0                     | 80                           |
| 21    | DBU                            | CH <sub>3</sub> CN              | 40           | 8          | 0                     | 90                           |
| 22    | DBU                            | CH <sub>3</sub> CN              | 50           | 8          | 0                     | 60                           |
| 23    | DBU                            | CH <sub>3</sub> CN              | 20           | 24         | 40                    | 60                           |

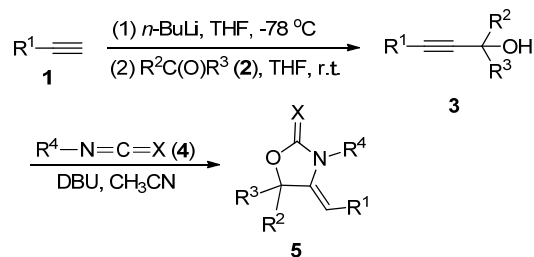
<sup>a</sup> General conditions: catalyst (20 mol%) was added into the mixture of **3a** (95 mg, 0.5 mmol) and **4a** (67 mg, 0.5 mmol) in corresponding solvent (2.0 mL).

<sup>b</sup> Isolated yield. <sup>c</sup> 10 mol% of DBU was used. <sup>d</sup> 30 mol% of DBU was used.

<sup>e</sup> 40 mol% of DBU was used.

首先考察了文献报道的催化剂如 AgNO<sub>3</sub><sup>[12b]</sup>、PdCl<sub>2</sub><sup>[14]</sup>、CuI<sup>[15]</sup>等的催化效果, 但经 24 h 反应后没有观察到氨基甲酸酯中间体或产物(表 1, Entries 1~4). 当使用 4-二甲基氨基吡啶(DMAP)时<sup>[12b]</sup>, 将温度加热至 50 °C 发现氨基甲酸酯中间体是唯一的产物(Entry 5). 有文献<sup>[12c]</sup>报道 DBU 可以促进炔丙醇和苯基异氰酸酯在二氯甲烷回流条件下的反应, 经证实该反应在 30 °C 下可进行, 但反应 12 h 后仅得到 30% 的环化产物 **5a** (Entry 6); 当延长反应时间至 24 h 后环化产物产率可以达到 85% (Entry 7); 采用甲苯、氯仿、乙醚、乙酸乙酯或甲醇为溶剂时, 该反应却不能进行(Entries 8~12); 而当溶剂为乙腈时, 12 h 后环化产率可达到 90% (Entry 13). 以乙腈为溶剂时, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 Et<sub>3</sub>N 的催化效果较差, 其它有机或无机碱<sup>[28]</sup>对该反应没有催化作用(Entries 14~17). 鉴于此, DBU 被确定为最合适的催化剂, 接下来我们对其用量进行了筛选. 减少 DBU 的用量到 10 mol% 后, 反应 24 h 后 **5a** 的收率仅为 60% (Entry 18); 30 mol% DBU 的催化效果与 20 mol% 用量时相同(Entries 13, 19); 增加到 40 mol% 用量时产物的收率降到 80% (Entry 20); 因此 20 mol% DBU 被确定为最佳用量. 通过对反应温度的筛选发现, 当升高温度至 40 °C 时产物收率与 30 °C 时相当, 但反应时间可由 12 h 缩短至 8 h (Entries 13, 21); 进一步升高反应温度至 50 °C 时产物收率明显降低 (Entry 20), 可能为高温下反应过于剧烈所致; 反应温度为 20 °C 时, 24 h 后仍有较多中间体存在, 反应不完全 (Entry 23). 综上所述, 该模型反应的最佳条件确定为: 催化剂 DBU 的用量为 20 mol%, 使用乙腈作溶剂, 在 40 °C 下反应 8 h.

鉴于此, 我们根据模型反应的最佳条件制备了 25 个(Z)-4-芳基甲基取代的噁唑啉-2-(硫)酮衍生物(Scheme 1), 并且该反应表现出良好的立体选择性和官能团兼容性(表 2). 所合成的目标化合物都通过核磁共振(NMR)、红外光谱(IR)和高分辨质谱(HR-ESI-MS)表征. 在 <sup>1</sup>H NMR 光谱中, **5i** 和 **5j** 的噁唑啉-2-酮骨架的环外双键的烯烃质子信号分别位于  $\delta$  4.36 和 4.24, 而其余化合物的



图式 1 噁唑啉-2-(硫)酮衍生物 **5** 的合成路线

Scheme 1 Synthetic routes for the oxazolidin-2-(thi)one derivatives **5**

环外烯基质子在  $\delta$  5.53~5.69 处出现单峰. 在  $^{13}\text{C}$  NMR 中, 化合物噁唑啉-2-酮 **5a**~**5q** 的羰基碳化学位移在  $\delta$  153.9~157.2 处, 而噁唑啉-2-硫酮 **5r**~**5t** 的羰基碳在  $\delta$  187.6~188.9 处出现共振信号, 其中化合物 **5s** 还通过了单晶 X 射线衍射分析进行了进一步确证(CCDC 号码 1545013), 其晶体结构见图 1. 在红外光谱中, 目标化合物中羰基的强红外吸收峰位于 1745~1777  $\text{cm}^{-1}$  处. 在 HRMS 谱中, 所有化合物都可以观察到  $(\text{M}+\text{H})^+$  或  $(\text{M}+\text{Na})^+$  的离子加合物离子峰.

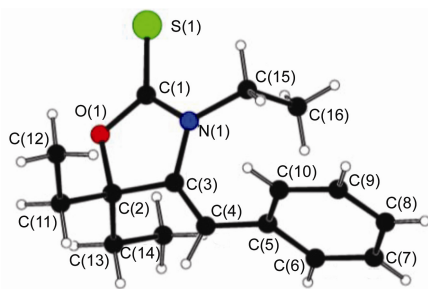


图 1 噁唑啉-2-硫酮 **5s** 的晶体结构

Figure 1 Crystal structure of the oxazolidin-2-thione **5s**

为进一步研究化合物的光谱性质和环化机理, 使用三甲基甲硅烷基保护的炔丙醇(**3i**)在 DBU 的催化作用下与 4-氟苯基异氰酸酯(**4i**)反应(Scheme 2), 然后脱去三

甲硅烷基保护基后分离反应产物, 经鉴定产物为五元环噁唑啉-2-酮骨架, 从其  $^{13}\text{C}$  NMR 谱中没有观察到经 6-endo-dig 机制得到的六元环产物(**5j'**)的特征信号峰, 而在化合物 **5j** 的 DEPT-135 光谱得到末端烯键的特征信号  $\delta$  84.0, HSQC 谱分析表明该碳分别与  $\delta$  4.25 (d,  $J=3.0$  Hz, 1H) 和 4.23 (d,  $J=3.0$  Hz, 1H) 处的质子相关. 因此可以证明化合物 **5i** 和 **5j** 的噁唑啉-2-酮的骨架均通过 5-exo-dig 环化机制<sup>[16]</sup>得到.

