聚乙二醇 200 溶剂中镍催化合成喹唑啉酮衍生物

许贻文[†] 张 鹏[†] 刘彩琴 林 晨 林小燕 柯 方*

(福建医科大学药学院 福州 350004)

摘要 以廉价、易得的氯化镍与脯氨酸锂为催化剂, 在聚乙二醇 200 (PEG 200) 溶剂中建立一种操作简单、经济环保的 2-卤代苯甲酸和脒类盐酸盐合成喹唑啉酮衍生物的方法。该方法具有操作简便、无毒和无刺激的特点, 均能以较高的产率得到一系列喹唑啉酮类衍生物, 最高产率达 94%。

关键词 聚乙二醇(PEG 200); 喹唑啉酮; 氯化镍; 2-卤代苯甲酸; 脒盐

Nickel-Catalyzed Synthesis of Quinazolinone Derivatives in Polyethylene Glycol 200

Xu, Yiwen[†] Zhang, Peng[†] Liu, Caiqin Lin, Chen Lin, Xiaoyan Ke, Fang*

(Department of Pharmacy, Fujian Medical University, Fuzhou 350004)

Abstract A simple and economic method for synthesizing quinazolinones from substituted 2-halobenzoic acids and amidines was developed by nickel-catalysis in wet polyethylene glycol 200 (PEG 200) as an eco-friendly medium. The present methodology is operationally simple, non-toxic and non-irritative, and varieties of quinazolinone derivatives were obtained in high yields of up to 94%.

Keywords polyethylene glycol 200 (PEG 200); quinazolinone; nickel chloride; 2-halobenzoic acid; amidine

喹唑啉酮是一类广泛存在于自然界和生物体中重要的含两个氮原子的苯并杂环化合物。近年来研究发现含喹唑啉酮母核的化合物具有多重生物活性, 具有抗癌^[1]、抗菌^[2]、抗病毒^[3]等多种药理作用。部分喹唑啉酮类化合物已经开发成商品化药物, 如抗肿瘤药物吉非替尼^[4]、杀菌剂丙氧喹啉等^[5]。

传统合成喹唑啉酮衍生物的方法大多以邻氨基苯甲酸或邻硝基苯甲酸为起始原料^[6], 但底物难以拓展, 反应条件苛刻, 分离难度大, 产率低和使用大量有毒的有机溶剂等缺点限制了其近一步发展。因此, 寻求一种较为简单、高效合成喹唑啉酮的方法, 对丰富该类化合物的合成方法及今后更为广泛的生物活性研究具有重要意义^[7]。

目前, 2011 年李加荣等^[8a]研究了一种碱性条件下由邻氨基芳香脒与醛一锅合成 4(3*H*)-喹唑啉酮的新方法, 但其方法所用到的溶剂为微毒的甲苯, 并且产率不够理

想。此外以铜盐催化合成喹唑啉酮的反应受到广大学者关注: 同年, 付华等^[8b]发现溴化亚铜催化的邻卤代苯甲酰胺与氨基酸制备喹唑啉酮的串联反应; 2012 年, Yu 课题组^[8c]开发了利用 Fe₃O₄ 纳米颗粒负载的铜催化剂催化邻卤代苯甲酸和脒盐合成喹唑啉酮, 但是 Fe₃O₄ 纳米颗粒负载的铜催化剂合成步骤较繁琐; 2016 年, Tripathi 等^[8d]通过铜催化以邻溴苯甲酰胺与醛、醇或甲基芳烃为原料, 将 TMSN₃ 用作氮源合成喹唑啉酮。2018 年, Bao 小组^[8e]对喹唑啉酮的合成方法进行了扩展和深入研究, 发现铜催化邻卤代酰胺和脒类化合物制备喹唑啉酮衍生物的反应。在这些反应中铜盐被广泛用作 C—N 偶联反应的过渡金属催化剂构建喹唑啉酮。相比铜盐, 镍催化剂广泛应用于 C—O 偶联反应和 C—H 活化反应等^[9], 但是关于镍催化 C—N 偶联反应的报道较少。2015 年, Garcia 课题组^[10]采用镍催化剂催化脒类化合物合成脒盐及苯并噁唑。受此启发, 我们将镍盐应用在 C—N 偶

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

Received August 20, 2018; revised September 10, 2018; published online September 10, 2018.

Project supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province (Nos. 2016J01686, 2016J01372, 2016Y9051, 2017J01820) and the Research Fund of Fujian Medical University (No. 2015MP008).

