

咪唑并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位 C—H 官能团化研究进展金城安^a 徐庆^a 冯高峰^a 金阳^{a,b} 张连阳^{*,b,c}^(a) 绍兴文理学院化学化工学院 绍兴 312000^(b) 绍兴文理学院 浙江省清洁染整技术研究重点实验室 绍兴 312000^(c) 绍兴文理学院纺织服装学院 绍兴 312000

摘要 3-取代咪唑并[1,2-*a*]吡啶类化合物是一类重要的含氮稠环化合物,在医药、材料等领域具有广泛的应用价值。C-3 位 C—H 官能团化是构建 3-取代咪唑并[1,2-*a*]吡啶类化合物的简单有效方法。按咪唑并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位的成键类型(C—C、C—S/Se、C—N/P)进行分类,主要介绍了近几年来咪唑并[1,2-*a*]吡啶等氮杂稠环化合物 C-3 位 C—H 官能团化反应进展,并对今后发展作出了展望。

关键词 3-取代咪唑并[1,2-*a*]吡啶; C—H 官能团化; C-3 位

Progress in C—H Bond Functionalization on C-3 Position of Imidazo[1,2-*a*]pyridinesJin, Cheng'an^a Xu, Qing^a Feng, Gaofeng^a Jin, Yang^{a,b} Zhang, Lianyang^{*,b,c}^(a) College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaoxing University, Shaoxing 312000^(b) Key Laboratory of Clean Dyeing and Finishing Technology of Zhejiang Province, Shaoxing University, Shaoxing 312000^(c) College of Textile and Garment, Shaoxing University, Shaoxing 312000

Abstract 3-Substituted imidazo[1,2-*a*]pyridines are important N-fused heterocycles with extensive application value in medicine, materials and other fields. C(3)—H bond functionalization strategy was a simple and effective way to build 3-substituted imidazo[1,2-*a*]pyridines. The recent advances of the access to 3-substituted imidazo[1,2-*a*]pyridines according to the type of bonding (C—C, C—S/Se, C—N/P) on C-3 position are briefly summarized, and a prospect for the future development is made.

Keywords 3-substituted imidazo[1,2-*a*]pyridine; C—H bond functionalization; C-3 position

咪唑并[1,2-*a*]吡啶单元结构广泛存在于天然产物和药物分子中,其中 C-3 位取代的咪唑并[1,2-*a*]吡啶类化合物具有很好的生物活性^[1~4],如:代谢型谷氨酸受体 2 调节剂(I)、抗癌药物(II)、治疗骨质疏松药物(III)、神经递质抑制剂(IV)等(图 1)。此外,作为良好的电荷运载体,它也被广泛应用于光电材料领域^[5,6]。因此,高效、绿色地构建这类分子骨架具有重要的实际意义。目前,合成 C-3 位取代的咪唑并[1,2-*a*]吡啶类化合物主要有砌块缩合法和母体 C-3 位碳氢活化修饰法。陈启元等^[7]对砌块缩合法构建咪唑并吡啶类化合物进行了归类讨论;然而,对于 C-3 位碳氢活化修饰法的系统总结还未见报道。

碳氢键官能团化具有原子经济性高、不需要对底物进行预官能团化、环境友好等特点,广泛应用于有机合成领域^[8~15]。特别是在简单的芳(杂)环母体结构上,直接实现 sp^2 -C—H 选择性官能团化,可以绿色快捷地合成结构多样的芳(杂)环化合物^[16~21]。近几年来,许多课题组利用碳氢键官能团化策略对咪唑并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位进行专一修饰,合成了各种 3-取代咪唑并[1,2-*a*]吡啶类化合物。本文根据 C-3 位的成键类型(C—C、C—S/Se、C—N/P)分类讨论,主要介绍了近几年来咪唑并[1,2-*a*]吡啶等氮杂稠环化合物的 C-3 位 C—H 官能团化反应研究进展,同时还对部分反应的催化循环机理进行了讨论,以期对相关方面的研究提供参考。

* Corresponding author. E-mail: zhlysheep@163.com

Received September 26, 2017; revised November 8, 2017; published online November 17, 2017.

Project supported by the Research Project of Shaoxing University (No. 2016LG1011).

绍兴文理学院校级科研(No. 2016LG1011)资助项目。

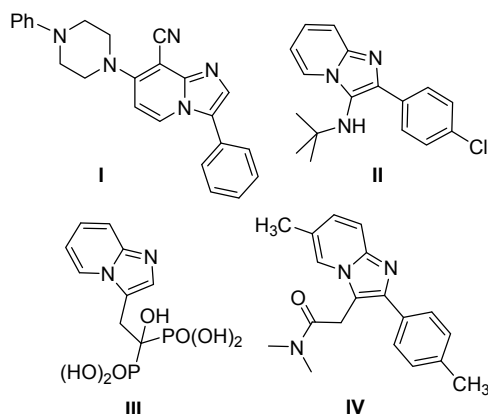


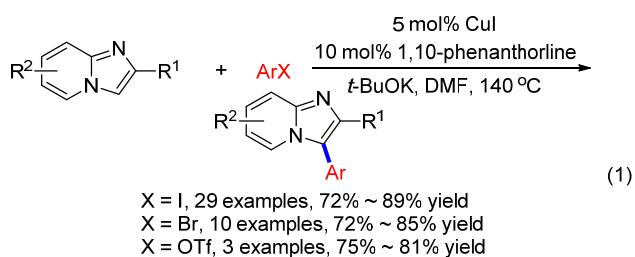
图1 一些具有咪唑并[1,2-*a*]吡啶分子骨架的活性成分

Figure 1 Selected examples for imidazo[1,2-*a*]pyridines bioactive molecules

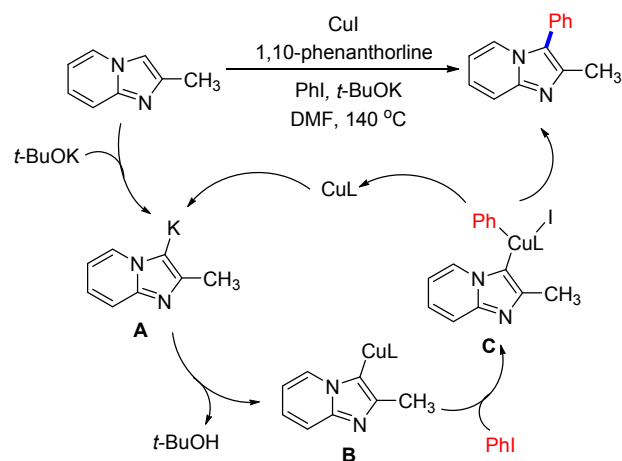
1 咪唑并[1,2-*a*]吡啶 3 位 C—C 偶联反应

1.1 咪唑并[1,2-*a*]吡啶 3 位芳基化

2012 年, Jiang 小组^[22]实现了铜催化咪唑并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位的芳基化反应. 他们利用 CuI 作为催化剂, 叔丁醇钾作为碱, 碘代芳烃、溴代芳烃以及三氟甲磺酸芳烃酯为芳基源, 在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中, 140 °C 下反应 24 h, 得到一系列 C-3 芳基取代的咪唑并[1,2-*a*]吡啶化合物(Eq. 1), 其收率均在 72% 以上. 咪唑并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位在强碱叔丁醇钾的作用下, 去质子化会产生中间 **A**, 然后与铜发生转金属化, 从而形成中间体 **B**, 碘苯与 **B** 发生氧化加成得到中间体 **C**, 随后发生还原消除, 得到目标产物, 并释放出 Cu(I) 催化剂 (Scheme 1).

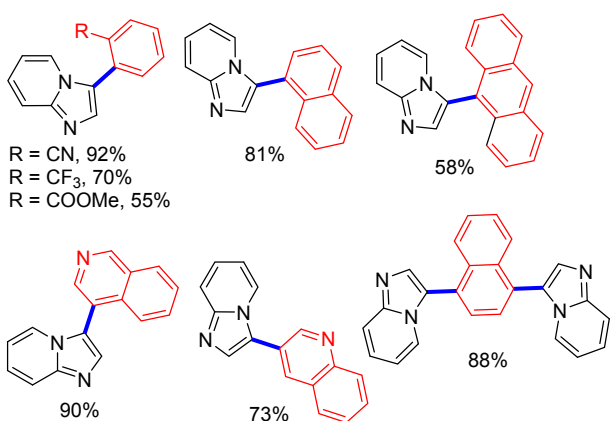
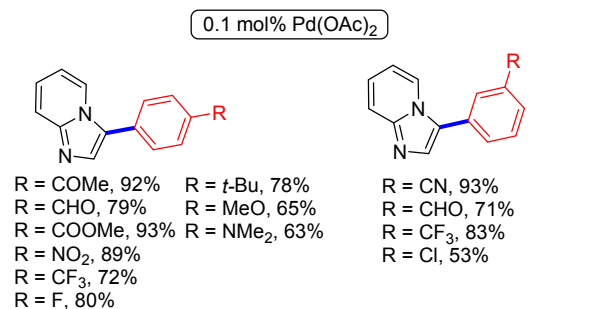
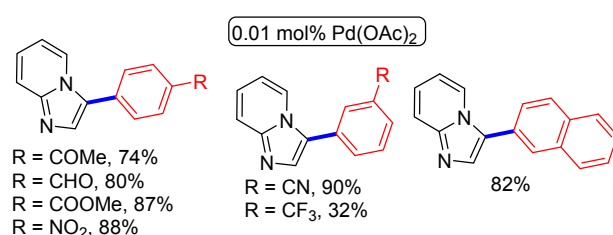
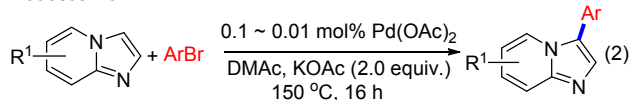


2012 年, Doucet 课题组^[23]报道了一种钯催化下的咪唑并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位芳基化反应(Eq. 2). 他们以 0.1 ~ 0.01 mol% Pd(OAc)₂ 为催化剂, 溴代芳烃为芳基源, 在碱和高温条件下发生反应, 以中等到优秀的收率分离得各种 C-3 位芳基化产物. 该反应催化剂用量很少, 而且底物普适性非常好, 反应可能的机理与上述铜催化的类似. 随后, Qian 和 Shao 等^[24]以氯代芳烃为芳基源, 在 NHC-Pd(II)-Im1 复合物的催化下实现了咪唑并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位芳基化反应(Eq. 3), 氯代芳烃作为芳基源, 进一步拓宽了原料的来源, 但是该体系所使用的催化剂不

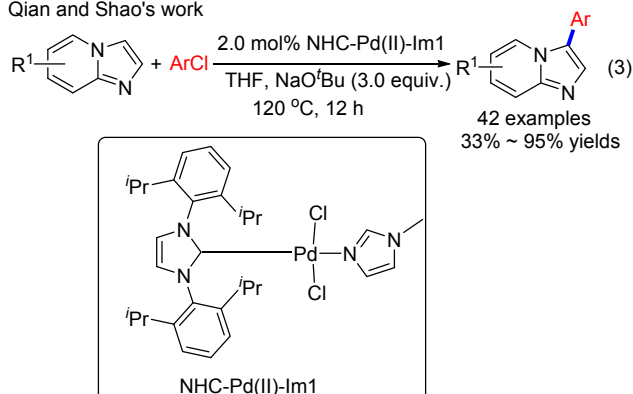


图式1 铜催化咪唑并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位芳基化反应机理
Scheme 1 Proposed mechanism for Cu-catalyzed C-3 arylation of imidazo[1,2-*a*]pyridine

Doucet's work

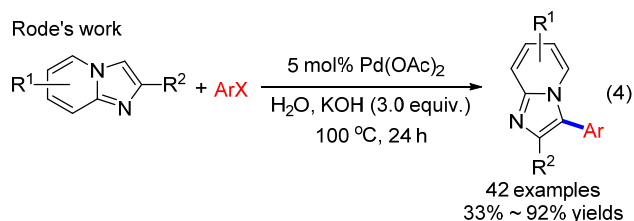


Qian and Shao's work

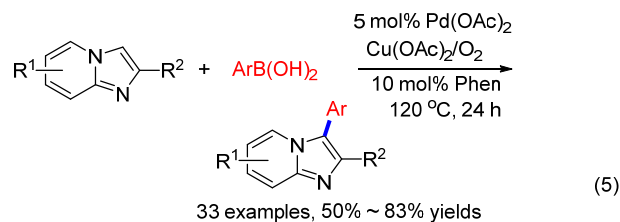


易制备,也在一定程度上限制了该反应的应用. 2017年, Rode 小组^[25]发展了一种钯催化下以水为溶剂卤代芳烃为原料的类似反应(Eq. 4), 反应以水为溶剂, 避免了有机溶剂污染, 体系更加绿色, 更具有经济性.