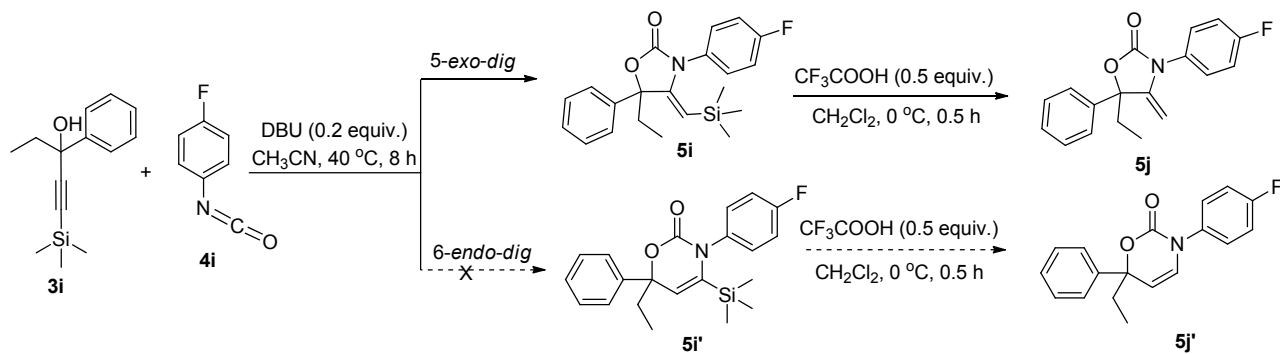
经文献调研<sup>[17]</sup>, DBU 促进亲核加成/环化反应的可能机理如 Scheme 3 所示. 首先, 将炔丙醇中间体 **3** 经 DBU 去质子化得到烷氧基阴离子 **A**, 再亲核进攻异氰酸酯 **4** 得到氨基甲酸酯中间体 **B**; 然后氨基甲酸酯 **B** 中的 N 作为亲核中心与 DBU 活化的炔键加成, 经 5-exo-dig 环化机制得到 DBU 复合物 **C**; 最后, DBU 离去得到相应的目标化合物噁唑啉-2-(硫)酮衍生物 **5**.

## 2 结论

在无金属催化剂的条件下, 通过 DBU 促进炔醇与异氰酸酯亲核加成/5-exo-dig 环化合成了一系列(*Z*)-4-芳亚甲基取代的噁唑啉-2-(硫)酮衍生物, 该反应具有高度立体选择性、反应条件温和、后处理简单及产率高等优

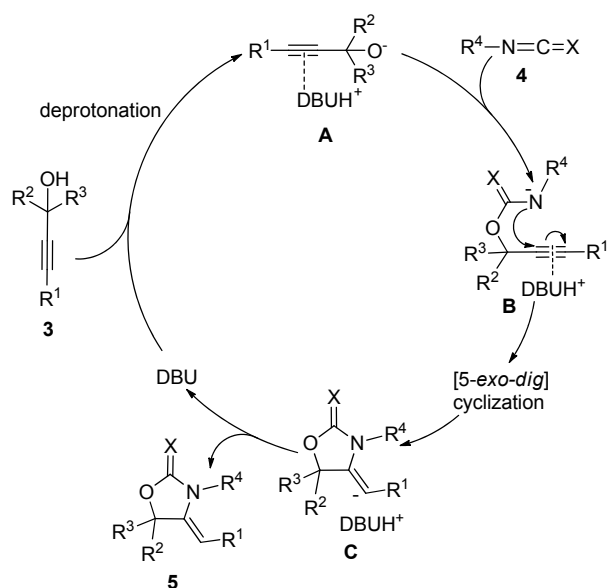
表 2 噁唑啉-2-(硫)酮衍生物 **5** 衍生物  
Table 2 Oxazolidin-2-(thi)one derivatives **5**

| Entry | Product   | Substitution                               |                |                               |                                           |   | Isolated yield/% |
|-------|-----------|--------------------------------------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------------------|---|------------------|
|       |           | R <sup>1</sup>                             | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup>                | R <sup>4</sup>                            | X |                  |
| 1     | <b>5a</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>              | Me             | Et                            | <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | O | 91               |
| 2     | <b>5b</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>              | Et             | Et                            | <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | O | 90               |
| 3     | <b>5c</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>              | Me             | <i>i</i> -Pr                  | <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | O | 86               |
| 4     | <b>5d</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>              | Me             | <i>i</i> -Bu                  | <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | O | 85               |
| 5     | <b>5e</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>              | Me             | Cyclopropyl                   | <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | O | 80               |
| 6     | <b>5f</b> | <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  |                | Cyclopentyl                   | <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | O | 78               |
| 7     | <b>5g</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>              | Me             | <i>i</i> -Bu                  | <i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | O | 87               |
| 8     | <b>5h</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>              | Me             | Cyclopropyl                   | <i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | O | 86               |
| 9     | <b>5i</b> | TMS                                        | Et             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | <i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | O | 75               |
| 10    | <b>5j</b> | H                                          | Et             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | <i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | O | 91               |
| 11    | <b>5k</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>              | Et             | Et                            | Naphthyl                                  | O | 85               |
| 12    | <b>5l</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>              | Et             | Et                            | <i>i</i> -Pr                              | O | 87               |
| 13    | <b>5m</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>              | Me             | <i>i</i> -Bu                  | <i>i</i> -Pr                              | O | 86               |
| 14    | <b>5n</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>              | Me             | Cyclopropyl                   | <i>i</i> -Pr                              | O | 87               |
| 15    | <b>5o</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>              |                | Cyclopentyl                   | <i>i</i> -Pr                              | O | 88               |
| 16    | <b>5p</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>              | Et             | Et                            | Et                                        | O | 86               |
| 17    | <b>5q</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>              | Me             | Cyclopropyl                   | Et                                        | O | 84               |
| 18    | <b>5r</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>              | Et             | Et                            | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>             | S | 83               |
| 19    | <b>5s</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>              | Et             | Et                            | Et                                        | S | 87               |
| 20    | <b>5t</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>              | Me             | <i>i</i> -Bu                  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>             | S | 80               |
| 21    | <b>5u</b> | <i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>   | Me             | Et                            | <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | O | 90               |
| 22    | <b>5v</b> | <i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | Me             | Et                            | <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | O | 80               |
| 23    | <b>5w</b> | <i>p</i> -CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | Et             | Et                            | <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | O | 91               |
| 24    | <b>5x</b> | <i>n</i> -Bu                               | Et             | Et                            | <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | O | 65               |
| 25    | <b>5y</b> | Cyclopropyl                                | Et             | Et                            | <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | O | 62               |