福建省自然科学基金(Nos. 2016J01686, 2016J01372, 2016Y9051, 2017J01820)和福建医科大学基金(No. 2015MP008)资助项目。

[†] 共同第一作者 (The authors contributed equally to this work).

联反应中合成喹啉酮; 其次聚乙二醇(PEG)是一种目前应用广泛的绿色溶剂, 聚乙二醇在不同温度下拥有粘性的优良物理特点, 能够很好地充当化合物载体, 利于反应的进行, 并且廉价易得、无毒、热稳定、无挥发、易生物降解^[11]. 作为一种环境友好型溶剂, 已广泛应用于 Baylis-Hillman 反应^[12]、交叉偶联反应^[13]等. 基于本课题组前期对环境友好型催化体系的研究^[14], 本文报道一种在无毒、无刺激的聚乙二醇 200 反应溶剂中, 以绿色、低毒、廉价易得的氯化镍催化 2-卤代苯甲酸和脒类盐酸盐反应, 高效合成一系列喹啉酮衍生物.

1 结果与讨论

1.1 反应条件的优化

以 2-碘苯甲酸和苄脒盐酸盐做模板反应, 探索镍盐、配体、碱、温度和时间对反应的影响(Scheme 1). 条件优化结果见表 1. 首先, 对四种不同金属镍盐进行筛选. 从表 1 可知氯化镍的催化效果最好, 溴化镍次之, 醋酸镍和硫酸镍的催化效果均不理想, 同时发现无镍盐时反应不进行(表 1, Entry 5), 因此选取氯化镍作催化剂. 随后对配体进行筛选, 发现氯化镍与脯氨酸锂的配位效果最佳, 该催化体系在缺少配体的情况下反应不发生(表 1, Entry 9). 然后, 考察了各种碱对反应的影响, 在被考察的碱中, 碱性较强的 NaOH 给出了较高的收率, K₂CO₃ 和 K₃PO₄ 作为碱参与反应时收率尚可, 弱碱 Et₃N 则不理想, 在没有碱参与的情况下产率最低(表 1, Entry 13). 最后对反应温度和时间进行了考察, 当体系在 80 °C 反应 12 h 时产率最优. 因此, 最佳反应条件是: 2-碘苯甲酸(1.0 mmol), 脒盐(1.5 mmol), NiCl₂ (0.1 mmol), 脯氨酸锂(0.1 mmol), NaOH (4 mmol), 加入 PEG 200 (3.0 ml)作为溶剂在 80 °C 条件下反应 12 h.

图式 1 模板反应
Scheme 1 Model reaction

1.2 底物拓展

为了探索该催化体系的适用范围, 我们选择了一系列 2-卤代苯甲酸与各种脒盐进行拓展, 结果见表 2. 该催化体系对于各种 2-卤代苯甲酸和脒盐均具有较高的

表 1 聚乙二醇中镍催化邻碘苯甲酸和苄脒盐酸盐反应条件优化^a

Table 1 Nickel-catalyzed coupling of 2-iodobenzoic acid with benzamidine hydrochloride: optimization of the reaction conditions

Entry	Catalyst	Ligand	Base	Temp./°C	Time/h	Yield ^b /%
1	Ni(OAc) ₂	L1	NaOH	80	12	16
2	NiSO ₄	L1	NaOH	80	12	65
3	NiBr ₂	L1	NaOH	80	12	85
4	NiCl ₂	L1	NaOH	80	12	92
5	—	L1	NaOH	80	12	—
6	NiCl ₂	L2	NaOH	80	12	70
7	NiCl ₂	L3	NaOH	80	12	21
8	NiCl ₂	L4	NaOH	80	12	80
9	NiCl ₂	—	NaOH	80	12	—
10	NiCl ₂	L1	K ₂ CO ₃	80	12	77
11	NiCl ₂	L1	K ₃ PO ₄	80	12	72
12	NiCl ₂	L1	Et ₃ N	80	12	45
13	NiCl ₂	L1	—	80	12	18
14	NiCl ₂	L1	NaOH	80	11	88
15	NiCl ₂	L1	NaOH	80	13	92
16	NiCl ₂	L1	NaOH	60	12	62
17	NiCl ₂	L1	NaOH	100	12	91
18	NiCl ₂	L1	NaOH	80	12	67 ^c

^a Reaction conditions: 2-iodobenzoic acid (1.0 mmol), benzamidine hydrochloride (1.5 mmol), catalyst (0.1 mmol), ligand (0.1 mmol), base (4 mmol), PEG200 (3.0 mL), 12 h; ^b separation yield; ^c ethanol solvent.

