氧杂环丙烷环加成反应研究进展

冯涛 杜佳 闫文静 李兴*
高文超 常宏宏 魏文珑*

(太原理工大学化学化工学院 生物与制药工程系 太原 030024)

摘要 氧杂环丙烷是一类环内含有氧原子的三元环状化合物, 由于其本身的特殊结构和独特性质, 它们可与含有各种不饱和键的化合物发生多种环加成反应, 以此来制备种类更加丰富的含氧杂环化合物, 综述了近年来氧杂环丙烷与含有各种不饱和键的化合物发生的环加成反应的研究进展, 主要包括[3+2]、[3+3]和[4+3]等环加成反应, 并对其发展方向进行了展望。

关键词 氧杂环丙烷; 环加成; 不饱和键; 研究进展

Research Progress in the Cycloaddition Reactions of Oxiranes

Feng, Tao Du, Jia Yan, Wenjing Li, Xing* Gao, Wenchao
Chang, Honghong Wei, Wenlong*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract Oxiranes are a class of oxygen-containing three-membered cyclic compounds. Due to their distinctive structure and unique properties, they can undergo a variety of cycloaddition reactions with compounds bearing diverse unsaturated bonds. The recent advances in the cycloaddition of oxiranes with this kind of compounds over the past decade, including [3+2], [3+3] and [4+3] are summarized. Moreover, the prospects of future development are also discussed.

Keywords oxirane; cycloaddition; unsaturated bond; research progress

含氧杂环化合物是分子的环状结构中含有一个或多个氧原子的有机化合物, 它们是自然界中一类种类较多且存在广泛的化合物, 也是许多具有生物活性天然和非天然化合物骨架中非常重要的结构单元^[1~4]; 由于它们在生物活性方面表现出了独特的优势, 所以在医药、农药、功能材料和化工产品中, 都有该类化合物及其衍生物的存在。

氧杂环丙烷(俗称环氧乙烷)就是一类环内含有氧原子的三元杂环化合物, 它不仅存在于一些有机分子和天然分子中, 而且也是制备一些药物分子和天然产物的重要中间体^[5~8]。更为重要的是, 通过它及其衍生物与各种含有不同不饱和键的化合物发生的环加成反应就可以制备出种类更加丰富的含氧杂环化合物, 许多科研工作者在此方面已经做出了一定的贡献。本文将针对近10年来氧杂环丙烷与含有 C=C, C≡C, C=N, C≡N 和

C=O 等不饱和键的化合物发生的环加成反应进行了综述, 重点讨论了[3+2], [3+3], [4+3], [3+2+1]和[1+3]等环加成反应和研究进展。

1 氧杂环丙烷参与的[3+2]环加成反应

氧杂环丙烷参与的[3+2]环加成一直受到了广泛的关注和重视, 且许多化学工作者对该类反应仍在不懈地探索开发中。他们利用氧杂环丙烷通过环内 C—C 键或 C—O 键的断裂分别与烯烃、炔烃、亚胺、腈类化合物、醛类化合物、异氰酸酯及 CO₂ 等含有不饱和键的化合物发生环加成来制备呋喃、噁唑烷、噁唑啉、噁唑烷酮和环状碳酸酯等衍生物。

1.1 氧杂环丙烷与含 C=C 或 C≡C 类化合物的反应

呋喃衍生物, 包括四氢呋喃和 2,5-二氢呋喃衍生物,

* Corresponding authors. E-mail: lixing@tyut.edu.cn; weiwolong@tyut.edu.cn

Received November 29, 2018; revised January 3, 2019; published online January 18, 2019.

Project supported by the Natural Science Foundation of Shanxi Province (No. 201601D011028).

山西省自然科学基金(No. 201601D011028)资助项目。

是一类常见的含氧杂环化合物,它们广泛地存在于天然产物和药物中.自1998年,Yamamoto等^[9]首次报道了环氧乙烷衍生物与烯烃环加成合成四氢呋喃衍生物的反应之后,许多课题组均对其与烯烃或炔烃的环加成进行了研究,而且该类反应正朝着不对称催化的方向发展.它们遵循的反应规律一般都是烯烃或炔烃在催化剂的作用下,一个碳原子先对氧杂的一个碳原子进行亲核开环反应,通常是苄基位碳原子优先被进攻的原则,在这个过程中,由于底物取代基的不同会发生C—C键断裂或者C—O键断裂,最后再关环而得到反应产物.

1.1.1 氧杂环丙烷与含C=C类化合物的反应

2005年,Hilt课题组^[10]在FeCl₂催化作用下,用苯基环氧乙烷与单边双取代烯烃发生的[3+2]环加成合成了四氢呋喃衍生物(Eq. 1).该催化体系使用锌粉作还原剂,三乙胺作碱,三苯基膦(PPh₃)和氮杂环卡宾(NHC)作双组分配体,乙腈作溶剂于60℃条件下进行.对底物广普性研究发现,所考察的底物仅得到了60%以下的收率;但是,该反应具有良好的化学和区域选择性,反应产物主要是由烯烃的端位碳原子对环氧乙烷的苄基位进行亲核开环然后再关环而得到的.值得注意的是,在缺少FeCl₂或者Zn粉的条件下,反应几乎得不到产物,当体系中缺少三乙胺时,产物收率大大降低,而且二分子苯基环氧乙烷的缩合产物成为了主产物.