图式 2 反应选择性研究

Scheme 2 Planned synthesis for selectivity study



图式 3 可能的反应机理

Scheme 3 Possible reaction mechanism

点, 适合于快速构建化合物库并用于生物活性筛选。由于其无金属性质, 该反应亦可满足生物和药物化学的特定纯度要求, 其在活性天然产物结构修饰中的应用已在本实验室展开。

### 3 实验部分

#### 3.1 仪器与试剂

核磁共振谱(NMR)用 Bruker AVANCE III 400 MHz Plus NMR 光谱仪测试, 使用 TMS 为内标,  $\text{CDCl}_3$  为溶剂。质谱(MS)使用 MALDI TOF/TOF 5800 测量。红外辐射光谱(IR)在 PE-983 红外光谱仪上记录, 吸收值为  $\text{cm}^{-1}$ 。熔点由 X-4 数字显示显微熔点测定仪测定, 温度计未校正。减压蒸发溶剂使用 EYELA SB-1100 旋转蒸发器在 50 °C 下进行。

所有试剂均为分析纯, 乙腈、二氯甲烷和乙酸乙酯

用  $\text{CaCl}_2$  干燥并蒸馏后使用, 四氢呋喃用钠丝干燥并在氮气氛下蒸馏后使用。

#### 3.2 实验方法

##### 3.2.1 炔丙醇 3 的合成

在 -78 °C 及氩气氛的条件下, 将正丁基锂 ( $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ , 3.0 mL) 缓慢滴加到炔(5.0 mmol)的无水四氢呋喃(THF) (20.0 mL) 溶液中。30 min 后, 加入醛或酮 2 (5.0 mmol), 将混合物温热至室温, 搅拌 2 h。反应完成后, 加入饱和  $\text{NaHCO}_3$  水溶液淬灭反应, 并用乙酸乙酯萃取有机相。将合并的有机萃取物用盐水洗涤, 用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥并真空浓缩, 通过柱色谱纯化, 得到炔丙醇 3。

1-(苯基乙炔基)环戊烷基-1-醇(3a)<sup>[18a]</sup>: 无色油状, 产率 90%。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.43~7.41 (m, 2H), 7.31~7.28 (m, 3H), 2.08~2.02 (m, 4H), 1.95 (s, 1H), 1.89~1.80 (m, 2H), 1.79~1.63 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 131.6, 128.3, 128.2, 122.9, 92.9, 83.1, 74.9, 42.5, 23.5。

3-乙基-1-苯基-1-炔-3-戊醇(3b)<sup>[18b]</sup>: 无色油状, 产率 92%。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.44~7.41 (m, 2H), 7.31~7.29 (m, 3H), 2.04 (s, 1H), 1.82~1.71 (m, 4H), 1.16 (t,  $J=7.4$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 131.7, 128.3, 128.2, 122.9, 91.7, 84.5, 72.6, 34.5, 8.7。

2-环丙基-4-苯基-3-炔-2-丁醇(3c)<sup>[18c]</sup>: 无色油状, 产率 91%。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.41~7.37 (m, 2H), 7.30~7.28 (m, 3H), 2.23 (s, 1H), 1.67 (s, 3H), 1.24~1.21 (m, 1H), 0.56~0.53 (m, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 131.7, 128.3, 128.2, 122.5, 89.9, 83.8, 70.5, 29.8, 22.1, 2.6, 1.7。

3,4-二甲基-1-苯基-1-炔-3-戊醇(3d): 白色固体, 产率 90%。m.p. 42~43 °C (文献值<sup>[18d]</sup>: 42~43 °C);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.43~7.41 (m, 2H), 7.30~7.29 (m, 3H), 2.05 (s, 1H), 1.93~1.87 (m, 1H), 1.54 (s,

3H), 1.11~1.06 (m, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 131.7, 128.3, 128.2, 122.9, 92.0, 84.0, 72.1, 39.1, 27.2, 18.0, 17.5.

3-甲基-1-苯基-1-炔-3-戊醇(**3e**): 无色油状物, 产率 94%. b.p. 151~153  $^{\circ}\text{C}$  (文献值<sup>[18d]</sup>: 151~154  $^{\circ}\text{C}$ );  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.43~7.41 (m, 2H), 7.30~7.29 (m, 3H), 2.07 (s, 1H), 1.82~1.76 (m, 2H), 1.57 (s, 3H), 1.11 (t,  $J=7.4$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 131.6, 128.3, 128.2, 122.8, 92.6, 83.4, 69.1, 36.6, 29.3, 9.1.

3,5-二甲基-1-苯基-1-炔-3-己醇(**3f**)<sup>[18c]</sup>: 无色油状, 产率 93%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.42~7.40 (m, 2H), 7.31~7.29 (m, 3H), 2.05~1.97 (m, 2H), 1.70 (s, 1H), 1.68 (s, 1H), 1.58 (s, 3H), 1.07~1.05 (m, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 131.5, 128.3, 128.2, 122.9, 93.3, 83.5, 68.5, 51.9, 30.9, 25.2, 24.3, 24.1.

3-苯基-1-三甲基硅烷-1-炔-3-戊醇(**3g**)<sup>[18e]</sup>: 无色油状, 产率 84%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.62~7.60 (m, 2H), 7.37~7.34 (m, 2H), 7.30~7.28 (m, 1H), 2.37 (s, 1H), 1.97~1.88 (m, 2H), 0.94 (t,  $J=7.4$  Hz, 3H), 0.22 (s, 9H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 144.2, 128.1, 127.6, 125.5, 107.6, 90.7, 74.2, 38.3, 9.1, 0.0.

1-(4-甲基苯基乙炔基)环戊烷基-1-醇(**3h**): 白色固体, 产率 95%. m.p. 55~57  $^{\circ}\text{C}$  (文献值<sup>[18f]</sup>: 55~57  $^{\circ}\text{C}$ );  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.32~7.30 (m, 2H), 7.11~7.09 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.07~2.01 (m, 4H), 1.92 (s, 1H), 1.89~1.76 (m, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 138.2, 131.5, 129.0, 119.8, 92.1, 83.2, 74.9, 42.5, 23.5, 21.4.