催化活性, 碘代苯甲酸的活性明显高于溴代苯甲酸(表 2, Entries 1~3), 大部分底物均能以较好收率专一地生成相应目标产物. 首先将各种不同取代基的脒盐与 2-卤代苯甲酸进行反应, 发现含供电子取代基脒盐的产率略低于吸电子取代基的脒盐, 如对位是硝基取代苄脒与 2-碘苯甲酸反应产率可达 94%, 而与对甲氧基取代的苄脒反应仅得到 87%产率(表 2, Entries 2, 3). 其次含供电子基团的卤代苯甲酸的活性高于含吸电子基团的卤代苯甲酸, 其原因是由于当卤素离子离去后, 含供电子基团的中间体稳定性更佳(表 2, Entries 8~10). 此外, 该体系对脂肪族脒盐同样适用, 产率略低于芳香族脒盐(表 2, Entries 6, 9). 最后, 该体系对含杂环的脒盐和卤代苯甲酸同样适用, 如采用 6-溴-3-吡啶-2-羧酸和甲脒盐酸盐为原料得到产率为 84%的 6-溴喹啉-4(3H)-酮(表 2, Entry 13).

1.3 反应机理

基于以上研究, 为了探索催化机理, 我们进行 Scheme 2 所示实验. 通过 GC/MS 检测发现, 在该催化体系下, 检测到酰胺中间体 B 的存在. 通过对照实验发现, NaOH 在酰胺中间体 B 的生成有重要作用. 其次, 在酰胺中间体 B 反应生成目标产物 D 的实验过程中, NiCl₂ 和脯氨酸锂催化体系是促使这一中间体生成的必要条件. 参考相关课题组的研究成果后^[7], 对该催化体

表 2 聚乙二醇 200 中镍催化合成喹唑啉酮衍生物^a
 Table 2 Nickel-catalyzed synthesis of quinazolinone derivatives in polyethylene glycol 200^a

$ \begin{array}{c} \text{R}^1\text{-C}_6\text{H}_3\text{(COOH)(X)} + \text{HN(R}^2\text{)=NH}\cdot\text{HCl} \xrightarrow[\text{PEG200, 80 }^\circ\text{C, 12 h}]{\text{NiCl}_2, \text{ L1, NaOH}} \text{R}^1\text{-C}_6\text{H}_3\text{(Quinazolinone)(X)} \\ \text{1} \qquad \qquad \qquad \text{2} \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{3} \end{array} $					
Entry	1	2	Product	3	Yield ^b /%
1				3a	92 (X=I) 84 (X=Br)
2				3b	87 (X=I) 82 (X=Br)
3				3c	94 (X=I) 85 (X=Br)
4				3d	89
5				3e	88
6				3f	82
7				3g	88 (X=I) 83 (X=Br)
8				3h	91 (X=I) 79 (X=Br)
9				3i	85 (X=I) 77 (X=Br)

续表

Entry	1	2	Product	3	Yield ^b /%
10				3j	86 (X=I) 73 (X=Br)
11				3k	77 (X=I) 68 (X=Br)
12				3l	88 (X=I) 76 (X=Br)
13				3m	84

^a Reaction conditions: 2-halogenated benzoic acid (1.0 mmol), amidine hydrochloride (1.5 mmol), nickel chloride (0.1 mmol), proline lithium (0.1 mmol), sodium hydroxide (4 mmol), PEG 200 (3.0 mL), 80 °C, 12 h; ^b Separation yield.

系提出了可能的反应机理(Scheme 3). 首先, 2-碘苯甲酸与脒盐在碱性条件下反应生成酰胺中间体 **B**, 然后与由配体脯氨酸锂和氯化镍形成的 Ni 催化剂 **A** 反应, 生成中间体络合物 **C**, 络合物 **C** 在强碱条件下脱去卤素离子并发生分子内的闭环反应, 最终得到目标产物 **D**.