2011年,Matsubara课题组^[11]报道了在配体L1的协助下,Ni(cod)₂催化作用下乙烯基环氧乙烷与 α,β -不饱和酮发生[3+2]环加成来制备四氢呋喃衍生物的反应(Eq. 2).该反应使用10 mol%的Ni(cod)₂作催化剂,20 mol%的L1作配体,以甲苯为溶剂,在30℃下进行.对底物广普性研究表明:当R³和R⁴均为甲基时,反应没有得到环加成产物;当R²为苯基、4-甲氧基苯基、4-三氟甲基苯基和1-萘基时,反应取得51%~81%的收率;当R²为正丙基时,反应取得了71%的收率.机理研究认为:首先,路易斯酸Ni(cod)₂和配体L1络合形成的镍催化剂6的中心金属镍与不饱和酮1进行环化形成五元环中间体2,接着,该中间体与乙烯基环氧乙烷3发生亲核加成得到六元环中间体4,这个过程中主要是酯基的羰基 α 碳对环氧乙烷中乙烯基所连的碳进行亲核开环发生C—O键断开再络合而得到的,最后中间体4经过还原消除得到目标产物5,同时镍催化剂6再生(Scheme 1).

图式1 可能的机理

Scheme 1 Proposed mechanism

2012年,Zhang课题组^[12]报道了Ni(ClO₄)₂·6H₂O催化下芳基环氧乙烷衍生的二酮或二酯通过环内C—C键断裂与吲哚类化合物发生[3+2]环加成合成1*H*-呋喃并[3,4-*b*]吲哚衍生物的反应(Eq. 3).该反应在室温下以二氯甲烷(DCM)作溶剂,4 Å MS作添加剂.底物普适性探究表明:该反应具有较高的化学选择性和区域选择性,反应产物是由吲哚的C(3)原子对氧杂的苄基碳进行亲核开环接着发生C—C键断开再关环而形成的.当R¹为缺电子基取代的苯基时,反应收率优于其为供电子基取代的苯基;对吲哚底物考察表明,当R³为烷基,R⁴为烷基或者氢时,反应取得66%~81%的收率.值得注意的是,当R³=Me,R⁴=Boc时,由于叔丁氧羰基(Boc)的吸电子效应,该反应没有得到相应的产物.

Hou 课题组^[12~15]使用 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ 作催化剂, 在不同配体的作用下, 分别于 2012、2017 和 2018 年完成了三例乙烯基型环氧乙烷与不同吸电子官能团取代的烯烃的[3+2]环加成反应. 2012 年, 他们^[13]使用二茂铁衍生的噁唑啉 **L2** 作配体, 四氢呋喃(THF)作溶剂于室温条件下完成了 1-乙烯基-1-甲基环氧乙烷与硝基烯发生的[3+2]环加成反应(Eq. 4). 对硝基烯进行拓展表明: 所考察的底物取得了 47%~99% 的收率, 当 R 为对位取代的苯基时, 电子效应对反应的非对映选择性和对映选择性没有影响, 且当 R 为供电子取代基时, 反应收率比较低; 当 R 为 3-MeOC₆H₄ 时, 反应具有较高的收率和选择性, 而当 R 的苯环上带有邻位吸电子基时, 反应得到较低的非对映和对映选择性, 说明 R 官能团的立体位阻对产物选择性影响不大; 当 R 为呋喃基时, 反应取得了 77% 的收率和较高的选择性. 此外, 当 R 为 *n*-Pr 时, 反应也可得到 75% 的收率, 但选择性比较低.

R = Ph, 4-MeOC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-FC₆H₄, 3-MeOC₆H₄,
2-MeOC₆H₄, 2-BrC₆H₄, 2-F₃CC₆H₄, 2-furyl, *n*-Pr

2017 年, 他们^[14]使用 5 mol% 的 **L3** 作配体, 二氧六环作溶剂于 15 °C 条件下完成了乙烯基型环氧乙烷与 α,β -不饱和酮的不对称[3+2]环加成反应(Eq. 5). 当 R¹ 和 R² 均为氢时, 对不饱和酮普适性探究表明: 底物大都取得了 $\geq 70\%$ 的收率, 当 R³ 为异丙基时, 产物收率仅为 44%. 值得注意的是, 芳基 Ar 苯环上取代基的电子效应对产物收率产生了一定的影响, 对位引入供电子基时,

R¹ = H, Me; R² = H, Me, Et, Bn
R³ = H, Me, Et, *i*-Pr, *n*-Pr, *i*-Bu, TBSO(CH₂)₂, BnOCH₂
Ar = Ph, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-F₃CC₆H₄,
3-BrC₆H₄, 3-MeOC₆H₄, 2-MeC₆H₄, 2-naphthyl,
2-furyl, pyrrolyl

降低了反应的收率和活性. 当 Ar 为苯基, R³ 为甲基时, 乙烯基型环氧乙烷底物取得了 69%~85% 的收率. 重要的是, 该反应所考察的大多数底物均取得了 $>90:10$ 的非对映选择性和 $>95\%$ 的对映选择性.

2018 年, 他们^[15]仍使用 6 mol% 的 **L3** 作配体, THF 作溶剂于 -25 °C 条件下完成了乙烯基型环氧乙烷与 α,β -二取代硝基烯发生的[3+2]环加成反应(Eq. 6). 对 α,β -二取代硝基烯普适性探究表明: 所考察的底物收率在 45%~96% 之间, 非对映选择性在 20:1~1:1 之间且对映选择性均 $\geq 86\%$. 相较于之前的 2 篇报道, 该反应使用了三取代的烯烃且 R² 取代基位阻较大, 但是反应收率和对映选择性没有受到影响.

Feng 课题组^[16,17]利用他们自主开发的双氮氧化合物作配体, 在 Ni 催化剂的催化作用下, 完成了两例三取代的环氧乙烷与含 C=C 键类的化合物发生的[3+2]环加成. 2015 年, 他们^[16]使用 10 mol% 的 **L4**-Ni(ClO₄)₂·6H₂O(物质的量之比为 1.05:1)和 15 mol% 的 LiNTf₂ 作催化剂, 1,1,2,2-四氯乙烷(TCE)作溶剂, 4 Å MS 作添加剂, 实现了芳基环氧乙烷衍生的二酯通过环内 C—C 键断裂与吡啶类化合物经过[3+2]环加成合成呋喃衍生物的反应(Eq. 7). 对底物考察发现不同取代基的吡啶均取得了 78%~98% 的收率、56%~91% 的对映选择性和 51:49~>95:5 的非对映选择性. 其中当 Br 在吡啶的 C(4)或 C(5)位置上时, 反应的非对映选择性相对较低.