Rode's work

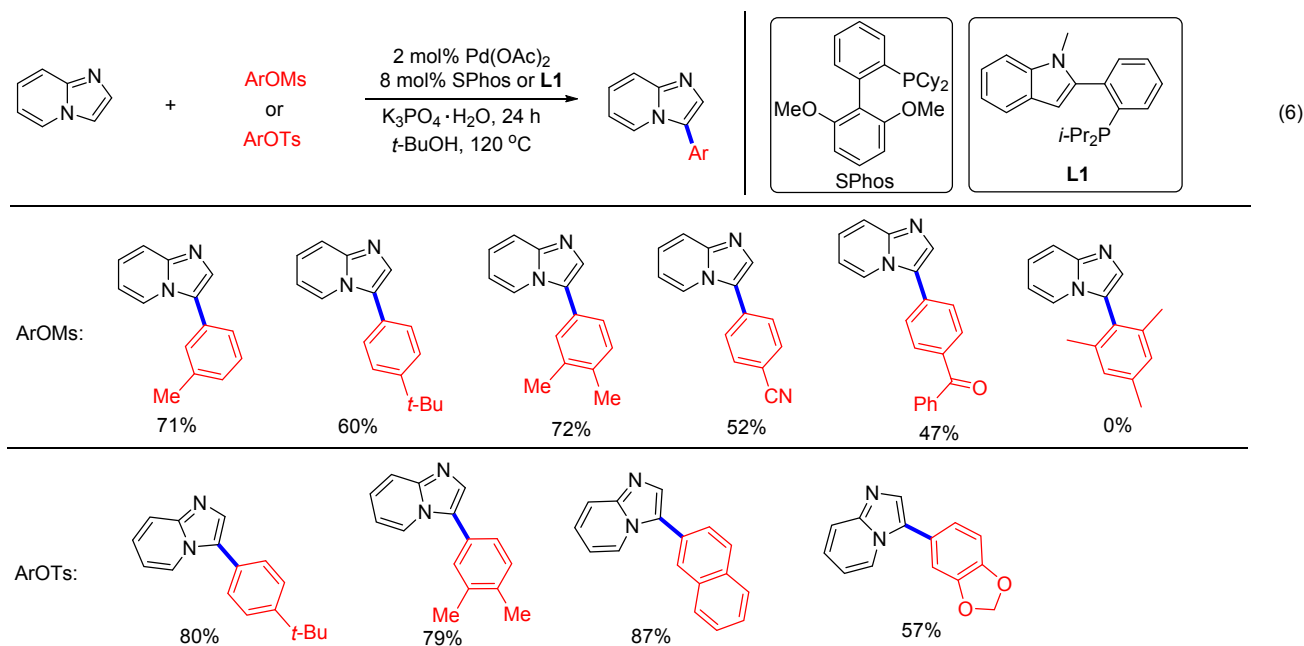


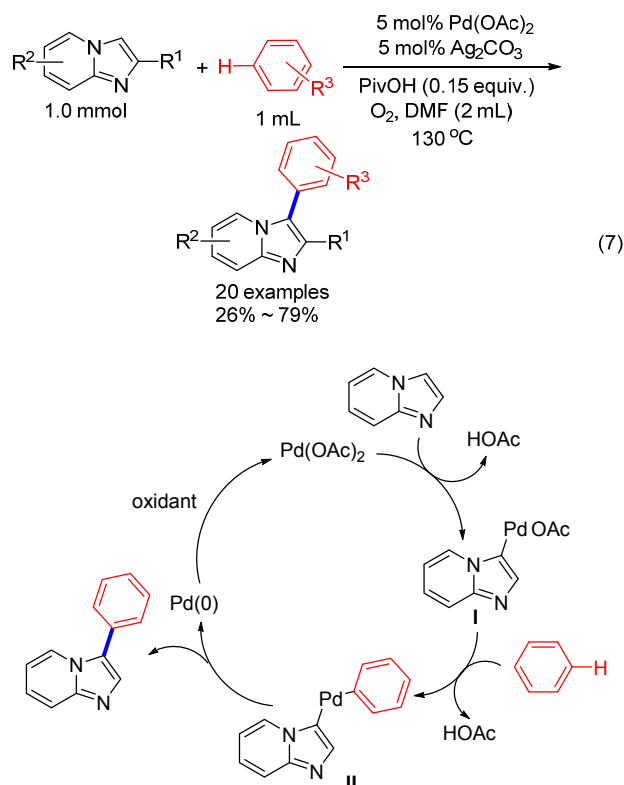
2014年, Cao 等^[26]报道了一种钯催化下, 以芳基硼酸为芳基源的咪唑并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位芳基化反应(Eq. 5), 合成了一系列 C-3 位芳基化目标产物, 反应收率中等到良好. 该方法原料易得, 芳基硼酸底物适用范围较广, 但反应需添加配体, 条件也不够温和.



2015年, Wang 和 Kwong 等^[27]成功地实现了以甲磺酸芳基酯和对甲苯磺酸芳基酯为芳基源的咪唑并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位芳基化反应(Eq. 6). 他们发现在 Pd-SPhos 或者 Pd-L1 的催化体系下, 反应可以顺利完成, 磺酸芳基酯的芳基上有供电子取代基更有利于反应进行; 位阻效应对反应影响比较显著. 最终能以中等到良好的收率分离得到各种 C-3 位芳基取代的咪唑并[1,2-*a*]吡啶类化合物.

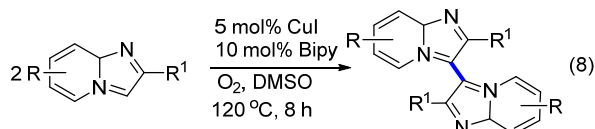
Wang 等^[28]利用钯催化氧化直接实现咪唑并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位和其他芳烃的 sp^2 -C-H 双活化/偶联反应(Eq. 7). 他们以 Pd(OAc)₂ 作为催化剂, 特戊酸为添加剂, 在 Ag₂CO₃ 和 O₂ 的共同氧化下, 以 26%~79% 的收率合成了多种 C-3 位芳基化的咪唑并[1,2-*a*]吡啶类化合物. 作者认为反应可能按以下机理进行: 咪唑并[1,2-*a*]吡啶在醋酸根的作用下 C-3 位脱去氢质子, 与 Pd(OAc)₂ 生成中间体 **I**. 接着发生了协同的金属化/去质子化(CMD)反应, 活化了苯环上的 C-H, 产生了偶联中间体 **II**, 经还原消除得到的偶联产物和 Pd(0), Pd(0)经氧化回到具有催化活性 Pd(II), 从而完成催化循环(Scheme 2). 协同的金属化/去质子化(CMD)产生中间体 **II** 这一步可能是反应的决速步骤.





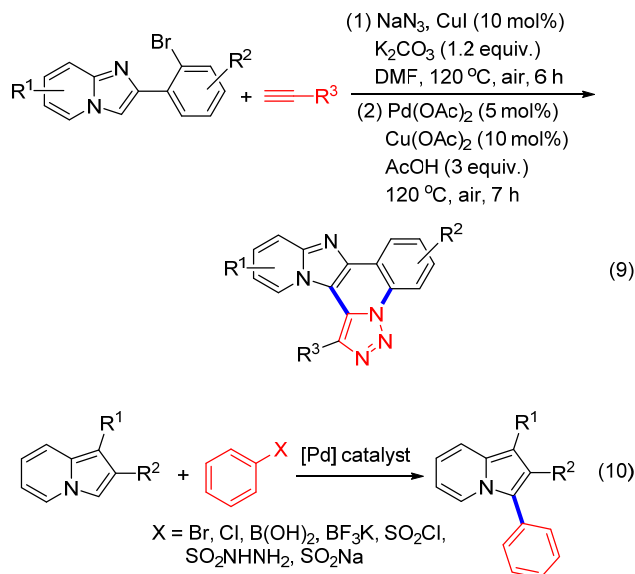
图式 2 钯催化咪唑并[1,2-*a*]吡啶与芳烃氧化偶联反应机理
Scheme 2 Proposed mechanism for palladium catalyzed oxidative coupling reaction of imidazo[1,2-*a*]pyridines with arenes

2015 年, Cao 课题组^[29]利用廉价的铜作为催化剂, 在氧气的氧化下实现了两分子咪唑并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位碳氢键双活化的氧化偶联反应, 以 60%~84% 的收率得到一系列对称性的联二咪唑并[1,2-*a*]吡啶类化合物(Eq. 8). 反应体系较为简单, 官能团容忍性较好.



2016 年, Fan 课题组^[30]实现了 Cu/Pd 双金属催化下的 2-(2-溴苯基)咪唑并[1,2-*a*]吡啶、炔烃和叠氮化钠三组分高效串联环化的一锅多步反应(Eq. 9). 该反应以空气为氧化剂, 简单高效, 绿色环保, 为多氮稠杂环的合成提供了新思路.

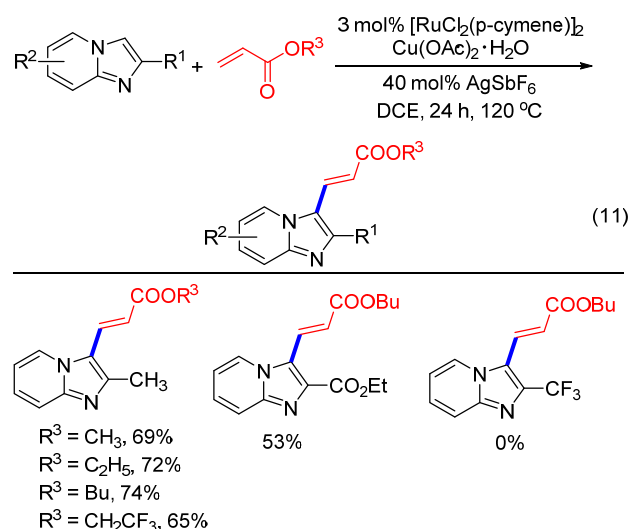
吡咯并[1,2-*a*]吡啶是与咪唑并[1,2-*a*]吡啶非常相似的氮杂稠环化合物. 目前对吡咯并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位 C—H 官能团化的研究主要集中在芳基化反应上(Eq. 10). 在过渡金属钯催化下, 利用卤代芳烃^[31~35]、芳基硼化物^[36,37]、芳基磺酰氯^[38]、芳基磺酰肼和芳基亚磺酸钠^[39]为芳基源试剂, 相继实现了吡咯并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位芳基化反应. 此外, 通过 C-3 位碳氢键双活化也能得



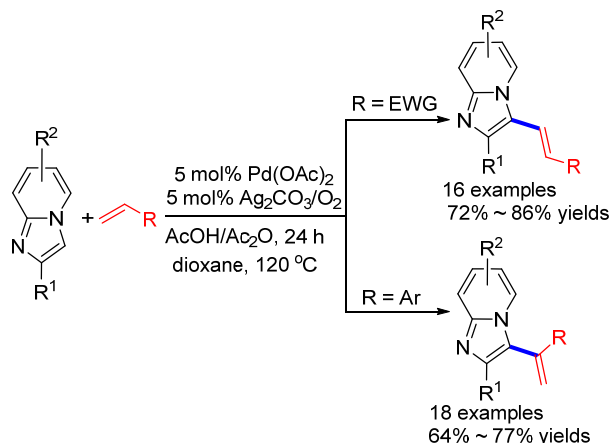
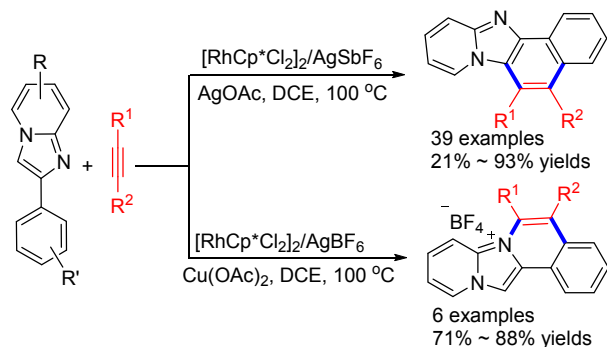
到双分子吡咯并[1,2-*a*]吡啶偶联产物^[40].

1.2 咪唑并[1,2-*a*]吡啶 3 位烯基化

2014 年, Cao 课题组^[41]报道了一种钌催化下咪唑并[1,2-*a*]吡啶和丙烯酸酯的氧化偶联反应, 合成了一系列咪唑并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位烯基化产物(Eq. 11), 但产物收率一般, 体系也比较复杂. 随后, 他们又发展了一系列钯催化的类似反应^[42], 在该体系中, 丙烯酸酯、丙烯腈等烯炔与咪唑并[1,2-*a*]吡啶反应主要生成 β 型产物; 而使用苯乙烯类底物时主要生成 α 型产物(Scheme 3). 这与 Zhang 课题组^[43]和 Hu 课题组^[44]报道的吡咯并[1,2-*a*]吡啶的 C-3 位选择性烯基化反应类似.