2 结论

发展了一种以聚乙二醇 200 作溶剂, 采用氯化镍作金属催化剂和脯氨酸锂作配体, 以 2-卤苯甲酸和脒盐为原料合成喹唑啉酮衍生物的方法. 在此催化体系中, 通过采用无毒、无刺激的聚乙二醇 200 作溶剂, 选取低毒、廉价易得的氯化镍作催化剂, 不仅简化操作步骤, 而且通过回收 PEG 200 降低实验成本, 有效地避免了有毒有机溶剂的使用减少环境污染. 此外, 该催化体系适用于不同取代基, 具有良好的普适性. 因此该体系非常适合用于合成含有喹唑啉酮框架的重要化合物.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

质谱仪: Agilent 6310; 核磁共振仪: Bruker AM 400, 以 TMS 为内标, 氘代氯仿和 DMSO-*d*₆ 为溶剂, X-4 型数字熔点仪. 所用的药品和试剂均为市售分析纯或化学纯, 除特别说明外, 未经进一步处理.

3.2 实验方法

在干燥的 25 mL 三口烧瓶内加入 2-碘苯甲酸(1.0

图式 2 反应过程中的中间体
Scheme 2 Reaction of intermediates

mmol)、脒盐(1.5 mmol)、NiCl₂ (0.1 mmol)、脯氨酸锂(0.1 mmol)、NaOH (4 mmol), 最后加入 PEG 200 (3.0 mL)作为溶剂, 加热至 80 °C 反应 12 h. 当反应完成后冷却至室温时, 用乙酸乙酯萃取(20 mL×3), 分离出有机层, 用无水硫酸钠干燥, 减压蒸馏, 粗产品通过柱层析分离纯化[V(乙酸乙酯): V(石油醚)=1:3]得到目标产物. 目标产物通过 ¹H NMR, ¹³C NMR 和质谱进行结构表征.

图式 3 该反应可能的反应机制

Scheme 3 Proposed mechanism for this transformation

3.3 产物 3a~3k 的表征数据

2-苯基喹啉-4(3H)-酮(**3a**): 白色固体, m.p. 235~236 °C (lit.^[8e] 234~236 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 11.34 (br s, 1H), 8.26~8.37 (m, 3H), 7.82~8.26 (m, 2H), 7.28~7.86 (m, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 163.5, 151.6, 149.5, 134.9, 132.9, 131.7, 129.1, 128.0, 127.3, 126.9, 126.4, 121.0; MS (EI) *m/z*: 222 [M⁺].

2-(4-甲氧基苯基)喹啉-4(3H)-酮(**3b**): 白色固体, m.p. 247~248 °C (lit.^[8b] 245~246 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.42 (br s, 1H), 7.47~8.21 (m, 6H), 7.10 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 162.8, 162.3, 152.3, 149.4, 135.0, 129.9, 127.8, 126.6, 126.3, 125.3, 121.2, 114.5, 55.9; MS (EI) *m/z*: 252 [M⁺].

2-(4-硝基苯基)喹啉-4(3H)-酮(**3c**): 黄色固体, m.p. 314~316 °C (lit.^[8d] 313~314 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.02~8.57 (m, 4H), 7.65 (br s, 1H), 7.59 (d, *J*=3.16 Hz, 2H), 6.73 (d, *J*=3.16 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 161.6, 150.2, 141.1, 139.7, 134.0, 127.7, 117.9, 116.8, 110.8, 103.8, 67.5, 33.5; MS (EI) *m/z*: 267 [M⁺].

6-甲氧基-2-苯基喹啉-4(3H)-酮(**3d**): 白色固体, m.p. 250~252 °C (lit.^[8b] 249~251 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.51 (br s, 1H), 7.39~7.72 (m, 8H), 3.81 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 158.2, 131.5, 130.1, 129.1, 128.0, 124.6, 122.0, 119.2, 114.4, 106.4, 56.1, 55.7, 19.1; MS (EI) *m/z*: 252 [M⁺].

6-甲氧基-2-(4-甲氧基苯基)喹啉-4(3H)-酮(**3e**): 白色固体, m.p. 264~265 °C (lit.^[8d] 264~266 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 13.37 (br s, 1H), 7.43~7.84 (m, 3H), 7.42 (d, *J*=8 Hz, 2H), 6.85~7.27 (m, 2H), 3.79 (s, 3H), 3.78 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆)

δ: 167.6, 159.6, 158.8, 141.7, 135.0, 130.2, 122.0, 119.2, 118.9, 116.1, 114.4, 110.5, 76.3, 56.1; MS (EI) *m/z*: 282 [M⁺].