2016 年, 他们^[17]使用 10 mol% 的 **L5**-Ni(BF₄)₂·6H₂O(物质的量之比为 1.1:1)和 LiNTf₂ 作催化剂, 1,2-二氯乙烷(DCE)作溶剂, 4 Å MS 作添加剂, 在 35 °C 条件下完成了环氧乙烷通过环内 C—C 键断裂与杂原子取代的烯烃发生催化不对称[3+2]环加成合成手性四氢呋喃衍生物的反应(Eq. 8). 对环氧乙烷进行拓展表明: 当 R¹ 为供电子基取代的苯基时, 反应取得了 93%~99% 的收率、 $>88\%$ 的对映选择性和 $>89/11$ 的非对映选择性; 对于大多数吸电子基取代的苯基, 结果也是如此; 但是, 当

R¹ 为 2-F 或 3-F 取代的苯基时, 即使加入 2 equiv. 的正丁基乙烯基醚或延长反应时间, 反应也仅能得到 66%~71% 的收率. 对烷基杂原子取代的烯烃扩展表明: 反应可取得 88%~99% 的收率、86%~99% 的对映选择性和 73/27~91/9 的非对映选择性.

2016 年, Hilinski 课题组^[18]考察了 Sc(OTf)₃ 催化作用下环氧乙烷衍生物通过 C—O 键断裂与烯烃发生的 [3+2] 环加成反应 (Eq. 9). 对环氧乙烷广普性研究表明: 产物主要是由烯烃的端位碳原子对环氧烷烃的苄基位进行亲核开环然后再关环而得到的, R¹ 空间位阻对收率有较大的影响, 苯环邻位有取代基的芳基环氧乙烷收率

低于苯环对位有取代基的环氧乙烷; 对烯烃广普性研究表明: 当 R³ 为甲基、R² 为 4-环己基取代的苯基时, 反应收率可达 71%; 但是, 当 R² 为其它官能团取代的苯基时, 反应收率均低于 50%. 该反应的优点是反应时间较短、条件温和、催化剂用量低且不需要额外的试剂或添加剂, 但是该反应收率较低且非对映选择性也不高.

1.1.2 氧杂环丙烷与含 C≡C 类化合物的反应

2009 年, Pale 课题组^[19]报道了在 Ag(I) 催化剂催化作用下炔基环氧乙烷通过分子内发生的 [3+2] 环加成合成呋喃衍生物的反应 (Eq. 10). 通过条件筛选确定以 AgOTf/*p*-TsOH (5 mol%) 作催化剂, CH₂Cl₂ 与 MeOH (V: V=9:1) 作混合溶剂, 室温条件下反应 24 h 为最优条件. 对底物的考察表明大多数底物都取得了 52%~92% 的收率, 值得注意的是, 当 R¹R² 为环戊基, R³ 为正己基时, 没有检测到相应的产物; 当 R¹R² 为环己基, R³ 为苯基时, 反应收率仅为 11%; 当 R³ 为 H 时, 也没有得到相应的产物. 这是截止 2009 年报道的第一例关于 Ag(I) 盐催化的合成多取代呋喃的 cascade 反应.

2011 年, Zhang 课题组^[20]在温和的条件下, 以 Sc(OTf)₃ 作催化剂, 实现了环氧乙烷通过环内 C—C 键选择性断裂与富电子炔烃发生 [3+2] 环加成合成 2,5-二氢呋喃衍生物的反应 (Eq. 11). 通过条件筛选发现以 5 mol% 的 Sc(OTf)₃ 作催化剂, 1,2-二氯乙烷 (DCE) 作溶剂, 4 Å MS 作添加剂, 室温条件下反应取得最优收率. 对炔烃进行扩展表明反应大都取得了 82%~98% 的收率, 值得注意的是, 当 R³ 和 R⁴ 为 4-MeOC₆H₄ 时, 反应取得中等的收率; 对环氧乙烷衍生物普适性的考察发现多数底物都取得了 >85% 的收率; 但当把两个羰基变为酯基时, 产物收率将降至 60% 以下.

R = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 3-BrC₆H₄, 2-BrC₆H₄,
4-FC₆H₄, 1-naphthyl, 4-MeOC₆H₄
R¹ = Me, Ph, OMe; R² = Me, Ph, OMe, OEt
R³ = 4-MeOC₆H₄, 2-thienyl, 4-MeC₆H₄
R⁴ = H, *n*-Bu, cyclopropyl, 4-MeOC₆H₄, (CH₂)₃Cl, Br

2012 年, Mongin 课题组^[21]报道了利用 2,2-二氰基-3-芳基环氧乙烷与炔烃化合物发生的[3+2]环加成合成 2,5-二氢呋喃衍生物的反应(Eq. 12). 该反应是在甲苯回流条件下进行的. 在苯乙炔和丙炔酸甲酯分别参与的反应中, 考察了氯化铟对反应结果的影响, 当使用苯乙炔作原料时, 氯化铟不仅可缩短反应时间, 而且能提高反应的区域选择性; 当使用丙炔酸甲酯作原料时, 氯化铟仅能缩短反应时间, 除了 R¹ 为甲氧基时, 反应的区域选择性提高外, 其它均降低. 为了解释这些反应过程中的反应活性和区域选择性, 作者利用密度泛函(DFT)方法从理论上研究了 2,2-二氰基-3-苯基环氧乙烷衍生的羰基叶立德中间体分别与丙炔酸甲酯或丁-2-炔酸甲酯之间的热化学反应.