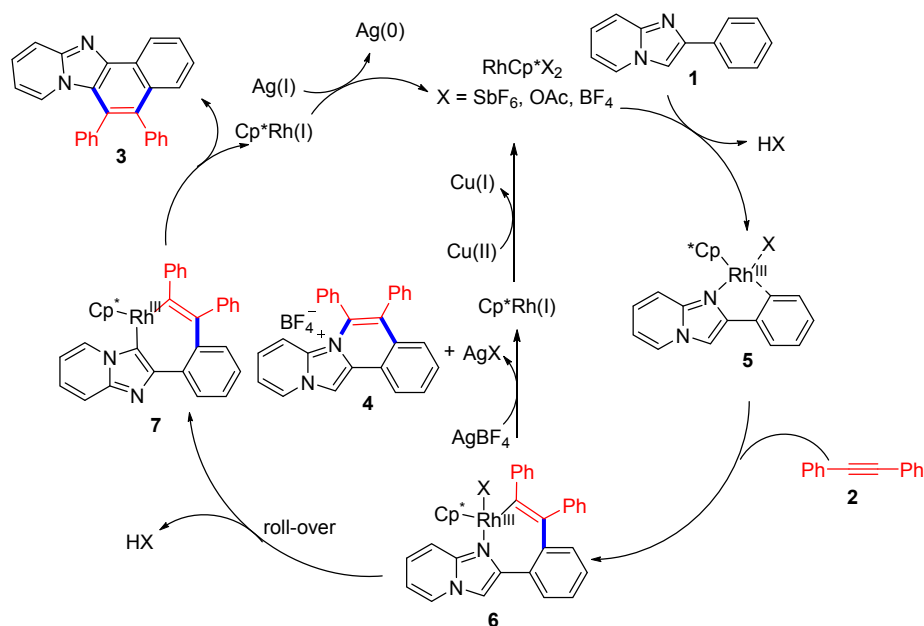
2015 年, Li 课题组^[45]发现 Rh(III)催化 2-苯基咪唑并[1,2-*a*]吡啶与炔烃类化合物氧化环化反应, 通过调控氧化剂可以得到不同的产物(Scheme 4). 当使用 AgOAc 作氧化剂时, 产物为 5,6-二取代茚并[1',2':4,5]咪唑并[1,2-

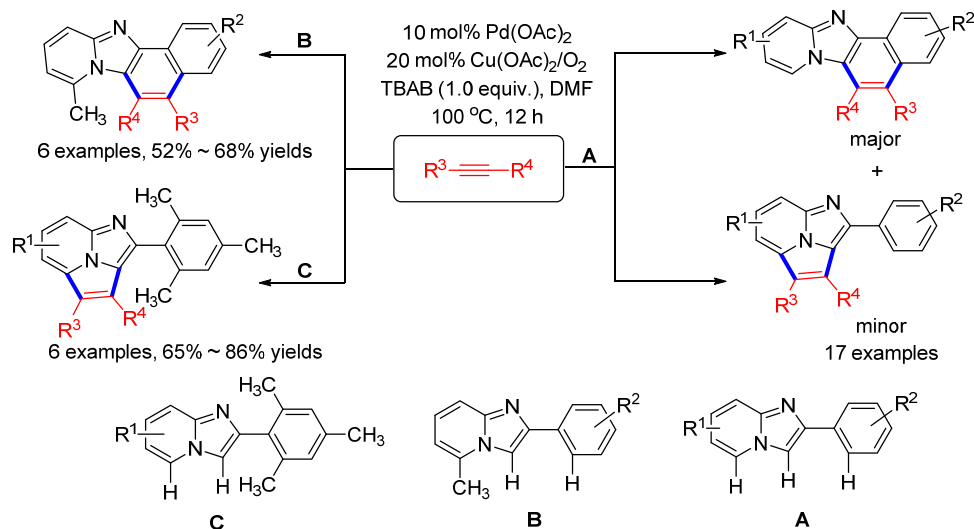
图式3 钯催化咪唑并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位烯基化反应Scheme 3 Palladium(II)-catalyzed C-3 alkenylations of imidazo[1,2-*a*]pyridines图式4 铑催化2-苯基咪唑并[1,2-*a*]吡啶与炔烃氧化环化反应Scheme 4 Rh(III)-catalyzed oxidative annulation of 2-phenylimidazo[1,2-*a*]pyridines with alkynes

a]吡啶, 氧化剂替换成 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 后, 得到异喹啉鎓盐. 他们通过实验进一步对机理进行了探究, 并提出了可能的反应机理: 2-苯基咪唑并[1,2-*a*]吡啶与铑发生配位反应后, 生成中间体 **5**. 炔烃插入到中间体 **5** 中得到七元环中间体 **6**. 中间体 **6** 发生离氮翻转实现 C-3 位碳氢键活化得到生成中间体 **7**, 中间体 **7** 经还原消除后得到环化产物 5,6-二苯基取代茚并[1',2':4,5]咪唑并[1,2-*a*]吡啶 **3** 和 Rh(I), Rh(I)被 AgOAc 氧化回到 Rh(III). 或者, 中间体 **6** 进行阴离子交换, 实现其 C—N 键还原消除, 得到异喹啉鎓盐 **4** 和 Rh(I), 之后 Rh(I)被 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 氧化以再生 Rh(III)完成催化循环(Scheme 5).

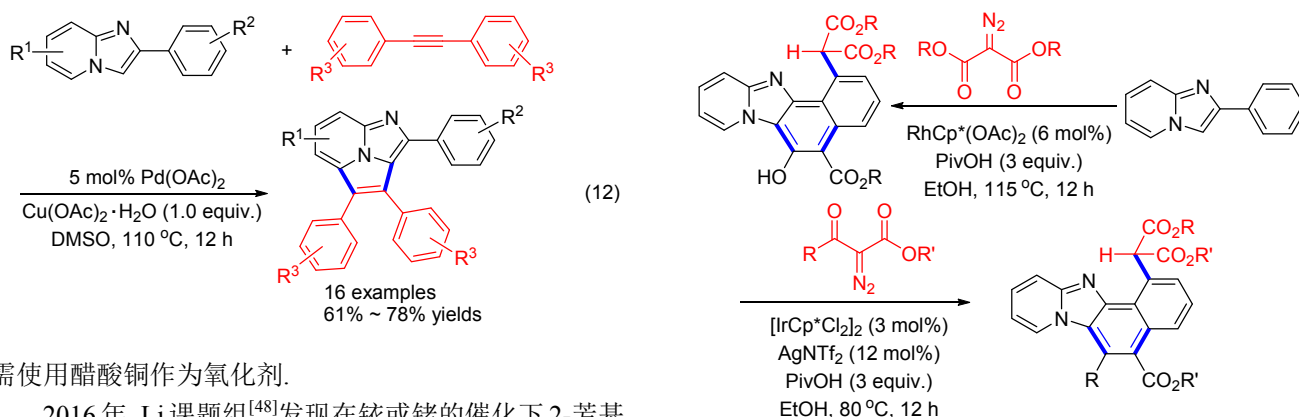
同年, Fan 课题组^[46]实现了钯催化下 2-苯基咪唑并[1,2-*a*]吡啶与炔烃的氧化环芳化反应. 他们通过控制底物的甲基取代位置, 可以在相同条件下分别合成茚并[1',2':4,5]咪唑并[1,2-*a*]吡啶化合物和咪唑并[5,1,2-*cd*]中氮茚类化合物(Scheme 6), 丰富了这类杂环化合物的合成方法. 当使用没有甲基取代的底物 **A** 与炔烃反应时, 可以分离到主要产物茚并[1',2':4,5]咪唑并[1,2-*a*]吡啶以及次要产物咪唑并[5,1,2-*cd*]中氮茚类化合物. 他们通过理论计算对这两类产物生成趋势进行了解释: 从能量上来看, 咪唑并[5,1,2-*cd*]中氮茚类化合物比茚并[1',2':4,5]咪唑并[1,2-*a*]吡啶要高 43.47 kJ/mol, 所以反应更有利于生成茚并[1',2':4,5]咪唑并[1,2-*a*]吡啶.

随后, Hajra 等^[47]也报道了类似的反应, 在钯催化下以中等到良好的收率合成了一系列咪唑并[5,1,2-*cd*]中氮茚类化合物(Eq. 12). 该反应体系化学选择性较好, 但

图式5 铑催化 2-苯基咪唑并[1,2-*a*]吡啶与炔烃氧化环化反应机理Scheme 5 Proposed mechanism for Rh(III)-catalyzed oxidative annulation of 2-phenylimidazo[1,2-*a*]pyridines with alkynes



图式 6 钯催化 2-苯基咪唑并[1,2-*a*]吡啶与炔烃的环芳化反应
Scheme 6 Pd-catalyzed cycloaromatization of 2-phenylimidazo[1,2-*a*]pyridines with alkynes



需使用醋酸铜作为氧化剂。

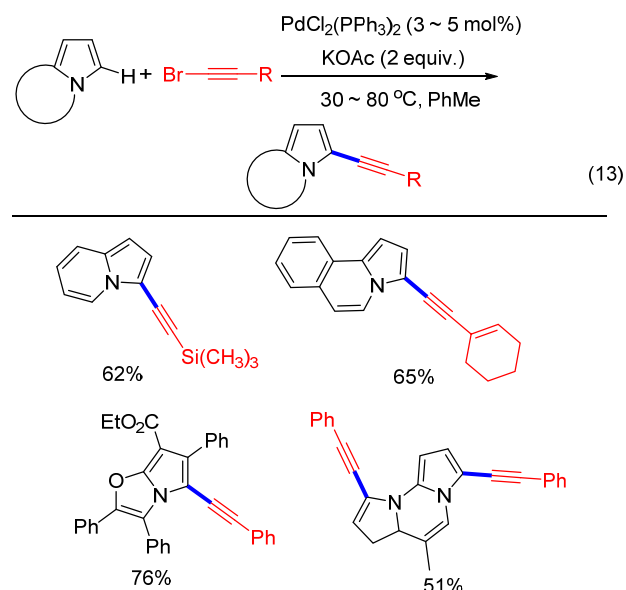
2016 年, Li 课题组^[48]发现在铱或铑的催化下 2-芳基咪唑并[1,2-*a*]吡啶可与 α -重氮酯发生二烷基化/分子内亲核加成环化反应(Scheme 7), 为合成结构复杂的氮杂稠环化合物提供了新思路。作者在研究中发现, 铱和铑两种催化剂可以形成互补, 分别选择性地催化不同 α -重氮酯发生反应, 很好地拓宽了反应的适用范围。

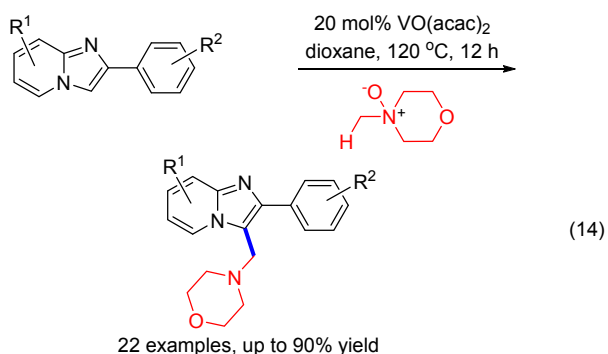
值得一提的是, C-3 位炔基化反应也有少量报道。2007 年, Gevorgyan 课题组^[49]首次报道了钯催化下吡咯并[1,2-*a*]吡啶等富电子氮杂稠环的碳氢键活化/炔化反应(Eq. 13)。该反应体系比较简单温和, 底物适用范围较广, 为复杂炔烃类化合物的合成提供了新途径。

1.3 咪唑并[1,2-*a*]吡啶 3 位烷基化

2015 年, Kumar 小组^[50]报道了一种钒催化氧化咪唑并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位氮甲基化反应。他们利用 *N*-甲基氧化吗啉作氧化剂, 同时可作为氮甲基试剂, 在乙酰丙酮氧化钒[VO(acac)₂]的催化下得到了一系列 C-3 氮甲基化咪唑并[1,2-*a*]吡啶类化合物, 收率最高可达 90% (Eq. 14)。通过机理探究实验, 他们认为该反应可能经历了 Mannich 反应路径。

图式 7 2-苯基咪唑并[1,2-*a*]吡啶与 α -重氮酯的反应
Scheme 7 Reaction of 2-phenylimidazo[1,2-*a*]pyridine with α -diazo esters





随后, Kumar 小组^[51]又利用 VO(acac)₂ 作为催化剂, 以醋酸碘苯(IBM)作为氧化剂, 使用 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMA)作为亚甲基源, 实现咪唑并[1,2-*a*]吡啶的亚甲基化氧化偶联反应, 以良好到优秀的收率分离得到各种双(咪唑并[1,2-*a*]吡啶-3-基)甲烷类化合物(Eq. 15). 通过机理探究实验以及 HRMS-ESI 分析, 他们认为 DMA 首先在 VO(acac)₂、空气和 IBM 共同氧化产生亚胺中间体 **A**. 咪唑并[1,2-*a*]吡啶和中间体 **A** 发生亲电取代, 得到中间体 **B** (HRMS-ESI 分析). 中间体 **B** 发生消除反应, 失去 *N*-甲基乙酰胺产生中间体 **C**, 然后另一分子咪唑并[1,2-*a*]吡啶与中间体 **C** 进行亲电取代, 最终得到目标产物(Scheme 8).