6-溴-2-苯基喹啉-4(3H)-酮(**3f**): 白色固体, m.p. 290~296 °C (lit.^[15] 294~295 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.73 (br s, 1H), 7.73~8.24 (m, 3H), 7.56~7.73 (m, 5H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 165.8, 137.9, 135.7, 133.9, 133.5, 133.1, 132.1, 131.3, 129.1, 128.5, 128.3, 120.3; MS (EI) *m/z*: 300 [M⁺].

喹啉-4(3H)-酮(**3g**): 白色固体, m.p. 216~217 °C (lit.^[8d] 215 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 6.71~8.16 (m, 4H), 6.71 (d, *J*=6 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 173.5, 151.1, 135.1, 132.2, 130.2, 128.5, 116.5, 109.6; MS (EI) *m/z*: 161 [M⁺].

6-甲氧基喹啉-4(3H)-酮(**3h**): 白色固体, m.p. 244~246 °C (lit.^[16] 243~244 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.19 (br s, 1H), 7.99 (s, 1H), 7.41~7.74 (m, 3H), 3.87 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 161.0, 158.2, 151.1, 143.6, 129.4, 124.2, 123.9, 106.3, 56.1; MS (EI) *m/z*: 176 [M⁺].

6-溴喹啉-4(3H)-酮(**3i**): 白色固体, m.p. 262~263 °C (lit.^[17] 261~265 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.04 (br s, 1H), 6.74~8.04 (m, 3H), 6.72 (s, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 168.8, 151.0, 136.5, 133.3, 129.9, 119.1, 116.1, 105.0; MS (EI) *m/z*: 224 [M⁺].

6-硝基喹啉-4(3H)-酮(**3j**): 黄色固体, m.p. 284~286 °C (lit.^[18] 285~286 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.59 (s, 1H), 8.05~8.07 (m, 2H), 7.86 (br s, 1H), 6.85~6.87 (m, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 168.5, 156.6, 149.1, 135.5, 129.2, 129.1, 116.9, 109.0; MS (EI) *m/z*: 191 [M⁺].

2-(2-吡啶基)喹啉-4(3H)-酮(**3k**): 白色固体, m.p. 169~171 °C (lit.^[19] 168~170 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 10.96 (br s, 1H), 7.93~8.67 (m, 3H), 7.46~7.91 (m, 5H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 161.4, 149.1, 148.9, 148.7, 148.4, 137.5, 134.5, 128.0, 127.3, 126.7, 126.2, 122.5, 122.0; MS (EI) *m/z*: 223 [M⁺].

2-(4-甲基苯基)喹啉-4(3H)-酮(**3l**): 白色固体, m.p. 259~260 °C (lit.^[8d] 256~257 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.45 (s, 1H), 8.13 (dd, *J*=20.0, 8.0 Hz, 3H), 7.85~7.71 (m, 2H), 7.43 (dd, *J*=72.0, 8.0 Hz, 3H), 2.39 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 162.75, 152.72, 149.20, 141.89, 134.99, 130.34, 129.63, 128.13, 127.78, 126.82, 126.29, 121.34, 21.44; MS (EI) *m/z*: 236 [M⁺].

6-溴蝶呤-4(3H)-酮(**3m**): 白色固体, m.p. 269 ~ 271 °C (lit.^[20] 268 ~ 270 °C); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 13.01 (s, 1H), 9.14 (s, 1H), 8.41 (s, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 159.82, 154.80, 153.21, 150.16, 138.12, 135.14; MS (EI) *m/z*: 227 [M⁺].

辅助材料(Supporting Information) 产物的核磁共振谱图. 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>) 上下载