R¹ = H, Cl, OMe; R² = CO₂Me; R³ = H, Me, Ph

2014 年, Feng 课题组^[22]报道了在 *N,N'*-二氧化物-Ni(II)络合物催化作用下, 环氧乙烷通过 C—C 键断裂与炔烃发生[3+2]环加成合成手性呋喃衍生物的反应(Eq. 13). 该反应以 L6 作配体, NiClO₄·6H₂O 与 LiNTf₂ 作共催化剂, 1,1,2,2-四氯乙烷作溶剂, 4 Å MS 作添加剂, 于 30 °C 条件下进行, 所考察的底物取得了 89%~95% 的对映选择性. 对环氧乙烷普适性的研究表明, R¹ 苯环上取代基的电子效应对反应收率的影响较大, 供电子基比吸电子基能得到更高的收率, 稠环和芳香杂环取代的环氧乙烷取得了 81%~95% 的收率, 所考察的炔烃底物均取得了 85%~96% 的收率. 此外, 在此催化体系作用下, 烯炔与环氧乙烷也可以通过不对称[3+2]环加成制得具有光学活性的四氢呋喃衍生物.

yield 57% ~ 99%
ee 89% ~ 95%

L6: Ar = 2,4,6-(*i*-Pr)₃C₆H₂

R¹ = Ph, 2-FC₆H₄, 3-MeOC₆H₄, 3-PhOC₆H₄, 3-MeC₆H₄, 3-FC₆H₄,
3-BrC₆H₄, 3-ClC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 4-FC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄,
1-naphthyl, 2-naphthyl, 3-furyl, 3-thienyl, styryl;
R² = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-BrC₆H₄
R³ = 4-MeOC₆H₄, 4-EtOC₆H₄, 2-thienyl, 3-thienyl

1.2 氧杂环丙烷与亚胺类或腈类化合物的反应

噁唑类衍生物具有良好的抗菌、消炎和杀灭植物病毒等功效, 在医药和农药等领域应用较广, 是新药研发的重要领域之一, 其合成方法的研究深受研究者的关注. 经过努力, 人们已经研究出了多种合成方法, 其中, 包括氧杂环丙烷与含氮不饱和键化合物的环加成反应.

1.2.1 氧杂环丙烷与含 C=N 类化合物的反应

2012 年, Du 课题组^[23]报道了在 Rh 和 Ag 催化剂催化作用下乙烯基环氧乙烷与亚胺发生[3+2]环加成合成噁唑烷衍生物的反应(Scheme 2). 该反应使用 [Rh-(C₂H₄)₂Cl]₂ 和 AgOTf 作共同催化剂, L7 作配体, 乙酸乙酯作溶剂. 对底物普适性探究发现: 无论吡啶亚胺取代基 R 是供电子基还是吸电子基, 反应均得到了相应的产物, 其收率在 61%~91% 之间, 非对映选择性在 10:1~20:1 之间, 对映选择性在 78%~96% 之间. 对于醛或酮衍生的亚胺, 反应收率在 65%~90% 之间, 对映选

R¹ = H, PMP; R = 6-F, 6-Cl, 6-Br, 6-MeO, 7-Cl, 7-MeO, 8-Cl, 8-Br
R² = Ph, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 3-ClC₆H₄, 3-BrC₆H₄, 2-ClC₆H₄,
1-naphthyl, 1-furyl, 4-MeOC₆H₄, cyclohexyl
R³ = H, COOEt, CPh

图式 2 铑催化乙烯基环氧乙烷与亚胺的[3+2]环加成反应
Scheme 2 Rhodium-catalyzed [3+2] cycloadditions of vinyl epoxides with imines

择性都大于 85%, 非对映选择性可达 10 : 1.

2013 年, Zhang 课题组^[24]报道了 $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催化作用下环氧乙烷通过 C—C 键断裂与亚胺发生 [3+2] 环加成合成多取代的 2,4-反式噁唑烷衍生物的反应 (Eq. 14). 该反应在室温条件下, 以 DCE 作溶剂, 4 Å MS 作添加剂, **L8** 作配体. 当 R^2 和 R^3 均为苯基时, 对环氧乙烷研究表明, 大多数底物都取得了 80%~95% 的收率和中等到优秀的非对映选择性. 当 Ar 为苯基, R^1 为甲基时, 对亚胺研究表明, 如果 R^2 为 1-萘基时, 反应取得了 95% 的收率, 其它底物得到了 70%~84% 的收率. 机理研究表明添加配体 **L8** 不仅能提高路易斯酸的催化活性, 而且也能提高反应的选择性. 对照实验则表明, 在路易斯酸催化下, 环氧乙烷上的酮或者酯羰基对于提高环氧乙烷 C—C 键断裂的化学选择性是至关重要的.

$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Ph}, \text{OMe}; \text{Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, \text{Ph}, 1\text{-naphthyl}, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 3\text{-BrC}_6\text{H}_4, 2\text{-furyl}, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$
 $\text{R}^2 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 1\text{-naphthyl}, 4\text{-NCC}_6\text{H}_4, \text{Ph}$
 $\text{R}^3 = \text{Ph}, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, \text{Bn}$

2017 年, Guo 课题组^[25]在 Pd 催化剂催化作用下实现了乙烯基环氧乙烷与氨基磺酸酯衍生的环状亚胺的 [3+2] 环加成, 合成了噁唑烷衍生物的反应 (Eq. 15). 该反应以 2.5 mol% 的 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ 作催化剂, 7.5 mol% 的 **L9** 作配体, 5 mol% 的四丁基溴化铵 (TBAB) 作添加剂, DCM 作溶剂于室温条件下进行. 当 R^2 为氢时, 对环状亚胺普适性的探究表明无论 R^1 是富电子基还是缺电子基, 反应取得了 86%~97% 的收率和 >20 : 1 的非对映选择性. 当 R^1 为氢时, 对乙烯基环氧乙烷考察表明: 如果 R^2 为甲基时, 反应取得了 92% 的收率和 5 : 3 的非对映选

$\text{R}^1 = \text{H}, 6\text{-Me}, 7\text{-OMe}, 7\text{-F}, 8\text{-t-Bu}, 7\text{-Cl}, 6\text{-Br}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{cyclohexyl}$

择性; 如果 R^2 为环己基时, 反应取得了 37% 的收率和 >20 : 1 的非对映选择性.