1-(4-氟苯基)-3-甲基-1-炔-3-戊醇(**3i**): 无色油状, 产率 90%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.41~7.37 (m, 2H), 7.01~6.97 (m, 2H), 2.15 (s, 1H), 1.79~1.77 (m, 2H), 1.56 (s, 3H), 1.10 (t,  $J=7.4$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 163.7, 161.2, 133.6, 133.5, 118.9, 118.8, 115.6, 155.4, 92.3, 82.3, 69.1, 36.6, 29.3, 9.1; IR (KBr)  $\nu$ : 3406, 2973, 2366, 1603, 1509, 1463, 1369, 1232, 1152, 832  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{FONa}$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^{+}$  215.0848, found 215.0849.

3-乙基-1-(4-氰基苯基)-1-炔-3-戊醇(**3j**): 无色油状, 产率 90%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.61~7.59 (m, 2H), 7.51~7.49 (m, 2H), 2.01 (s, 1H), 1.80~1.75 (m, 4H), 1.10 (t,  $J=7.4$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 132.2, 132.0, 127.8, 118.4, 111.6, 96.3, 82.9, 72.6, 34.3, 8.6; IR (KBr)  $\nu$ : 3446, 2986, 2373, 2280, 1606, 1496, 1456, 1409, 1279, 1142, 836  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NONa}$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^{+}$  236.1051, found 236.1044.

4-(4-甲氧基苯基)-2-甲基-3-炔-2-丁醇(**3k**): 白色固体, 产率 94%. m.p. 175~176  $^{\circ}\text{C}$  (文献值<sup>[18d]</sup>: 175~176  $^{\circ}\text{C}$ );  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.36~7.33 (m, 2H), 6.84~6.81 (m, 2H), 3.79 (s, 3H), 2.23 (s, 1H), 1.79~1.76 (m, 2H), 1.55 (s, 3H), 1.10 (t,  $J=7.4$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 159.5, 133.1, 114.9, 113.8, 91.2, 83.2, 69.2, 55.3, 36.7, 29.4, 9.1.

3-乙基-4-炔-3-壬醇(**3l**)<sup>[18g]</sup>: 无色油状, 产率 87%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 2.22~2.19 (m, 2H), 1.68~1.60 (m, 4H), 1.58~1.38 (m, 4H), 1.01 (t,  $J=6.8$  Hz, 6H), 0.91 (t,  $J=7.2$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 84.8, 82.5, 72.2, 34.6, 30.9, 21.9, 18.3, 13.6, 8.6.

1-环丙基-3-乙基-1-炔-3-戊醇(**3m**): 无色油状, 产率 86%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 1.81 (s, 1H), 1.65~1.59 (m, 4H), 1.26~1.23 (m, 1H), 1.01 (t,  $J=7.4$  Hz, 6H), 0.98~0.74 (m, 2H), 0.67~0.64 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 88.0, 77.7, 72.1, 34.5, 8.5, 8.3, 0.6; IR (KBr)  $\nu$ : 3453, 2920, 1739, 1549, 1509, 1463, 1082, 809, 669  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^{+}$  153.1279, found 153.1272.

### 3.2.2 噁唑啉酮衍生物 **5** 的合成

在氮气氛围的条件下, 将异氰酸酯或异硫氰酸酯 **4** (1.0 mmol) 加入到炔丙醇 **3** (1.0 mmol) 和无水乙腈 (5.0 mL) 混合液中, 然后滴加 DBU (30.5  $\mu\text{L}$ , 0.2 mmol), 并在 30  $^{\circ}\text{C}$  下搅拌 24 h. 然后将反应用水 (15.0 mL) 淬灭, EtOAc (10.0 mL  $\times$  3) 萃取, 将合并的有机层用盐水洗涤, 用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥. 除去溶剂后, 残余物通过  $^1\text{H}$  NMR 分析 *E/Z* 选择性. 通过柱色谱进一步纯化 (洗脱液: 己烷/EtOAc,  $V: V=50:1$ ), 得到相应的噁唑啉酮衍生物 **5**.

(*Z*)-4-芳亚甲基-5-乙基-5-甲基-3-(对甲苯基)噁唑啉-2-酮(**5a**): 白色固体, 产率 91%. m.p. 101~103  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.90~6.82 (m, 7H), 6.67~6.65 (m, 2H), 5.53 (s, 1H), 2.19 (s, 3H), 2.07~1.98 (m, 1H), 1.95~1.85 (m, 1H), 1.68 (s, 3H), 1.08 (t,  $J=7.2$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 155.7, 141.2, 136.9, 133.4, 132.4, 128.7, 128.4, 126.9, 125.7, 125.5, 99.4, 85.4, 34.2, 26.9, 20.8, 7.5; IR (KBr)  $\nu$ : 3413, 2927, 1777, 1661, 1511, 1319, 1229, 1130, 809, 701  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{Na}$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^{+}$  330.1473, found 330.1470.

(*Z*)-4-芳亚甲基-5,5-二乙基-3-(对甲苯基)噁唑啉-2-酮(**5b**): 白色固体, 产率 90%. m.p. 71~73  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.92~6.81 (m, 7H), 6.68~6.65 (m, 2H), 5.50 (s, 1H), 2.19 (s, 3H), 2.09~2.00 (m, 2H), 1.88~

1.80 (m, 2H), 1.09 (t,  $J=7.2$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 156.2, 139.4, 137.0, 133.5, 132.4, 128.7, 128.4, 126.9, 125.8, 125.4, 99.3, 88.3, 33.1, 20.8, 7.2; IR (KBr)  $\nu$ : 3436, 2965, 1754, 1665, 1344, 1232, 1123, 950, 701, 624  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{NO}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  322.1807, found 322.1810.

(Z)-4-芳亚甲基-5-异丙基-5-甲基-3-(对甲苯基)噁唑啉-2-酮(**5c**): 白色固体, 产率 86%. m.p. 93~95  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.90~6.81 (m, 7H), 6.67~6.64 (m, 2H), 5.55 (s, 1H), 2.18 (s, 3H), 2.10~2.03 (m, 1H), 1.85~1.79 (m, 1H), 1.68 (s, 3H), 1.16 (d,  $J=6.8$  Hz, 3H), 1.12 (d,  $J=6.8$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 156.0, 141.6, 136.9, 133.5, 132.3, 128.7, 128.4, 126.9, 125.6, 125.4, 99.5, 87.3, 38.0, 25.2, 20.8, 16.5, 16.4; IR (KBr)  $\nu$ : 3445, 2971, 1761, 1665, 1514, 1399, 1251, 1136, 1030, 816, 704  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  344.1626, found 344.1623.