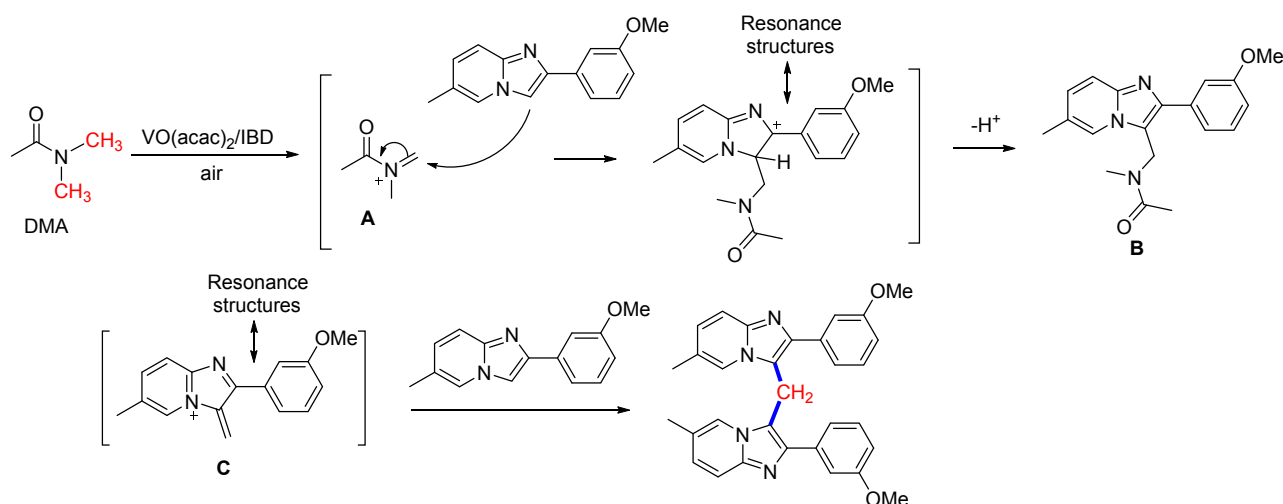
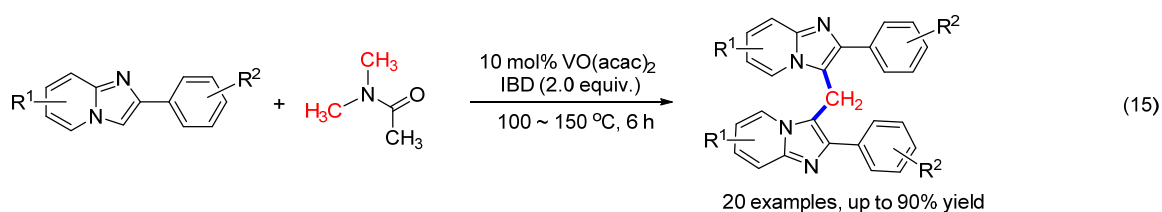
2016 年, Wang 小组^[52]报道了无金属催化下的咪唑并吡啶 C-3 位烷基化反应(Eq. 16). 反应底物普适性非常

好, 不仅各种烷基、酯基、氰基、酮基和酰胺取代的咪唑并吡啶均能以良好到优秀的收率分离得到目标产物, 其他含氮杂稠环底物如咪唑并[1,2-*a*]嘧啶、咪唑并[2,1-*b*]噻唑也能顺利发生反应. 他们认为该反应可能经历了自由基历程. 但是, 该方法存在原料不易制备、原子经济性差等缺陷.

2017 年, Rao 课题组^[53]首次实现了铁催化下咪唑并[1,2-*a*]吡啶和乙腈的 C(sp²)-C(sp³)氧化偶联反应, 合成了一系列 C-3 腈甲基取代的咪唑并[1,2-*a*]吡啶类化合物(Eq. 17). 反应的底物适用性非常好, 咪唑并[1,2-*a*]嘧啶、吲哚等其他氮杂芳环也能顺利完成反应. 另外, 他们在此基础上, 通过简单的三步反应以 90% 的收率得到镇静催眠药物唑吡坦(zolpidem) (Scheme 9). 作者在研究中发现, 反应体系中加入自由基捕获剂 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO), 反应没有得到偶联产物, 在气质中观察到了腈甲基自由基被 TEMPO 捕获的物质. 因此, 他们认为该反应经历自由基历程, 腈甲基自由基是关键的中物质.

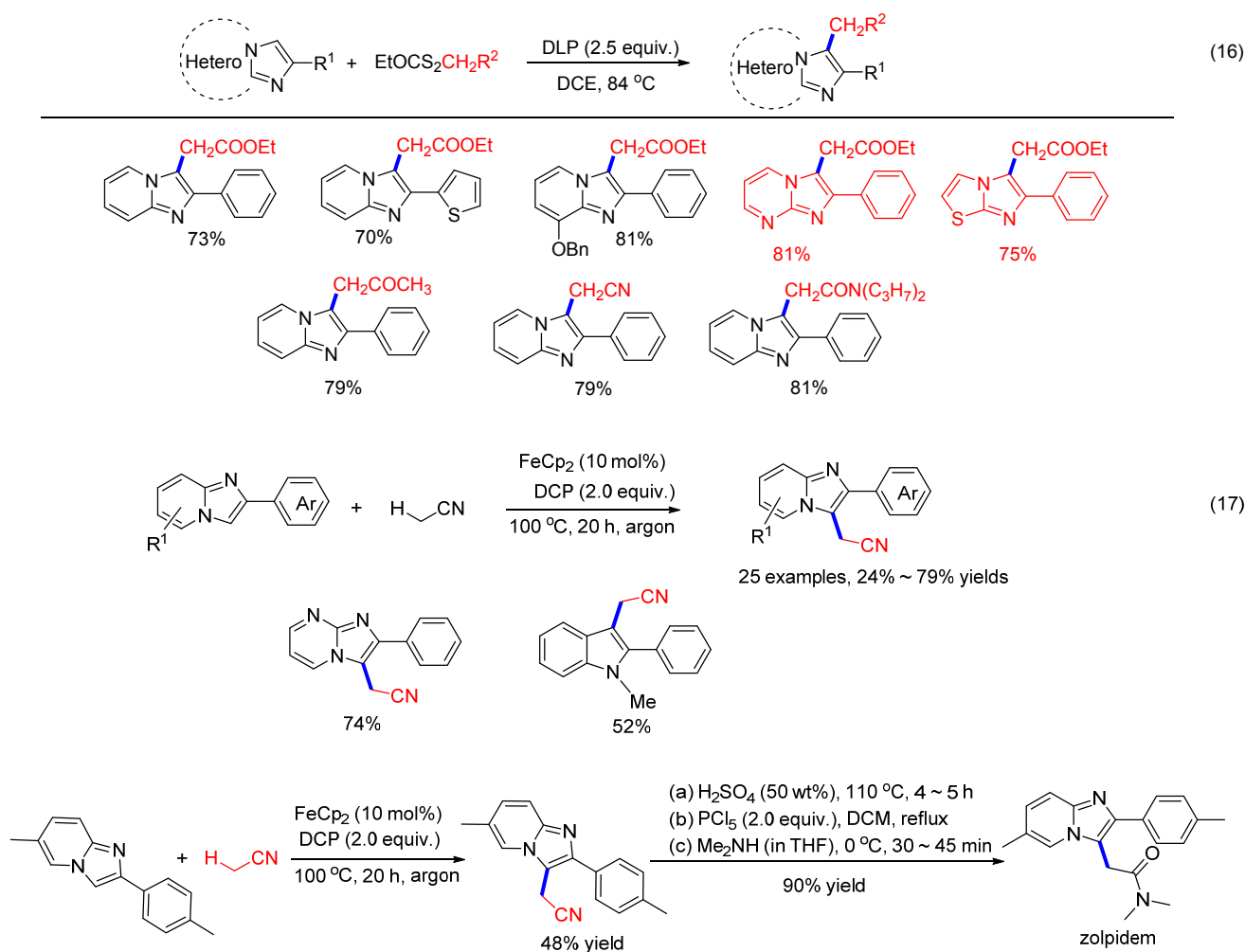
1.4 咪唑并[1,2-*a*]吡啶 3 位三甲氟基化

2015 年, Hajra 课题组^[54]报道了室温下的银催化 2-芳基咪唑并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位的三氟甲基化反应(Scheme 10).



图式 8 钒催化咪唑并[1,2-*a*]吡啶亚甲基化偶联反应机理

Scheme 8 Plausible mechanism for vanadium-catalyzed methylenation of imidazo[1,2-*a*]pyridines



图式 9 在合成唑吡坦中的应用

Scheme 9 Application for the synthesis of zolpidem

他们利用过氧叔丁醇作氧化剂, 三氟甲基亚磺酸钠作为三氟甲基自由基源, 在二甲基亚砷溶剂中以中等到良好的收率得到三氟甲基化产物. 该反应体系能较好地容忍咪唑并[2,1-*b*]噻唑和苯并[*d*]咪唑并[2,1-*b*]噻唑等杂环底物, 但对于 2-烷基取代的咪唑并[1,2-*a*]吡啶、咪唑、吡咯等底物不能兼容.

2016 年, Wang 课题组^[55]利用廉价易得的三氟碘甲烷(CF₃I)作为三氟甲基自由基源, 在镍的催化下实现富电子杂芳环(如咪唑并吡啶, 吡咯和噻吩)的 C—H 活化/三氟甲基化反应(Eqs. 18, 19).

1.5 咪唑并[1,2-*a*]吡啶 3 位酰基化

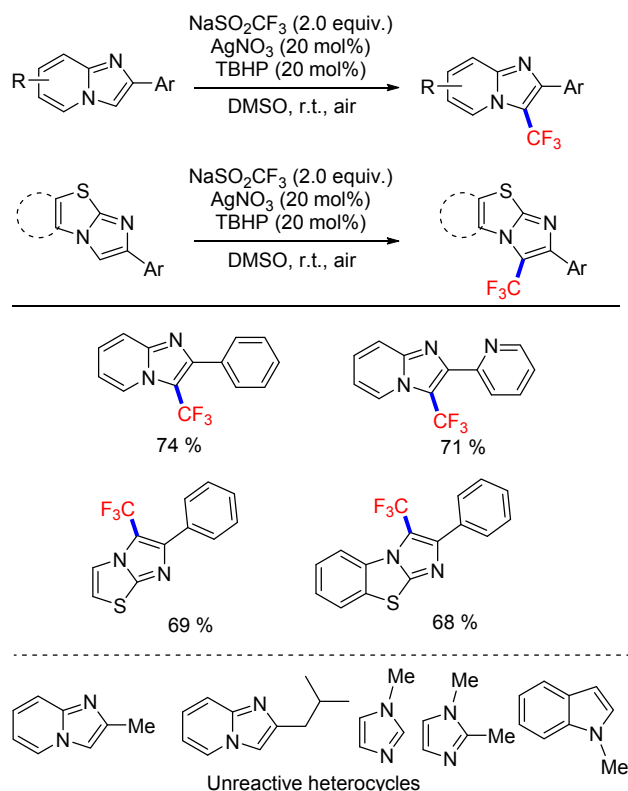
2016 年, Cao 课题组^[56]报道了一种铜催化下咪唑并[1,2-*a*]吡啶与苯乙酮类化合物的氧化偶联反应, 高效地合成了一系列 C-3 位二羰基取代的咪唑并[1,2-*a*]吡啶类化合物(Eq. 20). 随后, 他们课题组^[57]又实现了铜催化下咪唑并[1,2-*a*]吡啶与乙酰胺、丙酮的氧化偶联反应(Eqs. 21, 22). 同年, Atmakur 小组^[58]无需金属催化剂,

在碘和对甲苯磺酸的作用下, 也实现了咪唑并[1,2-*a*]吡啶与苯乙酮类化合物的氧化偶联反应, 此外, 咪唑并[1,2-*a*]噻唑、咪唑并[1,2-*a*]噻唑等稠杂环也能很顺利完成反应(Eq. 23).

2015 年, Sakhujia 等^[59]发展了一种铜催化下的苯乙醛与咪唑并[1,2-*a*]吡啶的双氧化偶联反应, 以 55%~85% 的收率合成了各种 C-3 位二羰基取代的咪唑并[1,2-*a*]吡啶类化合物(Eq. 24), 反应经历了自由基过程. 该反应首次使用苯乙醛作为二羰基化试剂, 进一步拓宽了原料的来源.