2018 年, Guo 课题组^[26]报道了 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 催化作用下, 氧杂环丙烷通过 C—C 键断裂与苯并唑类衍生物发生的 [3+2] 环加成反应 (Eq. 16). 该反应以 10 mol% 的 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 作催化剂, 4 Å MS 作添加剂, DCE 作溶剂于室温条件下进行. 当 Ar 为苯基, R^2 为乙基, X 为硫时, 对苯并唑类广普性研究表明, 所考察的底物均取得了 82%~95% 的收率. 当 R^1 为氢, X 为硫时, 对氧杂环丙烷广普性研究表明, 所考察的底物取得了 53%~96% 的收率. 并且 Ar 苯环上带有吸电子基的环氧乙烷收率明显低于苯环上带有供电子基的环氧乙烷.

$\text{R}^1 = \text{H}, 2\text{-Br}, 2\text{-Me}, 3\text{-Cl}, 3\text{-Br}, 3\text{-NO}_2, 3\text{-Me}, 3\text{-MeO}, 4\text{-Cl}, 4\text{-NO}_2, 4\text{-MeO}$
 $\text{Ar} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 3\text{-ClC}_6\text{H}_4, 3\text{-BrC}_6\text{H}_4, 2\text{-ClC}_6\text{H}_4, 3,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3, 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 3\text{-MeC}_6\text{H}_4, 3\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 1\text{-naphthyl}, 3,4,5\text{-(MeO)}_3\text{C}_6\text{H}_2, 3,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3, 3\text{-thienyl}$
 $\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bn}; \text{X} = \text{S}, \text{O}, \text{NTs}, \text{NAC}, \text{NBoc}$

2018 年, Vidal 课题组^[27]报道了在 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 的催化作用下利用环氧乙烷与烯酮亚胺的 [3+2] 环加成合成噁唑烷衍生物的反应 (Eq. 17). 该反应以 20 mol% 的 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 作催化剂, 4 Å MS 作添加剂, DCE 作溶剂于室温下进行. 对底物广普性研究表明, 所考察的底物收率在 47%~97% 之间. 但是, 本文未对 Ar^1 和 Ar^2 是邻位取代的苯基的情况进行考察, 对其是强吸电子基取代的苯基的情况也未进行考察.

$\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{CO}_2\text{Me}; \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Ph}$
 $\text{Ar}^1 = 3\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 4\text{-t-BuC}_6\text{H}_4, 3\text{-MeOC}_6\text{H}_4$
 $\text{Ar}^2 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-t-BuC}_6\text{H}_4, 4\text{-PhC}_6\text{H}_4, 1\text{-naphthyl}$

1.2.2 氧杂环丙烷与含 $C\equiv N$ 类化合物的反应

3-噁唑啉是一类相对罕见的化合物, 它的衍生物如 2,4,5-三甲基-3-噁唑啉已被分离并当作食用香精应用到各种食物中. 该类化合物已报道的合成方法较少, 主要包括 1,3-噁唑烷的氧化消除、脂肪醛与 2-芳基-2-叠氮醇的 Boyer 反应等. 2015 年, Zhong 课题组^[28,29]分别在 TfOH 和 $SnCl_4$ 的催化作用下, 报道了芳基环氧乙烷与腈类化合物通过 [3+2] 环加成合成一系列 3-噁唑啉衍生物的反应 (Eq. 18). 在 TfOH 催化体系中, 当 R^2 为苯基时, 对环氧乙烷底物研究表明: 如果 Ar 是供电子基或弱吸电子基取代的苯基时, 不论 R^1 是甲基或乙基, 反应均可取得 $\geq 86\%$ 的收率; 如果 Ar 是强吸电子基取代的苯基或者 R^1 是苄基时, 反应取得 75% 左右的收率. 当 Ar 为苯基, R^1 是甲基时, 对腈类化合物的广普性研究表明, 芳香腈可以观察到同样的反应规律和结果, 而脂肪腈也可取得 70%~80% 的收率. 对于 $SnCl_4$ 催化体系, 所有考察的底物收率均较 TfOH 体系低 10% 左右. 推测的机理为: 首先, H^+ 或路易斯酸 (LA) 与环氧乙烷 **7** 的两个羰基配位形成六元环过渡态 **8**, 然后, 通过环氧乙烷环内 C—C 键断裂生成羰基叶立德中间体 **10**, 接着, 腈类化合物 **9** 的氮原子对中间体的碳原子进攻产生 1,5-偶极子 **11**, 进而关环形成目标产物 **12** (Scheme 3).

图式 3 可能的机理

Scheme 3 Proposed mechanism

1.3 氧杂环丙烷与醛类化合物的反应

1,3-二氧环戊烷衍生物可用作抗感染的心血管免疫

剂. 利用氧杂环丙烷通过 C—C 或 C—O 键断裂形成羰基叶立德, 再与醛类化合物反应生成 1,3-二氧环戊烷衍生物, 这是最直接和最经济合成 1,3-二氧环戊烷衍生物的方法.

2011 年, Zhang 课题组^[30]以 $Yb(OTf)_3$ 作催化剂, 实现了芳基环氧乙烷通过 C—C 键断裂与醛类化合物发生 [3+2] 环加成合成 1,3-二氧环戊烷衍生物的反应 (Eq. 19). 该反应催化剂用量为 5 mol%, 以 4 Å MS 作添加剂, DCM 作溶剂于室温条件下进行. 对醛底物研究表明, 无论是吸电子基还是供电子基取代的芳香醛, 均取得了 80%~97% 的收率, 脂肪醛取得了 90%~96% 的收率. 值得注意的是, 该反应没有检测到其它异构体产物. 对环氧乙烷普适性研究表明, 所考察的底物均取得了大于 82% 的收率. 机理推测认为: 首先, $Yb(OTf)_3$ 与环氧乙烷 **13** 的二个酮羰基进行络合得到六元环中间体 **14**, 接着, 该中间体通过 A 或 B 两种途径促使环氧乙烷环内 C—C 键发生断裂形成中间体 **15** 或 **16**, 然后, 中间体 **16** 直接变成中间体 **18**, 进而形成产物 **19**, 而中间体 **15** 再与醛发生反应即可得到六元环中间体 **18**, 进而形成产物 **19** (Scheme 4).