(Z)-4-芳亚甲基-5-异丁基-5-甲基-3-(对甲苯基)噁唑啉-2-酮(**5d**): 白色固体, 产率 85%. m.p. 97~99  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.90~6.82 (m, 7H), 6.66~6.64 (m, 2H), 5.53 (s, 1H), 2.19 (s, 3H), 2.04~1.90 (m, 2H), 1.85~1.81 (m, 1H), 1.68 (s, 3H), 1.06 (d,  $J=6.4$  Hz, 3H), 1.04 (d,  $J=6.4$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 155.6, 141.9, 136.9, 133.4, 132.3, 128.7, 128.3, 126.9, 125.7, 125.4, 99.5, 85.4, 49.2, 28.1, 24.4, 24.1, 20.9; IR (KBr)  $\nu$ : 3439, 2962, 1754, 1677, 1514, 1412, 1309, 1219, 1130, 819, 707  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  358.1783, found 358.1781.

(Z)-4-芳亚甲基-5-环丙基-5-甲基-3-(对甲苯基)噁唑啉-2-酮(**5e**): 白色固体, 产率 80%. m.p. 133~135  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.92~6.82 (m, 7H), 6.69~6.66 (m, 2H), 5.63 (s, 1H), 2.18 (s, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.39~1.32 (m, 1H), 0.66~0.56 (m, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 155.6, 141.4, 136.8, 133.3, 132.3, 128.7, 128.4, 126.9, 125.5, 125.5, 100.4, 84.0, 25.7, 20.8, 20.6, 1.4, 0.7; IR (KBr)  $\nu$ : 3449, 3019, 1767, 1671, 1508, 1399, 1255, 1123, 816, 707  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NO}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  320.1651, found 320.1647.

(Z)-4-(4-甲基芳亚甲基)-3-(对甲苯基)-1-氧杂-3-氮杂螺[4.4]壬-2-酮(**5f**): 白色固体, 产率 78%. m.p. 112~114  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.89~6.83 (m, 4H), 6.67~6.64 (m, 2H), 6.54~6.51 (m, 2H), 5.58 (s, 1H), 2.35~2.30 (m, 2H), 2.20 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 2.08~1.91 (m, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 155.7, 140.5, 136.7, 135.2, 132.4, 130.4, 128.6, 128.2, 127.6,

125.8, 99.3, 93.1, 41.4, 24.4, 20.9, 20.8; IR (KBr)  $\nu$ : 3413, 2965, 1764, 1665, 1514, 1344, 1255, 1101, 982, 835  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  356.1626, found 356.1627.

(Z)-4-芳亚甲基-3-(4-氟苯基)-5-异丁基-5-甲基噁唑啉-2-酮(**5g**): 白色固体, 产率 87%. m.p. 59~61  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.97~6.87 (m, 5H), 6.75~6.69 (m, 2H), 6.67~6.64 (m, 2H), 5.58 (s, 1H), 2.05~1.91 (m, 2H), 1.86~1.79 (m, 1H), 1.69 (s, 3H), 1.06 (d,  $J=6.4$  Hz, 3H), 1.04 (d,  $J=6.4$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 162.3, 159.9, 155.4, 141.8, 133.2, 131.7, 130.9, 130.9, 128.3, 128.0, 127.7, 127.6, 127.2, 125.9, 115.1, 114.9, 99.8, 85.6, 49.2, 28.1, 24.4, 24.1; IR (KBr)  $\nu$ : 3429, 2955, 1777, 1668, 1501, 1309, 1232, 1130, 829, 707  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{FNO}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  362.1532, found 362.1533.

(Z)-4-芳亚甲基-5-环丙基-3-(4-氟苯基)-5-甲基噁唑啉-2-酮(**5h**): 白色固体, 产率 86%. m.p. 80~82  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.98~6.88 (m, 5H), 6.75~6.67 (m, 4H), 5.68 (s, 1H), 1.71 (s, 3H), 1.40~1.32 (m, 1H), 0.66~0.60 (m, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 162.3, 169.9, 155.3, 141.5, 133.2, 131.0, 128.4, 127.6, 127.5, 127.2, 126.0, 115.1, 114.9, 100.6, 84.2, 25.7, 20.7, 1.4, 0.8; IR (KBr)  $\nu$ : 3442, 3019, 1770, 1668, 1511, 1399, 1258, 1130, 1034, 835, 701  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{FNO}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  346.1219, found 346.1220.

(Z)-5-乙基-3-(4-氟苯基)-5-苯基-4-((三甲基甲硅烷基)亚甲基)噁唑啉-2-酮(**5i**): 无色油状, 产率 86%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.54~7.51 (m, 2H), 7.42~7.40 (m, 3H), 7.16~7.14 (m, 2H), 7.13~7.11 (m, 2H), 4.35 (s, 1H), 2.36~2.31 (m, 1H), 2.23~2.17 (m, 1H), 1.06 (t,  $J=8.0$  Hz, 3H), -0.30 (s, 9H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 163.5, 161.1, 155.8, 153.0, 140.8, 130.0, 128.7, 128.3, 124.9, 116.7, 116.5, 96.4, 89.3, 33.1, 7.8, 0.3; IR (KBr)  $\nu$ : 3442, 2968, 1777, 1636, 1514, 1514, 1226, 1136, 835, 752, 697  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{FNO}_2\text{Si}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  370.1639, found 370.1781.

(Z)-5-乙基-3-(4-氟苯基)-4-亚甲基-5-苯基噁唑啉-2-酮(**5j**): 无色油状, 产率 91%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.57~7.54 (m, 2H), 7.44~7.37 (m, 3H), 7.31~7.27 (m, 2H), 7.18~7.13 (m, 2H), 4.25 (d,  $J=3.0$  Hz, 1H), 4.23 (d,  $J=3.0$  Hz, 1H), 2.38~2.29 (m, 1H), 2.25~2.16 (m, 1H), 1.07 (t,  $J=7.3$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 163.3, 160.9, 154.7, 149.2, 140.6, 129.8, 129.2, 129.1, 128.7, 128.4, 124.7, 116.7, 116.5, 87.8, 84.0,

33.6, 7.7; IR (KBr)  $\nu$ : 3436, 2978, 1681, 1463, 1383, 1277, 1136, 1079, 1027, 749, 701  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{FNO}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  298.1243, found 298.1241.