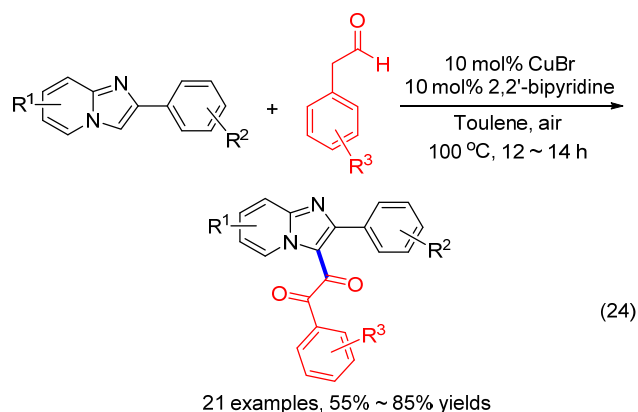
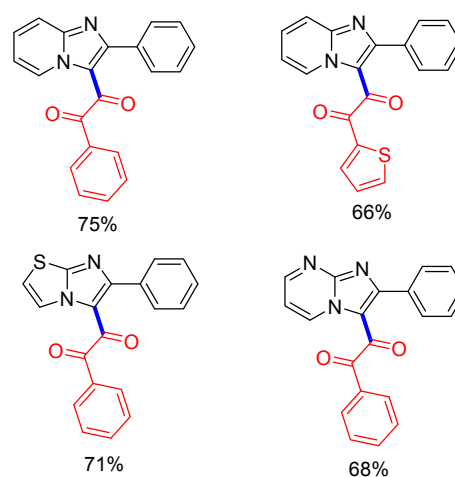
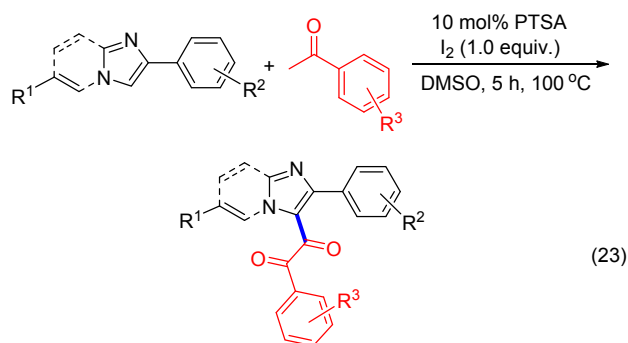
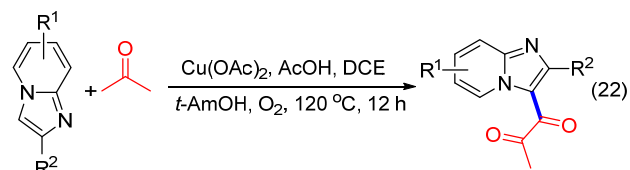
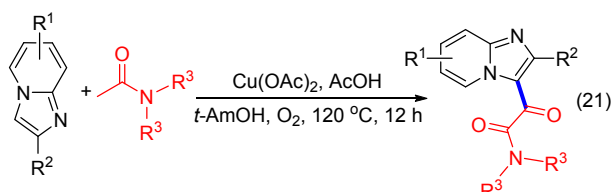
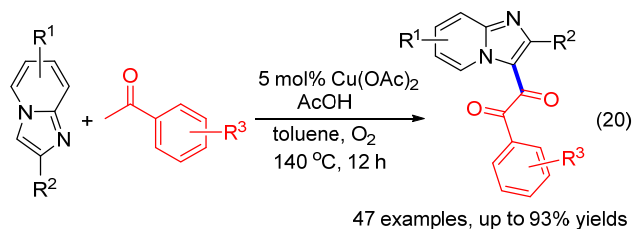
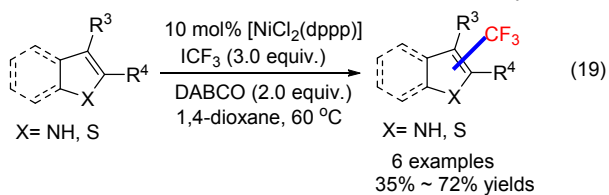
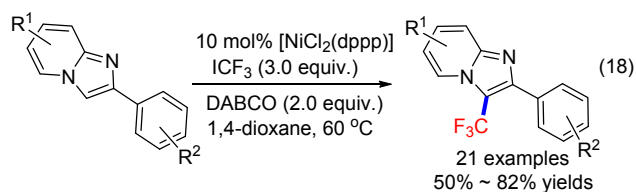
2016 年, Hajra 小组^[60]实现了铁催化下咪唑杂环与 α -羰基醛的氧化偶联反应 (Eq. 25), 机理验证实验表明该反应不是基于自由基历程进行的. 反应简单高效、无需任何配体且底物适用范围比较广泛.

2016 年, Liu 等^[61]开发了一种铁催化咪唑并杂环的区域选择性烷氧基羰基化反应, 以中等至良好的产率得到 3-烷氧基羰基化产物(Eqs. 26~28). 该反应体系具有

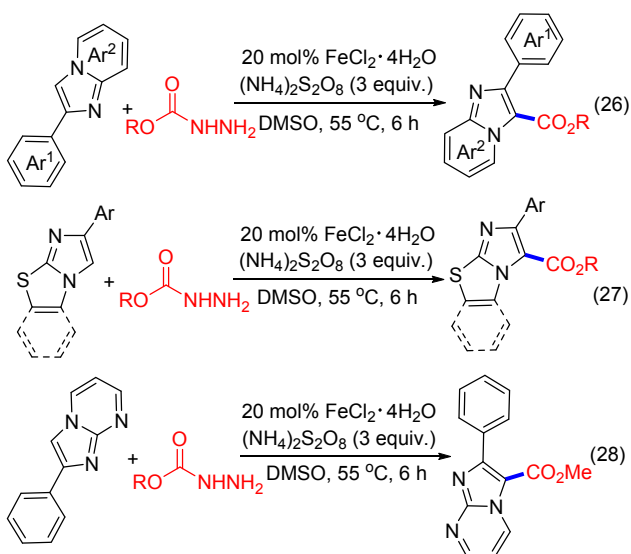
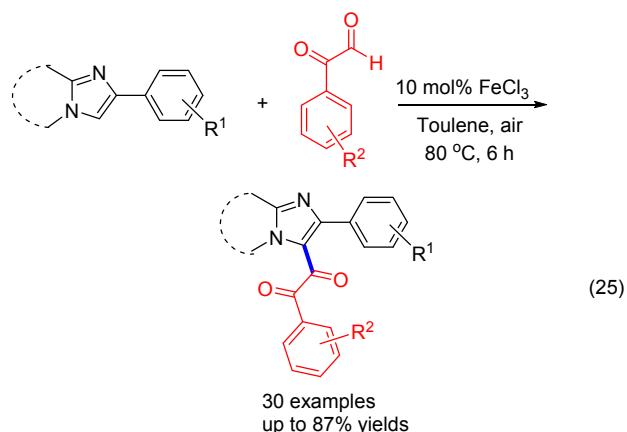


图式 10 咪唑杂环三氟甲基化反应

Scheme 10 Trifluoromethylation of imidazoheterocycles

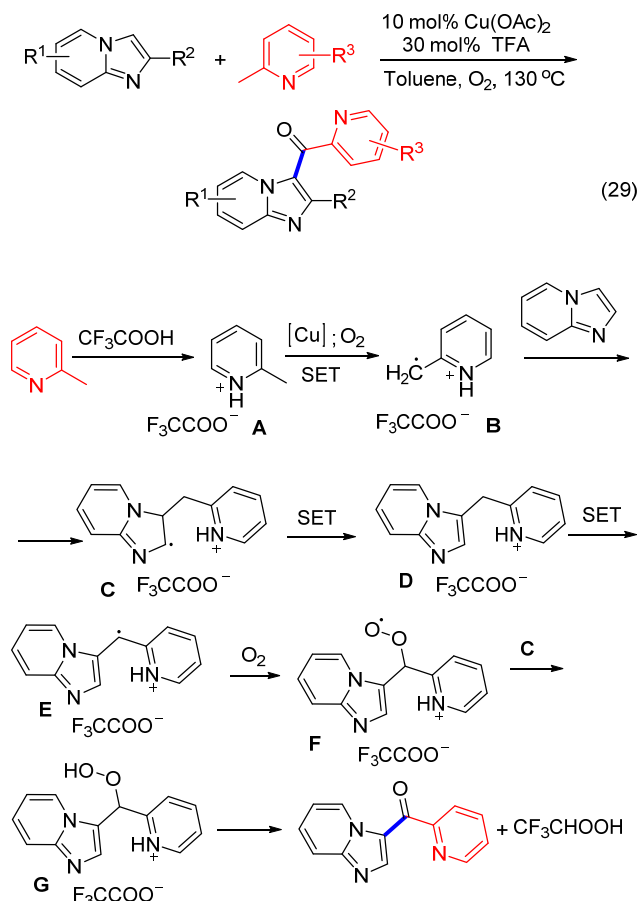


良好的底物普适性, 咪唑并[1,2-*a*]嘧啶、咪唑并[2,1-*b*]噻唑和苯并[*d*]咪唑并[2,1-*b*]噻唑等稠杂环都能顺利得到相应的烷氧基羰基化产物。该反应催化剂廉价易得、无需配体、反应温度不高、反应时间短, 为羧酸酯类化合物的合成提供了新思路。



2016 年, Cao 小组^[62]首次报道了一种以铜为催化剂, 氧气为氧化剂的咪唑并[1,2-*a*]吡啶与 2-甲基吡啶的选择性交叉偶联反应, 以中等到良好的收率合成了一系列 C-3 位酰基化咪唑并[1,2-*a*]吡啶类化合物(Eq. 29)。通过 $^{18}\text{O}_2$ 同位素标记实验和 TEMPO、BHT 等自由基捕获实验, 他们提出了可能的反应机理: 首先 2-甲基吡啶和三氟乙酸(TFA)形成吡啶盐 **A**。在 Cu 和 O_2 的催化氧化下 **A** 发生单电子转移(SET)氧化形成自由基 **B**。自由基 **B** 对咪唑并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位进行加成, 得到自由基 **C**, 进一步单电子转移得到中间体 **E**。随后, 中间体 **E** 捕获的 O_2 产生过氧自由基 **F**, 其与另一个中间体 **D** 反应产生中间体 **G**。最后, 形成目标并释放出 TFA (Scheme 11)。

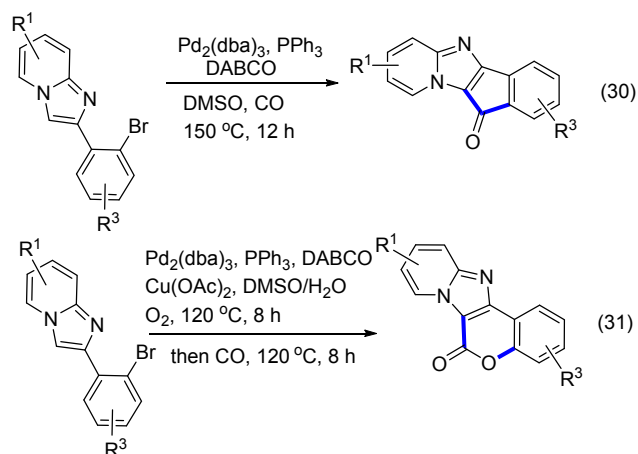
同年, Fan 小组^[63]在钯的催化下, 以 2-(2-溴苯基)咪唑并[1,2-*a*]吡啶为原料, 一氧化碳为羰基源, 经由一氧化碳插入和 C—H 键活化等一锅多步反应, 高效合成了 11*H*-茚[1',2':4,5]咪唑[1,2-*a*]吡啶-11-酮(Eqs. 30, 31)。更深入地研究发现, 在上述的反应体系中加入 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 作为氧源和助催化剂, 2-(2-溴苯基)咪唑[1,2-*a*]吡啶可发



图式 11 铜催化咪唑并[1,2-*a*]吡啶和 2-甲基吡啶选择性交叉偶联反应机理

Scheme 11 Plausible mechanism for Cu-catalyzed regioselective cross coupling of imidazo[1,2-*a*]pyridines with 2-methylpyridines