图式 4 可能的机理

Scheme 4 Proposed mechanism

2012 年, Zhang 课题组^[31]报道了路易斯酸催化作用下芳基环氧乙烷分别通过环内 C—C 键和 C—O 键断裂与醛发生的[3+2]环加成合成 1,3-二氧环戊烷衍生物的反应(Scheme 5)。当该反应以 $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ 作催化剂, DCM 作溶剂时, 环氧乙烷通过 C—O 键断裂形成产物 **20**; 而以 $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作催化剂, 甲苯作溶剂时, 环氧乙烷则通过 C—C 键断裂而形成产物 **21**。在相应条件下, 对环氧乙烷底物考察发现, 对于同样的原料来说, 产物 **21** 比产物 **20** 取得了更高的收率和非对映选择性; 然而, $\text{Ni}(\text{II})$ 催化的反应比 $\text{Sn}(\text{II})$ 催化的反应速度慢很多。对醛进行普适性研究表明: 可以得到同样的反应规律, 产物 **21** 比产物 **20** 取得了更高的收率和非对映选择性, 而且无论是带有供电子基或吸电子基的芳香醛还是脂肪族醛, 均取得了 70%~96% 的收率和 1:1~>99:1 的非对映选择性。

图式 5 路易斯酸催化氧杂环丙烷与醛的[3+2]环加成反应
Scheme 5 LA-Catalyzed [3+2] cycloaddition of oxiranes with aldehydes

2014 年, Feng 课题组^[32]采用 N,N' -二氧化物-Gd(III)络合物作催化剂, 实现了环氧乙烷通过 C—C 键断裂与芳香醛发生[3+2]环加成合成手性 1,3-二氧环戊烷衍生物的反应(Eq. 20)。该反应使用 $\text{Gd}(\text{OTf})_3$ 作催化剂, LiNTf_2 作辅助催化剂, **L10** 作配体, 1,2-二氯苯作溶剂, 4 Å MS 作添加剂于 0 °C 条件下进行。对环氧乙烷底物探究表明无论是吸电子基或供电子基取代的芳基、稠芳基还是杂芳基, 反应均获得了 90%~99% 的收率和 77%~90% 的对映选择性。但是, 如果 R^1 是带有吸电子基的芳基, 则反应需要更高的温度。对醛类化合物的考察表明无论是吸电子基或供电子基取代的芳香醛还是杂芳香醛, 反应均取得了大于 92% 的收率和 80%~91% 的对映选择性。

1.4 氧杂环丙烷与 $\text{N}=\text{C}=\text{X}$ 类化合物的反应

烯基酰胺、氨基甲酸酯、氨基醇和氮杂环丙烷等作

为原料都可以用来制备多种噁唑烷酮衍生物, 但是, 有些反应条件较为苛刻或需要经过多步反应才能得到目标产物。而通过氧杂环丙烷与异(硒)氰酸酯反应合成噁唑烷酮衍生物的方法仅需一步即可, 并且反应条件比较温和。

2008 年, Janssen 课题组^[33]在酶催化作用下完成了环氧乙烷与 NaOCN 发生[3+2]环加成合成手性 5-官能团取代的噁唑烷酮衍生物的反应(Eq. 21)。对底物普适性研究发现, 所有考察的 12 个底物中仅有 5 个底物得到了相应的产物, 收率在 44%~77% 之间, 对映选择性在 69%~98% 之间, 带有其它取代基的环氧乙烷收率非常低, 甚至没有得到相应的产物。这是截止到 2008 年, 第一例生物酶催化的环氧乙烷转化合成噁唑烷酮的反应。

2010 年, Phillips 课题组^[34]报道了 Yb 催化剂催化作用下 2-环氧乙烷磷酸二乙酯与芳基异氰酸酯发生[3+2]环加成合成手性 5-官能团取代的 2-噁唑烷酮衍生物的反应(Eq. 22)。该反应使用 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作催化剂, **L11** 作配体, DCM 作溶剂。对于 4-取代的 Ar 来说, 反应产物得

到的区域选择性均大于 95%, 对映选择性均小于等于 75%, 收率多数在 60% 左右。此外, 通过实验得出, 反应在低温下进行有利于该不对称诱导, 但不利于对位有取代基的芳基异氰酸酯参与反应时的区域选择性。

2012 年, Punniyamurthy 课题组^[35]报道了在 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 催化作用下环氧乙烷与异硒氰酸酯的 [3+2] 环加成反应 (Scheme 6)。该反应以 DCM 作溶剂, 反应过程中温度的作用比较大, 在 -5°C 下生成 2-亚氨基-1,3-氧杂硒烷衍生物, 在 40°C 下生成 1,3-噁唑烷酮衍生物。对异硒氰酸酯广普性研究表明, 带有供电子基的苯环、稠环或者杂芳环的芳基异硒氰酸酯容易发生反应, 并取得较高的收率, 且前者条件下的产物收率明显高于后者条件下的产物收率; 但当 R^1 为 $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ 时, 两个条件下均没有发生环加成反应。对环氧乙烷进行底物扩展表明, 所考察的底物在两种条件下获得的产物均取得了 62%~86% 的收率。

图式 6 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 催化环氧乙烷与异硒氰酸酯的 [3+2] 环加成反应

Scheme 6 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -catalyzed [3+2] cycloaddition of oxiranes with isoselenocyanates