(Z)-4-芳亚甲基-5,5-二乙基-3-(萘-1-基)噁唑啉-2-酮 (**5k**): 白色固体, 产率 85%. m.p. 123~125  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.80 (d,  $J=8.4$  Hz, 1H), 7.72 (d,  $J=8.1$  Hz, 1H), 7.58~7.51 (m, 2H), 7.47~7.43 (m, 1H), 7.08~7.01 (m, 2H), 6.64 (t,  $J=7.4$  Hz, 1H), 6.47 (t,  $J=7.7$  Hz, 2H), 6.39 (d,  $J=7.4$  Hz, 2H), 5.52 (s, 1H), 2.19~2.10 (m, 2H), 1.98~1.89 (m, 2H), 1.29 (t,  $J=7.3$  Hz, 3H), 1.22 (t,  $J=7.3$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 156.1, 134.0, 133.0, 128.8, 128.1, 127.9, 126.9, 126.4, 126.1, 125.7, 125.5, 124.7, 122.4, 99.4, 88.8, 33.4, 33.3, 7.7, 7.3; IR (KBr)  $\nu$ : 3420, 2959, 1761, 1684, 1565, 1405, 1239, 1143, 777, 954  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  380.1626, found 380.1631.

(Z)-4-芳亚甲基-5,5-二乙基-3-异丙基噁唑啉-2-酮 (**5l**): 白色固体, 产率 87%. m.p. 69~71  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.35~7.30 (m, 2H), 7.27~7.18 (m, 3H), 5.32 (s, 1H), 3.74~3.68 (m, 1H), 1.92~1.87 (m, 2H), 1.70~1.62 (m, 2H), 1.25 (d,  $J=6.8$  Hz, 6H), 0.98 (t,  $J=7.2$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 156.1, 140.7, 135.4, 128.8, 128.1, 126.7, 97.0, 87.3, 47.1, 33.1, 18.8, 7.1. IR (KBr)  $\nu$ : 3436, 2968, 1758, 1671, 1456, 1408, 1328, 1280, 1030, 758  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  296.1626, found 296.1625.

(Z)-4-芳亚甲基-5-异丁基-3-异丙基-5-甲基噁唑啉-2-酮 (**5m**): 无色油状, 产率 87%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.45~7.42 (m, 2H), 7.29~7.28 (m, 3H), 4.45 (s, 1H), 3.81 (d,  $J=6.1$  Hz, 1H), 2.05~2.00 (m, 2H), 1.80 (s, 3H), 1.67 (s, 1H), 1.15 (d,  $J=6.5$  Hz, 6H), 1.04 (d,  $J=6.3$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 153.98, 131.75, 128.14, 128.10, 122.93, 90.58, 84.53, 77.20, 75.54, 49.67, 42.72, 27.87, 24.99, 24.16, 23.89, 23.03; IR (KBr)  $\nu$ : 3327, 2962, 1687, 1527, 1463, 1248, 1139, 1066, 765  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  310.1783, found 310.1777.

(Z)-4-芳亚甲基-5-环丙基-3-异丙基-5-甲基噁唑啉-2-酮 (**5n**): 白色固体, 产率 87%. m.p. 95~97  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.35~7.30 (m, 2H), 7.26~7.19 (m, 3H), 5.47 (s, 1H), 3.69~3.61 (m, 1H), 1.54 (s, 3H), 1.27~1.15 (m, 7H, CH), 0.56~0.40 (m, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 155.7, 143.5, 135.3, 128.8, 128.1, 126.7, 98.2, 82.8, 47.2, 25.8, 20.6, 18.8, 18.6, 1.2, 0.5; IR (KBr)  $\nu$ : 3442, 2975, 1745, 1668, 1450, 1376,

1293, 1024, 694  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  294.1470, found 294.1464.

(Z)-4-芳亚甲基-3-异丙基-1-氧杂-3-氮杂螺[4.4]壬-2-酮 (**5o**): 白色固体, 产率 88%. m.p. 119~121  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.34~7.30 (m, 2H), 7.26~7.18 (m, 3H), 5.44 (s, 1H), 3.74~3.67 (m, 1H), 2.18~2.17 (m, 2H), 1.92~1.84 (m, 6H), 1.27 (d,  $J=6.8$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 155.7, 143.0, 135.2, 128.8, 128.1, 126.7, 97.3, 92.2, 47.3, 41.4, 24.4, 18.8. IR (KBr)  $\nu$ : 3423, 2971, 1751, 1674, 1408, 1290, 1107, 1030, 701, 646  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  294.1470, found 294.1472.

(Z)-4-芳亚甲基-3,5,5-三乙基噁唑啉-2-酮 (**5p**): 白色固体, 产率 86%. m.p. 76~78  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.34~7.31 (m, 2H), 7.27~7.23 (m, 1H), 7.21~7.19 (m, 2H), 5.42 (s, 1H), 3.39 (q,  $J=7.1$  Hz, 2H), 1.98~1.88 (m, 2H), 1.77~1.66 (m, 2H), 0.91 (t,  $J=7.4$  Hz, 6H), 0.74 (t,  $J=7.0$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 157.2, 139.4, 134.9, 131.6, 129.5, 128.2, 128.1, 127.9, 126.8, 97.7, 87.6, 38.0, 33.0, 12.3, 7.1; IR (KBr)  $\nu$ : 3481, 2975, 1748, 1674, 1456, 1360, 1264, 1197, 1050, 950, 713  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NO}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  260.1651, found 260.1649.

(Z)-4-芳亚甲基-5-环丙基-3-乙基-5-甲基噁唑啉-2-酮 (**5q**): 白色固体, 产率 84%. m.p. 74~76  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.34~7.30 (m, 3H), 7.25~7.19 (m, 2H), 5.56 (s, 1H), 3.42~3.29 (m, 2H), 1.57 (s, 3H), 1.32~1.00 (m, 2H), 0.74 (t,  $J=7.1$  Hz, 3H), 0.63~0.48 (m, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 156.71, 142.05, 134.89, 130.10, 129.47, 128.07, 127.95, 126.90, 99.65, 83.28, 38.03, 25.94, 20.61, 12.38, 1.37, 0.64; IR (KBr)  $\nu$ : 3439, 2975, 1745, 1674, 1674, 1364, 1059, 720, 633  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  280.1313, found 280.1314.