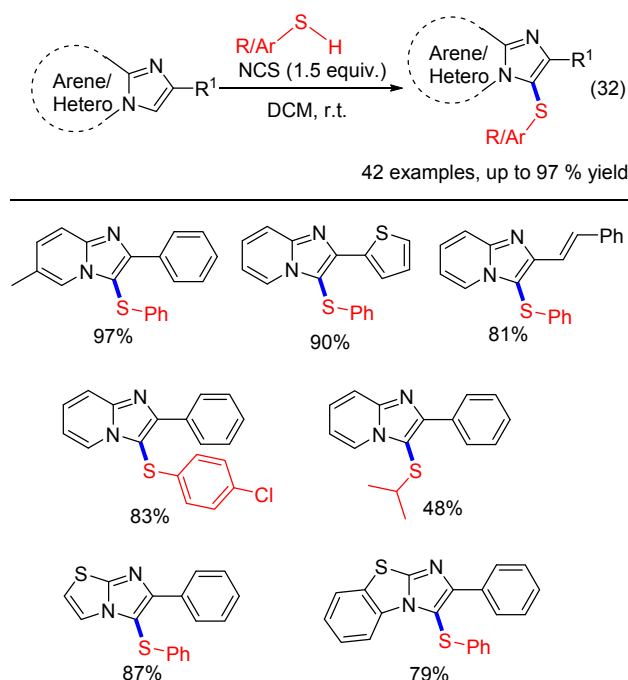
生羟基化、C—H 键活化及一氧化碳插入等串联反应, 高选择性地生成 6*H*-茚并吡喃[4',3':4,5]咪唑[1,2-*a*]吡啶-6-酮。该反应原料易得、操作简便, 从而为相应稠杂环的有效构建提供了新思路。



2 咪唑并[1,2-*a*]吡啶 3 位 C—S/Se 偶联反应

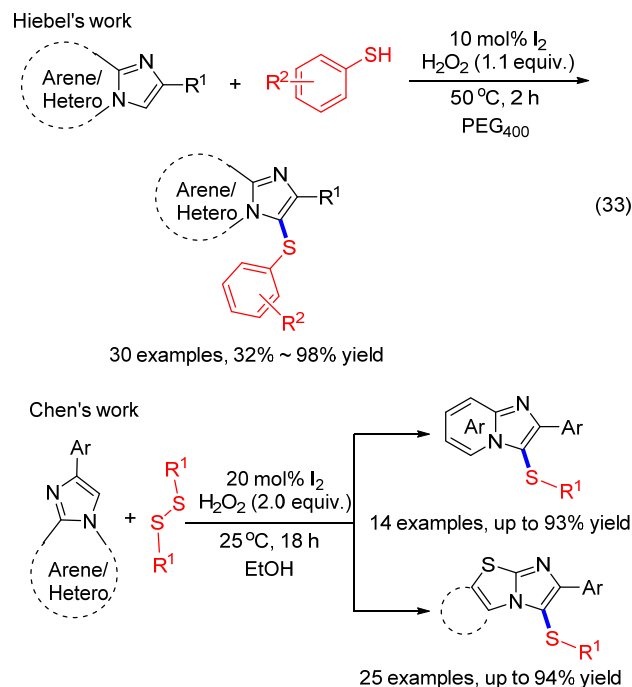
2.1 咪唑并[1,2-*a*]吡啶 3 位芳(烷基)硫化

2014 年, Ravi 等^[64]实现了无金属催化下咪唑并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位的芳硫化反应. 他们以芳基硫酚(或烷基硫醇)为硫化试剂, 利用 *N*-氯代丁二酰亚胺(NCS)促进反应发生, 最终以良好到优秀的收率合成了 C-3 位硫化咪唑并[1,2-*a*]吡啶类化合物(Eq. 32). 该反应在室温下就能完成, 体系简单, 底物适用范围很广. 但是反应需要添加 1.5 equiv. *N*-氯代丁二酰亚胺(NCS)作为促进剂.



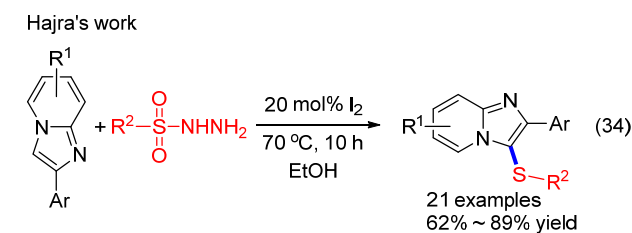
2015 年, Hiebel 等^[65]以碘单质为催化剂, 双氧水为氧化剂, 在聚乙二醇 400 (PEG400)溶剂中, 实现了芳基硫酚和咪唑并[1,2-*a*]吡啶的交叉偶联反应. 该方法收率较高, 绿色性较好(Eq. 33). 在碘催化的类似体系下, Chen 小组^[66]和 Hajra 小组^[67]分别以二硫醚和磺酰肼为硫化试剂, 以乙醇为溶剂, 相继发展了这类反应(Scheme 12 和 Eq. 34). 这些方法都是在碘催化下完成的, 避免了使用过渡金属催化剂, 反应使用的氧化剂和溶剂也比较绿色环保.

2011 年, You 课题组^[68]以苯磺酰氯为原料, 在无金属催化下实现了吡咯并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位硫醚化反应(Eq. 35), 其他芳(杂)环化合物如: 呋喃、均三甲苯醚等也能顺利得到目标产物. 随后, Adimurthy 课题组^[69]利用对甲苯磺酰氯作为硫化剂, 在铜催化下实现咪唑并[1,2-*a*]吡啶选择性 C-3 位芳基硫化反应. 同时, 他们在无金属催化条件下, 利用对甲苯磺酰氯作为促进剂, 二

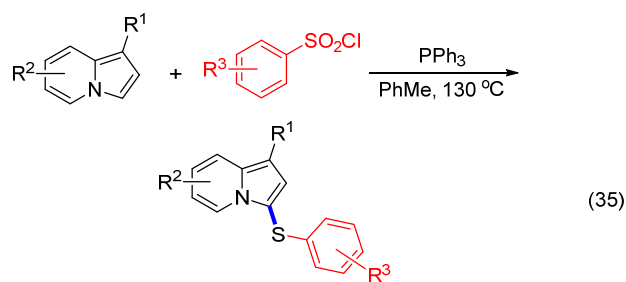


图式 12 碘催化咪唑杂环硫化反应

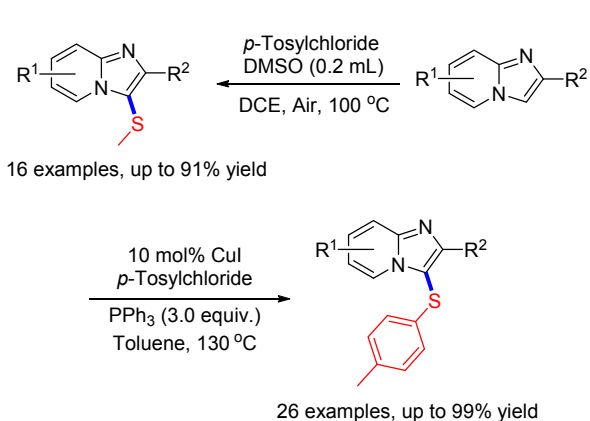
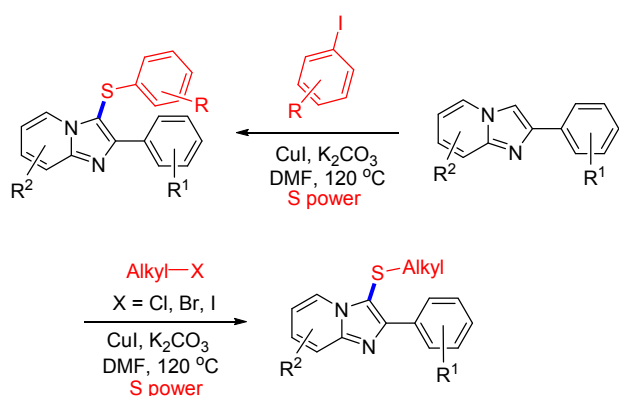
Scheme 12 Iodine-catalyzed sulfenylation reaction of imidazopyridines



甲基亚砷作为甲硫基源, 实现了咪唑并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位甲硫化反应(Scheme 13). 这两种方法丰富了硫化试剂的来源, 底物普适性好, 反应收率高.



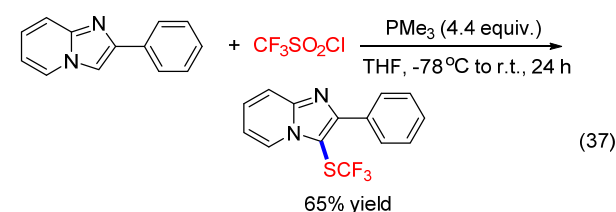
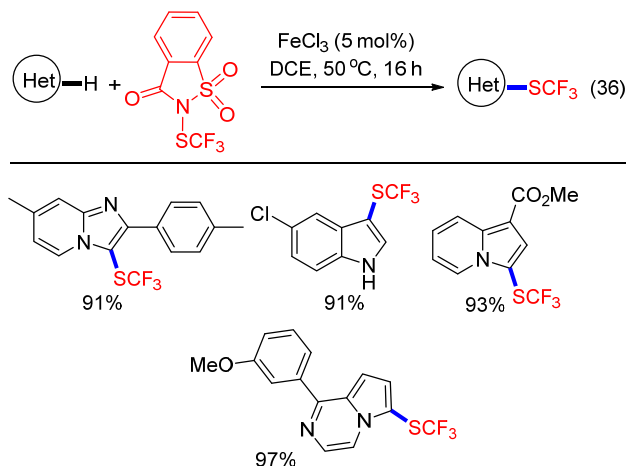
2017 年, Zhou 课题组^[70]报道了一种以碘代芳烃(卤代烷烃)、硫单质为原料的硫醚化反应, 在空气的氧化下实现了咪唑并[1,2-*a*]吡啶硫醚衍生物的有效合成(Scheme 14). 该方法使用的原料硫粉和碘代芳烃(卤代烷烃)以及催化剂碘化亚铜都是廉价易得的市售商品, 使用空气做氧化剂, 绿色环保; 而且该反应的底物适用范围非常广泛, 丰富了当前的硫醚生产方法.

图式 13 咪唑并[1,2-*a*]吡啶的炔硫化反应Scheme 13 Sulfenylation reaction of imidazo[1,2-*a*]pyridines图式 14 以硫粉和卤化物为原料合成咪唑并[1,2-*a*]吡啶硫醚类化合物Scheme 14 Synthesis of imidazo[1,2-*a*]pyridine thioethers by using sulfur powder and halides as reactants

2.2 咪唑并[1,2-*a*]吡啶 3 位三氟甲磺化

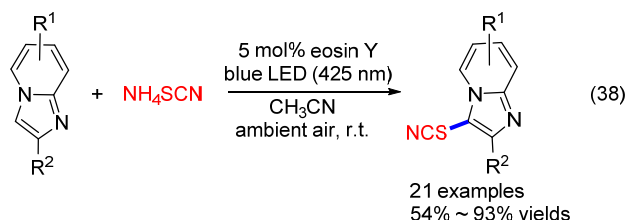
2015 年, Li 课题组^[71]报道了一种铁催化咪唑并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位三氟甲磺化反应(Eq. 36). 他们用(*N*-三氟甲磺基)邻磺酰苯甲酰亚胺作为亲电三氟甲磺基试剂与咪唑并[1,2-*a*]吡啶、吡啶、吡咯等富电芳烃发生亲电取代反应, 实现了三氟甲磺化杂环类化合物的有效合成. 反应使用廉价的铁作为催化剂, 体系比较简单温和, 产物收率良好到优秀; 然而, 反应使用的三氟甲磺化试剂原子经济性不好.

2016 年, Shibata 等^[72]在没有任何金属催化的条件下, 使用三氟甲磺酰氯作为亲电子 SCF₃ 基团的提供体, 在三甲基磷的还原下现场产生三氟甲磺化氯(CF₃SCI)与富电芳烃发生交叉偶联反应. 其中, 有一个咪唑并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位三氟甲磺化反应的例子, 反应收率为 65% (Eq. 37). 该反应无需金属催化, 但需在 -78 °C 低温下进行.

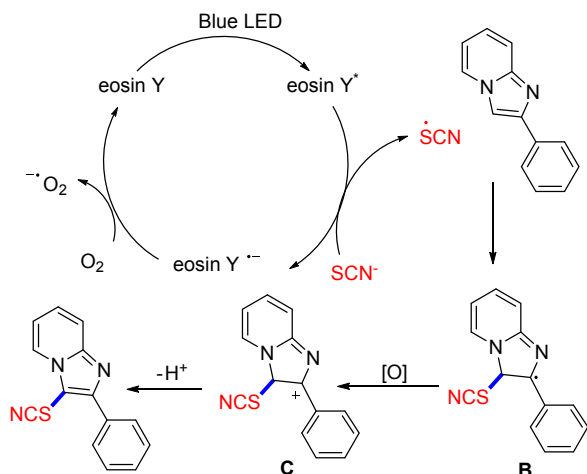


2.3 咪唑并[1,2-*a*]吡啶 3 位硫氰化

2015 年, Hajra 小组^[73]通过可见光催化在咪唑杂环类化合物 C-3 位引入了硫氰基. 他们以曙红 Y (eosin Y) 作为催化剂, 在蓝光的照射下, 活化了咪唑杂环 3 位 C-H 键, 从而成功地引入了硫氰基, 以中等到优秀的收率得到一系列硫氰化产物(Eq. 38). 反应放大至克级别, 收率也令人满意. 可能的反应机理为: eosin Y 首先在蓝光的照射下变成激发态, 硫氰酸根被 eosin Y 的激发态氧化成硫氰自由基, 咪唑并[1,2-*a*]吡啶与硫氰自由基作用得到中间体 B, 中间体 B 接着被氧化成中间体 C, 中间体 C 去质子化得到硫氰化产物. 氧气氧化 eosin Y 激发态的阴离子, 使其重新变成 eosin Y, 实现整个过程的再循环(Scheme 15). 该反应将光催化应用到这类反应中, 环境友好的光敏试剂种类多, 可以替代传统的过渡金属催化, 为这类反应注入了新活力.