2012 年, Zhang 课题组^[36]报道了在无溶剂条件下, 以 $\text{MgI}_2 \cdot (\text{Et}_2\text{O})_n$ (30 mol%) 作催化剂, 手性环氧乙烷与芳基异氰酸酯发生 [3+2] 环加成制备手性噁唑烷酮衍生物的反应 (Eq. 23)。对底物广普性研究表明: 芳基异氰酸酯对环加成产物的收率没有明显的影响, 所得到的产物收率在 88%~94% 之间。此外, 该方法已被应用于抗菌药物利奈唑胺 **22** 的合成中。

2013 年, North 课题组^[37]利用双核 Al 催化剂催化环氧乙烷与异氰酸酯的 [3+2] 环加成反应来制备噁唑烷酮衍生物 (Eq. 24)。该反应是在 **Cat. 1** 催化作用下, 以甲苯为溶剂于 80°C 条件下进行的。作者以苯基和脂肪族环

氧化物为代表性实例, 分别考察了它们与多种芳香族异氰酸酯的反应, 结果表明, 氧化苯乙烯参与反应得到 3,4-噁唑烷酮 **23** 与 3,5-噁唑烷酮 **24** 的收率比例约为 2:1, 相比之下, 脂肪族环氧乙烷与芳基异氰酸酯反应得到的产物主要以 3,5-噁唑烷酮为主, 但反应收率都不高且带有富电子基的苯基取代的异氰酸酯获得的产物收率高于带有缺电子基的苯基取代的异氰酸酯。假设的机理认为反应过程涉及到 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 键的断开和重新形成, 并且作者对这个假设使用单金属催化剂也进行了验证。

2014 年, North 课题组^[38]在 V 催化剂的催化作用下完成了环氧乙烷与异氰酸酯通过 [3+2] 环加成合成噁唑烷酮衍生物的反应 (Eq. 25)。该反应中 V 催化剂 **Cat. 2** 和助催化剂四丁基溴化铵 (TBAB) 用量均为 2 mol%, 甲苯作溶剂, 反应温度为 80°C 。与前一篇文章使用双核铝催化剂的报道相比, 该报道中催化剂量可以从 5 mol% 降至 2 mol%, 反应时间从 24 h 减少到 5 h。二者的另一区别是钒基催化剂使用了 TBAB 作助催化剂。对底物广普性考察表明, 不同取代基的环氧乙烷与芳香族异氰酸酯均可得到噁唑烷酮, 反应转化率在 34%~98% 之间, 而主要异构体产物收率在 23%~89% 之间。

Cat. 2

R = Ph, CH₂Cl, *n*-Bu, CH₂OPh, Me, Et, *n*-Oct, CH₂OH
Ar = Ph, 4-FC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-MeC₆H₄

2014年, Nguyen 课题组^[39]报道了在 Cr(III)与 PPh₃O 共同催化作用下环氧乙烷与异氰酸酯发生[3+2]环加成合成 5-噁唑烷酮衍生物的反应(Eq. 26). 该反应以 Cat. 3 作催化剂, DCM 作溶剂于室温条件下进行. 对底物普适性研究表明: 烷基或芳基取代的环氧乙烷参与反应时, 反应得到了单一异构体产物且均取得了 97%~100% 的收率; 当 R¹ 为 Ph 时, 尽管反应产物总收率为 99%, 但相比其它取代基, 主产物的选择性较低(主: 副=63: 36); 对异氰酸酯的考察表明芳香族异氰酸酯取得了 85%~97% 的收率, 但是烷基异氰酸酯几乎没有得到相应的产物.

Cat. 3

R¹ = Me, CH₂Cl, CH₂Ph, C₄H₉, CH₂OPh, Ph
R² = Ph, 4-MeOC₆H₄, 1-naphthyl, 2,6-(*i*-Pr)₂C₆H₃

1.5 氧杂环丙烷与三元环状化合物的反应

环丙烷、氮杂环丙烷及氧杂环丙烷均可与氧杂环丙烷发生环加成反应来制备五元含氧杂环化合物.

2013 年, Zhang 课题组^[40]报道了通过两种不同官能团取代的环氧乙烷发生[3+2]环加成来制备 1,3-二氧环戊烷的反应(Eq. 27). 该反应以 Ni(ClO₄)₂·6H₂O 作催化剂, 正戊烷作溶剂, 4 Å MS 作添加剂于室温条件下进行. 底物考察显示所考察的芳香族环氧乙烷得到了 55%~75% 的收率和大于 20:1 的非对映选择性. 但当 R¹ 为

4-MeOC₆H₄ 时, 环氧乙烷由于催化剂的作用不稳定, 生成的产物是复杂的混合物; 当 R¹ 为 4-MeC₆H₄, R² 为 Me, R³ 为 4-MeOC₆H₄ 时, 产物收率仅为 15%, 而当 R³ 为 *n*-Bu 时, 反应不能发生. 推测的机理认为: 在 Ni(II) 催化剂催化作用下环氧乙烷 25 发生 Meinwald 重排形成醛中间体 26, 而另一种环氧乙烷 27 两个酯基的羰基部分与 Ni(ClO₄)₂·6H₂O 结合形成六元环中间体 28, 最后, 两种中间体 26 与 28 发生环加成进而形成目标产物 29 (Scheme 7).

R¹ = Ph, 4-MeC₆H₄, 2-MeOC₆H₄, 2-MeC₆H₄, 3-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 1-naphthyl
R² = Me, Et, allyl
R³ = Ph, 4-MeC₆H₄, 2-BrC₆H₄, 2-MeC₆H₄, 3-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-(Me₂CH)C₆H₄, 4-FC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-F₃CC₆H₄, *n*-Bu

图式 7 可能的机理

Scheme 7 Proposed mechanism

2015 年, Banerjee 课题组^[41]报道了在 InCl₃ 催化作用下环丙烷与环氧乙烷发生[3+2]环加成合成四氢呋喃衍生物的反应(Eq. 28). 该反应使用 10 mol% 的 InCl₃ 作催化剂, DCE 作溶剂, 4 Å MS 作添加剂. 主要对带有富电子基的苯基取代的环丙烷进行了考察, 它们大都获得了中等的收率, 呋喃取代的环丙烷参与反应时, 没有得到目标产物. 对环氧乙烷的考察表明带有 4-甲氧基苯基的环氧乙烷作原料时, 反应取得了 88% 的收率, 而吸电子基取代的芳基环氧乙烷和脂肪族基团取代的环氧乙烷参与反应时均未得到目标产物.