(Z)-4-芳亚甲基-5,5-二乙基-3-苯基噁唑啉-2-硫酮 (**5r**): 白色固体, 产率 83%. m.p. 127~129  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.09~7.00 (m, 5H), 6.90~6.84 (m, 3H), 6.82~6.63 (m, 2H), 5.56 (s, 1H), 2.18~2.09 (m, 2H), 1.89~1.82 (m, 2H), 1.13 (t,  $J=7.3$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 188.9, 140.2, 136.7, 132.6, 128.4, 128.3, 128.1, 127.1, 125.8, 101.1, 94.3, 33.5, 7.4; IR (KBr)  $\nu$ : 3455, 2971, 2360, 1658, 1591, 1463, 1341, 1117, 970, 688  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NOS}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  324.1422, found 324.1072.

(Z)-4-芳亚甲基-3,5,5-三乙基噁唑啉-2-硫酮 (**5s**): 白

色固体, 产率 87%. m.p. 109~111 °C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.37~7.27 (m, 3H), 7.23~7.20 (m, 2H), 5.53 (s, 1H), 3.77 (q,  $J=7.0$  Hz, 2H), 2.04~1.96 (m, 2H), 1.77~1.69 (m, 2H), 0.97 (t,  $J=7.3$  Hz, 6H), 0.80 (t,  $J=7.0$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 188.4, 139.2, 134.1, 129.4, 128.0, 127.3, 100.3, 93.0, 77.6, 41.6, 33.4, 11.4, 7.2; IR (KBr)  $\nu$ : 3445, 2971, 1674, 1456, 1389, 1277, 1136, 915, 701  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NOS}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  276.1422, found 276.0996.

(Z)-4-芳亚甲基-3-乙基-5-异丁基-5-甲基噁唑啉-2-硫酮(**5t**): 无色油状, 80%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.37~7.28 (m, 3H), 7.21~7.18 (m, 2H), 5.55 (s, 1H), 3.76 (q,  $J=7.0$  Hz, 2H), 1.91~1.84 (m, 2H), 1.72~1.69 (m, 1H), 1.58 (s, 3H), 1.00 (t,  $J=6.7$  Hz, 6H), 0.81 (t,  $J=7.0$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 187.6, 141.9, 134.0, 129.3, 128.0, 127.3, 100.4, 89.7, 49.3, 41.5, 28.3, 24.3, 24.2, 23.8, 11.3; IR (KBr)  $\nu$ : 3442, 2955, 1677, 1463, 1389, 1277, 1223, 1136, 745, 701  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{NOS}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  290.1579, found 290.1571.

(Z)-5-乙基-4-(4-氟苯亚甲基)-5-甲基-3-(对甲苯基)噁唑啉-2-酮(**5u**): 白色固体, 产率 90%. m.p. 81~83 °C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.86~6.85 (m, 4H), 6.62~6.53 (m, 4H), 5.48 (s, 1H), 2.22 (s, 3H), 2.05~1.86 (m, 2H), 1.68 (s, 3H), 1.08 (t,  $J=7.6$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 162.1, 159.7, 155.7, 141.5, 137.3, 132.2, 130.0, 129.9, 128.9, 125.9, 113.9, 113.7, 98.2, 85.5, 34.2, 27.0, 20.9, 7.6; IR (KBr)  $\nu$ : 2960, 1756, 1676, 1513, 1406, 1326, 1232, 1139, 1066, 812, 626  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{FNO}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  326.1556, found 326.1554.

(Z)-5-乙基-4-(4-甲氧基苯亚甲基)-5-甲基-3-(对甲苯基)噁唑啉-2-酮(**5v**): 白色固体, 产率 80%. m.p. 93~95 °C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.87~6.86 (m, 4H), 6.58~6.56 (m, 2H), 6.41~6.39 (m, 2H), 5.48 (s, 1H), 3.66 (s, 3H), 2.21 (s, 3H), 2.02~1.87 (m, 2H), 1.67 (s, 3H), 1.08 (t,  $J=7.4$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 157.6, 155.9, 140.1, 136.8, 132.5, 129.5, 128.7, 125.9, 125.7, 112.5, 99.2, 85.5, 55.2, 34.3, 27.0, 20.9, 7.6; IR (KBr)  $\nu$ : 2973, 1773, 1663, 1509, 1329, 1239, 1126, 1029, 812, 616  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{NO}_3$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  338.1756, found 338.1752.

(Z)-5-乙基-4-(4-氰基苯亚甲基)-5-甲基-3-(对甲苯基)噁唑啉-2-酮(**5w**): 无色油状, 产率 91%.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.58~7.56 (m, 2H), 7.35~7.32 (m,

2H), 7.23~7.20 (m, 4H), 5.66 (s, 1H), 2.41 (s, 3H), 1.88~1.83 (dq,  $J=14.6$ , 7.3 Hz, 2H), 1.60~1.53 (m, 2H), 1.07 (t,  $J=7.3$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 155.1, 144.2, 140.2, 139.2, 131.9, 130.9, 130.6, 129.5, 127.7, 118.6, 110.6, 99.8, 89.2, 31.9, 21.2, 7.3; IR (KBr)  $\nu$ : 2966, 2360, 1759, 1669, 1409, 1356, 1166, 1062, 826, 669  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  347.1760, found 347.1753.

(Z)-5,5-二乙基-4-戊基-3-(对甲苯基)噁唑啉-2-酮(**5x**): 白色固体, 产率 65%. m.p. 77~79 °C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.22 (d,  $J=8.1$  Hz, 2H), 7.16 (d,  $J=8.2$  Hz, 2H), 4.16 (t,  $J=7.6$  Hz, 1H), 2.38 (s, 3H), 1.90 (dd,  $J=14.4$ , 7.2 Hz, 2H), 1.67 (dd,  $J=14.4$ , 7.3 Hz, 2H), 1.43 (dd,  $J=14.4$ , 7.2 Hz, 2H), 1.12~1.05 (m, 4H), 1.02 (t,  $J=7.3$  Hz, 6H), 0.71 (t,  $J=7.0$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 156.5, 138.4, 138.3, 133.9, 129.8, 127.6, 99.6, 88.0, 32.9, 32.3, 24.4, 21.9, 21.1, 13.6, 7.2, 0. IR (KBr)  $\nu$ : 2973, 1706, 1606, 1546, 1466, 1406, 1323, 1246, 1052, 816  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{NO}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  302.2120, found 302.2113.

(Z)-4-(环丙基)-5,5-二乙基-3-(对甲苯基)噁唑啉-2-酮(**5y**): 白色固体, 产率 62%. m.p. 79~82 °C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.26~7.20 (m, 4H), 3.72 (d,  $J=9.0$  Hz, 1H), 2.37 (s, 3H), 1.89~1.85 (dq,  $J=14.5$ , 7.3 Hz, 2H), 1.65~1.59 (m, 2H), 1.01 (t,  $J=7.3$  Hz, 6H), 0.61~0.57 (m, 1H), 0.41~0.40 (m, 2H), 0.12 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 156.3, 138.3, 138.1, 133.6, 129.5, 127.3, 103.4, 87.8, 32.9, 21.1, 7.8, 7.5, 7.2. IR (KBr)  $\nu$ : 3293, 2980, 1706, 1596, 1539, 1316, 1239, 1052, 912, 816  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  308.1626, found 308.1620.