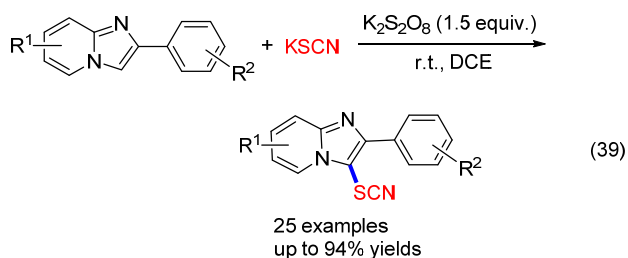
同年, Wang 课题组^[74]报道了一种无需催化剂的咪唑并[1,2-*a*]吡啶硫氰化反应(Eq. 39). 他们利用过硫酸钾作为氧化剂, 硫氰化钾为硫氰化试剂, 室温下搅拌 18 h, 就可以得到一系列硫氰化产物, 最高收率可达 94%, 作



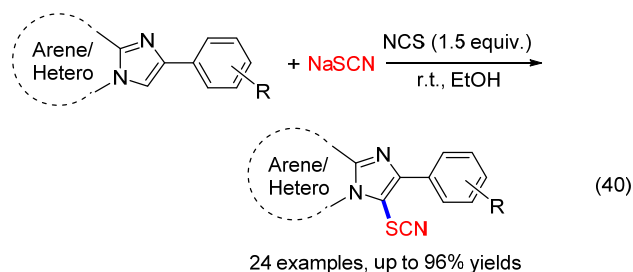
图式 15 光催化咪唑杂环硫氰化反应机理

Scheme 15 Plausible mechanism for thiocyanation of imidazopyridines through visible light photoredox catalysis

者认为该反应可能经历自由基历程。该反应体系简单、条件温和、底物适用范围较广,为合成 3-硫氰化咪唑并[1,2-*a*]吡啶提供了一条绿色途径。

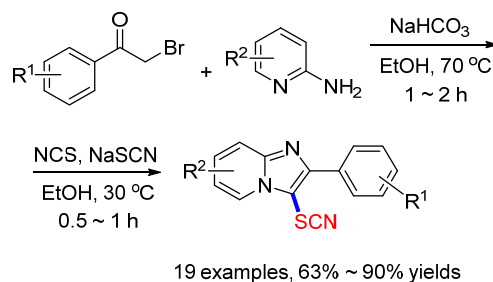


2016 年, Wang 等^[75]利用 *N*-氯代丁二酰亚胺(NCS)作为氧化剂, 硫氰化钠为硫氰化试剂, 在乙醇中搅拌 0.3~1 h, 实现了硫氰化咪唑并[1,2-*a*]吡啶类化合物的高效合成(Eq. 40)。值得一提的是, 他们利用 α -溴代苯乙酮与 2-氨基吡啶为原料, 采用“一锅法”直接合成了硫氰化咪唑并[1,2-*a*]吡啶类化合物(Scheme 16), 反应放大至克级别收率可达 85%, 具有潜在的应用前景。



2.4 咪唑并[1,2-*a*]吡啶 3 位硒化

2016 年, Braga 课题组^[76]利用碘单质作为催化剂, 二甲基亚砷作为氧化剂, 实现了咪唑并[1,2-*a*]吡啶等杂环化合物与二硒醚或二硫醚的氧化偶联反应(Eq. 41),



图式 16 “一锅法”实现咪唑并吡啶硫氰化反应

Scheme 16 Thiocyanation of imidazopyridines in a one-pot process

收率良好到优秀。该反应具有体系简单、无需溶剂、避免使用过渡金属、底物普适性好等优点, 为硒醚、硫醚的合成提供了一条绿色环保的合成路径。

2017 年, Wang 等^[77]报道了一种铜催化下, 以硒粉为原料的咪唑并[1,2-*a*]吡啶的硒化环化反应, 以中等到良好的收率合成了各种含硒氮杂稠环化合物(Eq. 42)。作者认为该反应可能经历了自由基历程。该催化体系无需配体, 氧化剂为空气绿色环保, 但也存在一些不足, 如: 反应温度较高、底物局限性较大等。

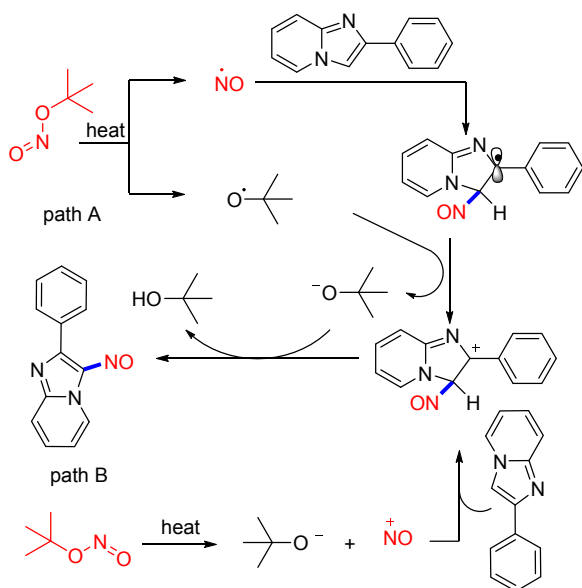
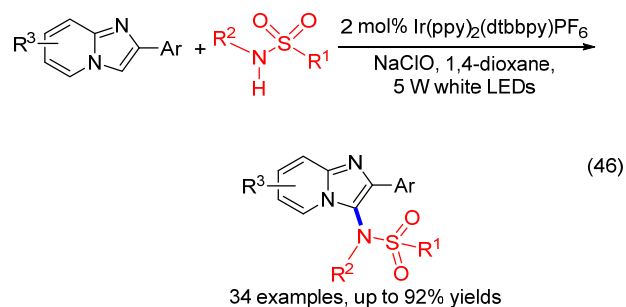
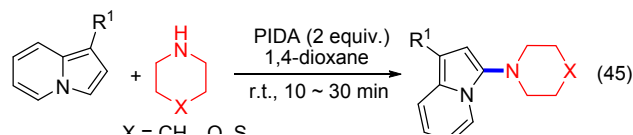
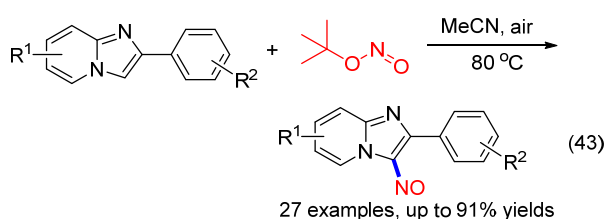
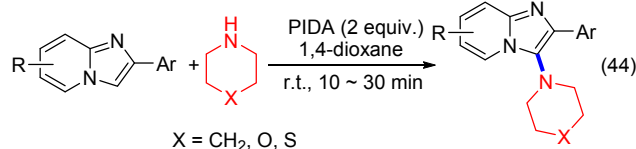
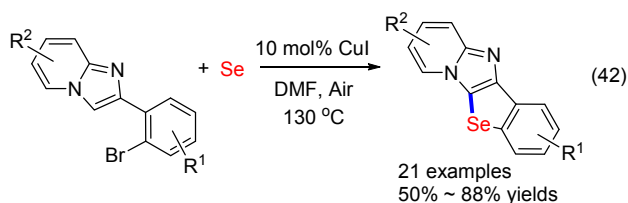
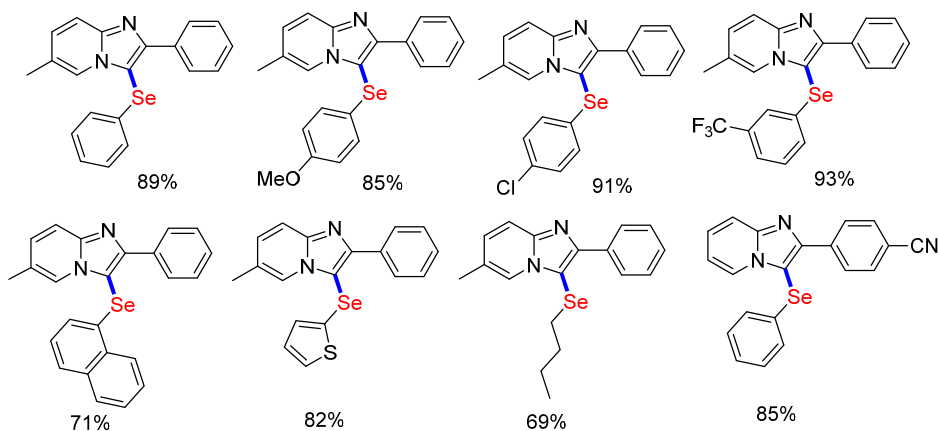
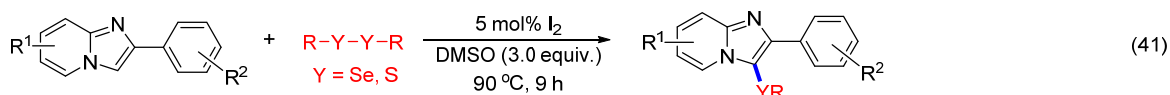
3 咪唑并[1,2-*a*]吡啶 3 位 C—N/P 偶联反应

3.1 咪唑并[1,2-*a*]吡啶 3 位亚硝化/氨化

2016 年, Wang 小组^[78]报道了一种无金属催化的亚硝酸叔丁酯和咪唑并[1,2-*a*]吡啶反应合成 3-亚硝基取代的咪唑并吡啶(Eq. 43)。产物可在氯化亚锡的还原作用下, 可转换为 3-氨基取代产物。作者认为反应机理可能经历亚硝基自由基加成路径(Path A)或者亚硝基氮正离子进攻路径(Path B) (Scheme 17)。同年, Song 小组^[79]也报道了类似的反应。

2017 年, Hajra 课题组^[80]实现了醋酸碘苯(PIDA)氧化下咪唑并吡啶 C-3 位碳氢键直接氨化反应(Eq. 44)。在室温下, 该反应只需搅拌 10~30 min, 就能以良好的收率得到一系列氨化的咪唑并吡啶产物。此外, 在相同的反应条件下, 吡咯并吡啶类化合物也能顺利反应得到氨化产物。通过自由基捕获实验, 作者认为该反应经历了自由基历程。该体系快速高效、无需催化剂、对底物的官能团容忍性好, 克服了高温长时间反应, 是一条绿色环保的合成路径。

最近, Sun 课题组^[81]报道了一种可见光介导下咪唑并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位的磺胺化反应(Eq. 46)。他们利用磺酰胺作为氮源, 次氯酸钠做为氧化剂, 在较温和的白光照射条件下, 实现了咪唑并[1,2-*a*]吡啶磺酰胺类化合物的有效合成, 最高收率可达 92%。该方法具有条件温和、操作简单、原子经济性好、底物适用范围较广等优点, 还具有潜在的医药合成应用价值。



图式 17 可能的咪唑并吡啶亚硝化反应机理

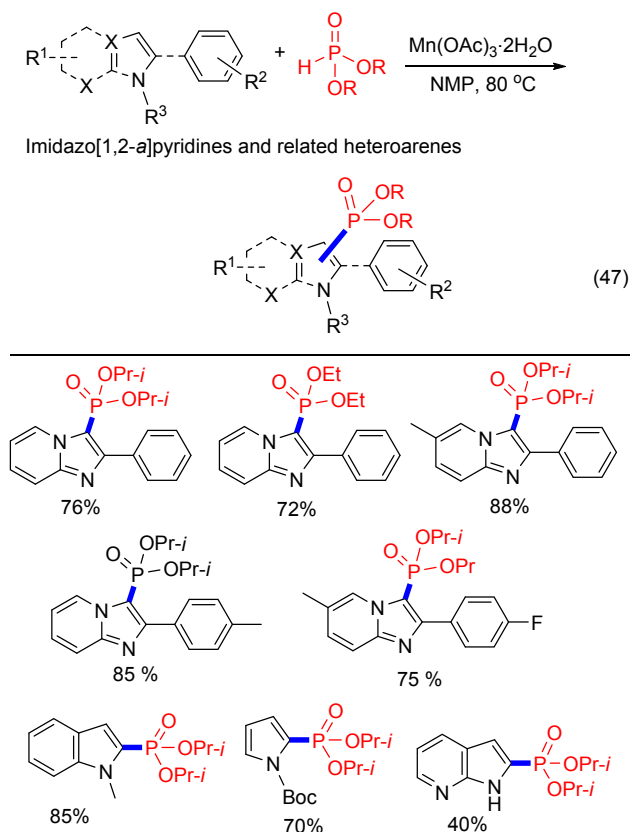
Scheme 17 Proposed mechanisms for nitrosation of imidazo-pyridines

3.2 咪唑并[1,2-a]吡啶 3 位磷酸化

2015 年, Singh 等^[82]介绍了一种锰促进的咪唑并[1,2-a]吡啶 3 位 C—H 键直接磷酸化反应(Eq. 47). 同时在该条件下其他杂环, 如咪唑、吡咯、氮杂咪唑也能很好地实现反应, 对底物的适用范围比较广泛, 为这类含氮杂环化合物的磷酸化提供了新途径, 但是该反应所用氧化剂和溶剂对环境造成的污染较大.