References

- [1] (a) El-Hashash, E. A. M.; Salem, M. S.; Al-Mabrook, S. A. M. *Res. Chem. Intermediat.* **2018**, *44*, 1.
(b) Dohle, W.; Jourdan, F. L.; Menchon, G. *J. Med. Chem.* **2017**, *61*, 1031.
(c) Safavi, M.; Ashtari, A.; Khalili, F. *Chem. Biol. Drug. Des.* **2018**, *9*, 1373.
- [2] (a) Mabkhot, Y. N.; Alhar, M. S.; Barakat, A. *Molecules* **2014**, *19*, 8725.
(b) Vanparia, S. F.; Patel, T. S.; Dixit, R. B. *Med. Chem. Res.* **2013**, *22*, 5184.
(c) Mohamed, M. S.; Kamel, M. M.; Kassem, E. M. M. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 3311.
(d) Yan, B.; Lü, X.; Du, H.; Bao, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 207 (in Chinese).
(闫柏任, 吕新阳, 杜欢, 鲍小平, 有机化学, **2016**, *36*, 207.)
- [3] (a) Abbas, S. Y.; El-Bayouki, K. A. M.; Basyouni, W. M. *Med. Chem. Res.* **2018**, *27*, 571.
(b) Liu, S.; Wang, W.; Jiang, L.; Wan, S.; Zhang, L.; Yu, T. *Chem. Biol. Drug. Des.* **2015**, *86*, 1221.
- [4] (a) Hong, W. Z.; Wang, Q.; Mao, W. M. *Lancet Oncol.* **2017**, *19*, 139.
(b) Wu, Y. L.; Cheng, Y.; Zhou, X. *Lancet Oncol.* **2017**, *18*, 1454.
(c) Zhou, G.; Zhang, F.; Guo, Y. *Biomed. Pharmacother.* **2017**, *85*, 113.
- [5] Antipenko, L.; Karpenko, A.; Kovalenko, S. *Chem. Pharm. Bull.* **2009**, *57*, 580.
- [6] (a) Kamal, A.; Reddy, K. S.; Prasad, B. R.; Babu, A. H.; Ramana, A. V. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6517.
(b) Roy, A. D.; Subramanian, A.; Roy, R. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 382.
(c) Yoo, L.; Fetting, J. C.; Kurth, M. J. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6941.
- [7] (a) Tiwari, A. R.; Bhanage, B. M. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 57235.
(b) Huang, C.; Fu, Y.; Fu, H.; Jiang, Y.; Zhao, Y. *Chem. Commun.* **2008**, 6333.
- [8] (a) Liu, C.; Yu, Q.; Tang, J.; Li, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 532 (in Chinese).
(刘长娥, 于琪瑶, 唐健红, 李加荣, 有机化学, **2012**, *32*, 532.)
(b) Xu, W.; Fu, H. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3846.
(c) Yu, L.; Wang, M.; Li, P.; Wang, L. *Appl. Organomet. Chem.* **2012**, *26*, 576.
(d) Upadhyaya, K.; Thakur, R. K.; Shukla, S. K.; Tripathi, R. P. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 5046.
(e) Yu, X.; Gao, L.; Jia, L.; Yamamoto, Y.; Bao, M. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 10352.
- [9] (a) Jana, R.; Pathak, T. P.; Sigman, M. S. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1417.
(b) Aihara, Y.; Chatani, N.; *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5308.
- [10] Garduño, J. A.; García, J. J. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3470.
- [11] (a) Mukhopadhyay, C.; Tapaswi, P. K. *Tetrahedron. Lett.* **2008**, *49*, 6237.
(b) Wang, X. C.; Yang, J. G.; Quan, Z. J. *Synlett* **2010**, 1657.
(c) Alonso, F.; Beletskaya, I.; Yus, M. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3047.
- [12] Chandrasekhar, S.; Narsihmulu, C.; Saritha, B.; Sulthana, S. S. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 5865.
- [13] Li, J. H.; Hu, X. C.; Liang, Y.; Xie, Y. X. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 31.
- [14] (a) Ke, F.; Wu, W.; Lin, C.; Li, P. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 2559 (in Chinese).
(柯方, 吴雯, 林晨, 李鹏, 有机化学, **2013**, *33*, 2559.)
(b) Ke, F.; Chen, X.; Li, Z.; Xiang, H.; Zhou, X. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 22837.
- [15] Feng, Y. D.; Tian, N.; Li, Y. D.; Jia, C. Q.; Li, X. N.; Wang, L. H.; Cui, X. L. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1658.
- [16] Li, F.; Lu, L.; Liu, P. C. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2580.
- [17] Alexandre, F.-R.; Berecibar, A.; Besson, T. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3911.
- [18] Xu, G.; Wang, L.; Li, M. M.; Tao, M. L.; Zhang, W. Q. *Green Chem.* **2017**, *19*, 5818.
- [19] Mekala, R.; Akula, R.; Kamaraju, R.; Bannoth, C.; Regati, S.; Sarva, J. *Synlett* **2014**, 821.
- [20] Duan, C.; Jia, J.; Zhu, R.; Wang, J. *J. Heterocycl. Chem.* **2012**, *49*, 865.

(Zhao, X.)