**辅助材料(Supporting Information)** 所有化合物的  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  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] Zappia, G.; Menendez, P.; Monache, G. D.; Misiti, D.; Nevola, L.; Botta, B. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2007**, *7*, 389.
- [2] (a) Phillips, O. A.; Sharaf, L. H. *Expert Opin. Ther. Pat.* **2016**, *26*, 591.  
(b) Jadhavar, P. S.; Vaja, M. D.; Dhameliya, T. M.; Chakraborti, A. K. *Curr. Med. Chem.* **2015**, *22*, 4379.
- [3] (a) Fujita, T.; Yamago, S. *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 18547.  
(b) Green, R.; Peed, J.; Taylor, J. E.; Blackburn, R. A.; Bull, S. D. *Nat. Protoc.* **2013**, *8*, 1890.
- [4] Ferreira, J.; Rees-Jones, S. C.; Ramaotsoa, V.; Msutu, A.; Hunter, R. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 1545.
- [5] (a) Guo, B.; Fan, H.; Xin, Q.; Chu, W.; Wang, H.; Huang, Y.; Chen, X.; Yang, Y. *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 2642.

- (b) Friggeri, L.; Ballante, F.; Ragno, R.; Musmuca, I.; De Vita, D.; Manetti, F.; Biava, M.; Scipione, L.; Di Santo, R.; Costi, R.; Feroci, M.; Tortorella, S. *J. Chem. Inf. Model.* **2013**, *53*, 1463.
- [6] (a) Njiojob, C. N.; Bozell, J. J.; Long, B. K.; Elder, T.; Key, R. E.; Hartwig, W. T. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 12506.  
(b) Mydock-McGrane, L.; Rath, N. P.; Covey, D. F. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5636.
- [7] Mendes, R. E.; Deshpande, L. M.; Jones, R. N. *Drug Resist. Updates* **2014**, *17*, 1.
- [8] Chahine, E. B.; Sucher, A. J.; Knutsen, S. D. *Consult. Pharm.* **2015**, *30*, 386.
- [9] (a) Xu, J. X.; Zhao, J. W.; Jia, Z. B. *Chin. Chem. Lett.* **2011**, *22*, 1063.  
(b) Li, Y. W.; Liu, Y.; Jia, Y. C.; Yuan, J. Y. *Chin. Chem. Lett.* **2013**, *24*, 230.
- [10] (a) Sadeghzadeh, S. M. *Appl. Organomet. Chem.* **2016**, *30*, 835.  
(b) Bacchi, A.; Chiusoli, G. P.; Costa, M.; Gabriele, B.; Righi, C.; Salerno, G. *Chem. Commun.* **1997**, 1209.  
(c) Song, Q. W.; Zhou, Z. H.; Wang, M. Y.; Zhang, K.; Liu, P.; Xun, J. Y.; He, L. N. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 2054.  
(d) Hu, J.; Ma, J.; Zhu, Q.; Zhang, Z.; Wu, C.; Han, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 5399.  
(e) Hase, S.; Kayaki, Y.; Ikariya, T. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5135.
- [11] (a) Fujisaki, F.; Abe, N.; Sumoto, K. *Heterocycles* **2008**, *75*, 1681.  
(b) Steiner, B.; Langer, V.; Koš, M. *Carbohydr. Res.* **2009**, *344*, 2079.
- [12] (a) Li, S. Q.; Xiong, P.; Zhu, L.; Qian, X. Y.; Xu, H. C. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 3449.  
(b) Sekine, K.; Mawatari, T.; Yamada, T. *Synlett* **2015**, *26*, 2447.  
(c) Kim, W. S.; Yoon, E.; Jo, K. A.; Kang, E. J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, *32*, 3158.
- [13] (a) Lu, X. F.; Yang, Z.; Huang, N. Y.; He, H. B.; Deng, W. Q.; Zou, K. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2015**, *25*, 3726.  
(b) Wang, L.; Xie, Y. B.; Huang, N. Y.; Yan, J. Y.; Hu, W. M.; Liu, M. G.; Ding, M. W. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4010.  
(c) Li, R. K.; Yang, Q. L.; Liu, Y.; Li, D. W.; Huang, N. Y.; Liu, M. G. *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27*, 345.
- [14] Li, S.; Ye, J.; Yuan, W.; Ma, S. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 10450.
- [15] Zhao, J.; Huang, H.; Qi, C.; Jiang, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *29*, 5665.
- [16] (a) Ritter, S.; Horino, Y.; Lex, J.; Schmalz, H. G. *Synlett* **2006**, 3309.  
(b) Ramesh, R.; Chandrasekaran, Y.; Megha, R.; Chandrasekaran, S. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9153.  
(c) Hu, M.; Song, R. J.; Li, J. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 608.
- [17] (a) Doherty, S.; Knight, J. G.; Perry, D. O.; Ward, N. A.; Bittner, D. M.; McFarlane, W.; Probert, M. R. *Organometallics* **2016**, *35*, 1265.  
(b) Wang, F.; Wang, Y.; Cai, L.; Miao, Z.; Chen, R. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2733.  
(c) Hu, Y.; Xin, X.; Wan, B. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 32.
- [18] (a) Hashmi, A.; Stephen K.; Wang, T.; Shi, S.; Rudolph, M. J. *Org. Chem.* **2012**, *77*, 7761.  
(b) Engel, D. A.; Dudley, G. B. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4027.  
(c) Jagtap, S. R.; Bhanage, B. M. *J. Chem. Res.* **2007**, *6*, 370.  
(d) Smissman, E. E.; Johnsen, R. H.; Carlson, A. W.; Aycok, B. F. *J. Org. Chem.* **1956**, *78*, 3395.  
(e) Cooper, M. A.; Lucas, M. A.; Taylor, J. M.; Ward, A. D.; Williamson, N. M. *Synthesis* **2001**, 621.  
(f) Moran, W. J.; Rodríguez, A. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 8590.  
(g) Zhang, H.; Tanimoto, H.; Morimoto, T.; Nishiyama, Y.; Kakiuchi, K. *Org. Lett.* **2013**, *20*, 5222.

(Zhao, C.)