4 结论与展望

综上所述, 利用碳氢键官能团化策略对咪唑并



[1,2-*a*]吡啶等氮杂稠环 C-3 位进行专一修饰的研究非常活跃, 在近几年来发展迅速, 报道与日俱增. 从已有的文献来看, 主要有过渡金属催化、无金属催化氧化、自由基加成等三大类方法来实现咪唑并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位的芳基化、烯基化、烷基化、酰基化、硫醚化、硫氰化、三氟甲磺化、亚硝基化、胺基化和磷酸化反应. 这些新方法的发现, 对于丰富氮杂稠环分子库, 进一步拓展其在医药、材料、染料等方面的应用有着重要意义. 但是, 目前咪唑并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位的官能团化通常需要金属催化剂或者当量的氧化剂以及较高温才能进行, 限制了这类反应的发展和应用. 可见光介导下的咪唑并[1,2-*a*]吡啶 C-3 位修饰也有少量报道, 为这类化合物的合成打开了新思路. 然而, 可见光催化目前仍处于研究初期, 尚有待进一步研究和突破.

References

- [1] Tresadern, G.; Cid, J. M.; Macdonald, G. J.; Vega, J. A.; de Lucas, A. I.; García, A.; Matesanz, E.; Linares, M. L.; Oehlich, D.; Lavreysen, H.; Biesmans, I.; Trabanco, A. A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 175.
- [2] Hirayama, T.; Okaniwa, M.; Banno, H.; Kakei, H.; Ohashi, A.; Iwai, K.; Ohori, M.; Mori, K.; Gotou, M.; Kawamoto, T.; Yokota, A.; Ishikawa, T. *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 8036.
- [3] Tanaka, M.; Matsugaki, A.; Ishimoto, T.; Nakano, T. *J. Bone Miner. Metab.* **2016**, *34*, 234.
- [4] Okubo, T.; Yoshikawa, R.; Chaki, S.; Okuyama, S.; Nakazato, A. *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 423.
- [5] Mutai, T.; Sawatani, H.; Shida, T.; Shono, H.; Araki, K. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2482.
- [6] Furukawa, S.; Shono, H.; Mutai, T.; Araki, K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 16065.
- [7] Zhou, J.; Liu, J.; Chen, Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, *29*, 1708 (in Chinese). (周建良, 刘建超, 陈启元, 有机化学, **2009**, *29*, 1708.)
- [8] Zhang, F.-L.; Hong, K.; Li, T.-J.; Park, H.; Yu, J.-Q. *Science* **2016**, *351*, 252.
- [9] Wang, X.-C.; Gong, W.; Fang, L.-Z.; Zhu, R.-Y.; Li, S.; Engle, K. M.; Yu, J.-Q. *Nature* **2015**, *519*, 334.
- [10] Chen, X.; Engle, K. M.; Wang, D.-H.; Yu, J.-Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094.
- [11] Song, G.; Li, X. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1007.
- [12] Kuhl, N.; Hopkinson, M. N.; Wencel-Delord, J.; Glorius, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 10236.
- [13] Engle, K. M.; Mei, T.-S.; Wasa, M.; Yu, J.-Q. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *45*, 788.
- [14] Zhang, C.; Tang, C.; Jiao, N. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3464.
- [15] Sun, C. L.; Li, B. J.; Shi, Z. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1293.
- [16] Arockiam, P. B.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5879.
- [17] Murakami, K.; Yamada, S.; Kaneda, T.; Itami, K. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9302.
- [18] Xi, P.; Yang, F.; Qin, S.; Zhao, D.; Lan, J.; Gao, G.; Hu, C.; You, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1822.
- [19] Wang, P.; Li, G.-C.; Jain, P.; Farmer, M. E.; He, J.; Shen, P.-X.; Yu, J.-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14092.
- [20] Chu, L.; Qing, F.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1298.
- [21] Zhu, L.; Cao, X.; Li, Y.; Liu, T.; Wang, X.; Qiu, R.; Yin, S.-F. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 1613 (in Chinese). (朱龙志, 曹鑫, 李优, 刘婷, 王颢, 邱仁华, 尹双凤, 有机化学, **2017**, *37*, 1613.)
- [22] Cao, H.; Zhan, H.-Y.; Lin, X.-L.; Du, Z.-D.; Jiang, H.-F. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1688.
- [23] Fu, H.-Y.; Chen, L.; Doucet, H. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 4473.
- [24] Liu, Q. X.; He, B. Y.; Qian, P. C.; Shao, L. X. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 1151.
- [25] Kalari, S.; Babar, D. A.; Karale, U. B.; Makane, V. B.; Rode, H. B. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 2818.
- [26] Zhao, L.; Zhan, H.; Liao, J.; Huang, J.; Chen, Q.; Qiu, H.; Cao, H. *Catal. Commun.* **2014**, *56*, 65.
- [27] Choy, P. Y.; Luk, K. C.; Wu, Y.; So, C. M.; Wang, L.-L.; Kwong, F. Y. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 1457.
- [28] Wang, S.; Liu, W.; Cen, J.; Liao, J.; Huang, J.; Zhan, H. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 1589.
- [29] Lei, S.; Cao, H.; Chen, L.-B.; Liu, J.-Y.; Cai, H.-Y.; Tan, J.-W. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 3109.
- [30] Wang, Z.; Li, B.; Zhang, X.; Fan, X. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6357.
- [31] Park, C.-H.; Ryabova, V.; Seregin, I. V.; Sromek, A. W.; Gevorgyan, V. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1159.
- [32] Liégault, B.; Lapointe, D.; Caron, L.; Vlassova, A.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1826.
- [33] Koszarna, B.; Matczak, R.; Kreszewski, M.; Vakuliuk, O.; Lłajn, J.; Tasior, M.; Nowicki, J. T.; Gryko, D. T. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 225.
- [34] Vakuliuk, O.; Koszarna, B.; Gryko, D. T. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 925.
- [35] Kazzouli, S. E.; Koubachi, J.; Brahmia, N. E.; Guillaumet, G. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 15292.
- [36] Xia, J. B.; You, S. L. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1187.
- [37] Lapointe, D.; Markiewicz, T.; Whipp, C. J.; Toderian, A.; Fagnou, K. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 749.
- [38] Zhang, W.; Liu, F.; Zhao, B. *Appl. Organomet. Chem.* **2015**, *29*, 524.
- [39] Wang, C.; Jia, H.; Li, Z.; Zhang, H.; Zhao, B. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 21814.
- [40] Xia, J. B.; Wang, X. Q.; You, S. L. *J. Org. Chem.* **2008**, *74*, 456.

- [41] Zhan, H.; Zhao, L.; Li, N.; Chen, L.; Liu, J.; Liao, J.; Cao, H. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 32013.
- [42] Cao, H.; Lei, S.; Liao, J.; Huang, J.; Qiu, H.; Chen, Q.; Qiu, S.; Chen, Y. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 50137.
- [43] Yang, Y.; Cheng, K.; Zhang, Y. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5606.
- [44] Hu, H.; Liu, Y.; Zhong, H.; Zhu, Y.; Wang, C.; Ji, M. *Chem.-Asian J.* **2012**, *7*, 884.
- [45] Qi, Z.-S.; Yu, S.-J.; Li, X.-W. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 3471.
- [46] Li, P.-Y.; Zhang, X.-Y.; Fan, X.-S. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 7508.
- [47] Ghosh, M.; Naskar, A.; Mishra, S.; Hajra, A. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4101.
- [48] Li, Y.; Wang, F.; Yu, S.; Li, X. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 880.
- [49] Seregin, I. V.; Ryabova, V.; Gevorgyan, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7742.
- [50] Kaswan, P.; Porter, A.; Pericherla, K.; Simone, M.; Peters, S.; Kumar, A.; DeBoef, B. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5208.
- [51] Kaswan, P.; Nandwana, N. K.; DeBoef, B.; Kumar, A. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 2108.
- [52] Wang, S.-C.; Huang, X.-H.; Ge, Z.-M.; Wang, X.; Li, R.-T. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 63532.
- [53] Su, H.-M.; Wang, L.-Y.; Rao, H.-H.; Xu, H. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2226.
- [54] Monir, K.; Bagdi, A. K.; Ghosh, M.; Hajra, A. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 1332.
- [55] Wu, Y.; Zhang, H.-R.; Jin, R.-X.; Lan, Q.; Wang, X.-S. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3528.
- [56] Lei, S.; Chen, G.; Mai, Y.; Chen, L.; Cai, H.; Tan, J.; Cao, H. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 67.
- [57] Wang, C.; Lei, S.; Cao, H.; Qiu, S.; Liu, J.; Deng, H.; Yan, C. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 12725.
- [58] Chennapuram, M.; Emmadi, N. R.; Bingi, C.; Atmakur, K. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 19418.
- [59] Shakoor, S. A.; Agarwal, D. S.; Kumar, A.; Sakhuja, R. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 645.
- [60] Samanta, S.; Mondal, S.; Santra, S.; Kibriya, G.; Hajra, A. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 10088.
- [61] Gao, Y.-Y.; Lu, W.-Y.; Liu, P.; Sun, P.-P. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 2482.
- [62] Lei, S.; Mai, Y.-Y.; Yan, C.-J.; Mao, J.-W.; Cao, H. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3582.
- [63] Wang, Z.; Li, B.; Zhang, X.; Fan, X. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6357.
- [64] Ravi, C.; Mohan, D. C.; Adimurthy, S. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2978.
- [65] Hiebel, M. A.; Berteina-Raboin, S. *Green Chem.* **2015**, *17*, 937.
- [66] Ji, X. M.; Zhou, S. J.; Chen, F.; Zhang, X. G.; Tang, R. Y. *Synthesis* **2015**, *47*, 659.
- [67] Bagdi, A. K.; Mitra, S.; Ghosh, M.; Hajra, A. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 3314.
- [68] Wu, Q.; Zhao, D.; Qin, X.; Lan, J.; You, J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9188.
- [69] Ravi, C.; Mohan, D. C.; Adimurthy, S. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 2282.
- [70] Wu, W.; Ding, Y.; Xie, P.; Tang, Q.; Pittman, J. C.; Zhou, A. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 2151.
- [71] Wang, Q.; Qi, Z.; Xie, F.; Li, X. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 355.
- [72] Chachignon, H.; Maeno, M.; Kondo, H.; Shibata, N.; Cahard, D. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2467.
- [73] Mitra, S.; Ghosh, M.; Mishra, S.; Hajra, A. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 8275.
- [74] Yang, D.; Yan, K.; Wei, W.; Li, G.; Lu, S.; Zhao, C.; Tian, L.; Wang, H. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 11073.
- [75] Zhang, H.; Wei, Q.; Wei, S.; Qu, J.; Wang, B. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 3373.
- [76] Rafique, J.; Saba, S.; Rosário, A. R.; Braga, A. L. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 11854.
- [77] Sun, P.-F.; Jiang, M.; Wei, W.; Min, Y.-Y.; Zhang, W.; Li, W.-H.; Yang, D.-S.; Wang, H. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 2906.
- [78] Yang, D.-S.; Yan, K.-L.; Wei, W.; Liu, Y.; Zhang, M.-Q.; Zhao, C.-X.; Tian, L.-J.; Wang, H. *Synthesis* **2016**, *48*, 122.
- [79] Hao, X.-Q.; Liu, W.-B.; Shen, X.-J.; Wang, W.; Liang, Z.-K.; Zhu, X.-J.; Song, M.-P. *J. Saudi Chem. Soc.* **2017**, *21*, 91.
- [80] Mondal, S.; Samanta, S.; Jana, S.; Hajra, A. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 4504.
- [81] Gao, Y.; Chen, S.; Lu, W.; Gu, W.; Liu, P.; Sun, P. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 8102.
- [82] Yadav, M.; Dara, S.; Saikam, V.; Kumar, M.; Aithagani, S. K.; Paul, S.; Vishwakarma, R. A.; Singh, P. P. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 6526.

(Lu, Y.)