2016 年, Banerjee 课题组^[42]报道了在三氯化硼乙醚催化作用下 *N*-对甲苯磺酰基氮杂环丙烷与环氧乙烷在二氯甲烷中于室温条件下发生[3+2]环加成来合成噁唑烷衍生物的反应(Eq. 29). 对环氧乙烷广普性研究发现: 对于 1,1-双取代的环氧乙烷来说, 反应能得到总收率为 69%~90%的顺反异构体两种产物, 且选择性总体不高, 其中, 顺反异构体产物的选择性是由 1,1-二取代环氧乙烷上甲基的顺式或反式选择性而导致的; 单取代环氧乙烷与 1,1-双取代环氧乙烷的反应规律相似.

1.6 氧杂环丙烷与 CO₂ 的反应

二氧化碳(CO₂)是主要的温室气体, 随着可持续发展的经济, 控制二氧化碳的排放已成为全球性战略目标, 将其回收转化成高附加值的有机化合物是一个较好的方法. 其中, 氧杂环丙烷与 CO₂ 反应制备环状碳酸酯就是一种有效的方法, 未来该类反应在可回收催化剂或无催化剂方面的研究仍然是热点和重点.

2010 年, Kleij 课题组^[43]以 TBAI 作助催化剂, 实现了在锌络合物 **Cat. 4** 催化作用下环氧乙烷与 CO₂ 发生 [3+2] 环加成合成环状碳酸酯衍生物的反应(Eq. 30). 对底物广普性考察表明单取代的环氧乙烷取得了 65%~94% 的收率, 双取代的环氧乙烷没有或微量得到相应的目标产物.

Zhang 课题组^[44~46]分别利用壳聚糖(CS)功能化的离子液体 **Cat. 5**, *L*-色氨酸/KI 催化体系 **Cat. 6** 和以硫脲为中心的 双功能离子液体(TBILs) **Cat. 7** 完成了环氧乙烷与 CO₂ 的环加成反应(Eq. 31). 其中壳聚糖催化体系中 CO₂ 压力为 2 MPa, 反应温度为 120 °C. 所考察的底物

$R^1 = \text{Me}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, n\text{-Bu}, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{vinyl}, \text{Bn}, \text{BnOCH}_2;$
 $R^2 = \text{H}, \text{Me}; R^3 = \text{H}, \text{Me}; R^1R^2 = \text{cyclohexyl}$

Cat. 5: CS-EMImBr
 CO₂: 120 °C, 2 MPa
Cat. 6: *L*-tryptophan/KI
 CO₂: 120 °C, 2 MPa
Cat. 7: TBILs
 CO₂: 130 °C, 1.5 MPa

yield: 76% ~ 99%
 selectivity: 94% ~ 99%
 yield: 5% ~ 99%
 yield: 81% ~ 99%
 selectivity: 99%

取得了 76%~99% 的收率和大于 94% 的选择性. 该催化剂作为一个可循环利用的生物聚合物负载的催化剂可以回收并重复使用 5 次而产物的选择性基本不变. 催化机制可能为: 壳聚糖在反应中发挥了双功能作用, 氢键辅助的环氧乙烷开环和亲核性叔胺诱导的 CO₂ 的活化. 对 *L*-色氨酸/KI 催化体系普适性进行研究表明, 对于单取代环氧乙烷, 随着取代基的体积增大收率逐渐减少, 然而缩水甘油基苯基醚作原料时, 产物收率高达 84%. 双取代环氧乙烷比单取代环氧乙烷活性低, 需要更长的反应时间才能获得较高的收率. 但对于环己烯衍生的环氧乙烷, 尽管延长反应时间, 收率也仅有 19%, 这可能是由于其较高的空间位阻所导致的. 该方法催化剂也容易再生. TBILs 催化体系中反应压力为 1.5 MPa, 温度为 130 °C, 所考察的底物都取得了 81%~99% 的收率和 99% 的区域选择性; 这个反应体系没有使用助催化剂和

溶剂。机理探究提出：硫脲的两个仲胺官能团可以同时活化环氧乙烷和 CO_2 ，且卤离子也起到了协同作用。

2016 年, Yao 课题组^[47]使用双核铝配合物催化剂完成了环氧乙烷与 CO_2 的环加成反应(Eq. 32). 该反应催化剂 **Cat. 8** 用量为 0.3 mol%, 助催化剂 TBAB 用量为 0.9 mol%. 广普性研究表明在 100 kPa 压力条件下, 单取代环氧乙烷的产物收率在 60%~97% 之间; 在 1 MPa 高压下, 位阻更大的双取代环氧乙烷取得了 52%~90% 的收率。

$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 \neq \text{H}$, 100 kPa, 12 examples 60% ~ 97% yield
 $\text{R}^1 \neq \text{H}, \text{R}^2 \neq \text{H}$, 1 MPa, 5 examples 52% ~ 90% yield

1.7 氧杂环丙烷与 CS_2 的反应

2017 年, Shi 等^[48]报道了环氧乙烷与二硫化碳的 [3+2] 环加成反应(Scheme 8). 条件筛选表明当以 10 mol% 的 [Bmim]Br 和 5 mol% 的 LiCl 作催化剂, 5 mol% 的 NaHCO_3 作添加剂, 40 °C 的条件下反应时, 产物以 **30** 为主. 当使用 50 mol% 的 [Bmim]Br 和 70 mol% 的 LiBr 作催化剂, 70 mol% 的 KOH 作添加剂, 70 °C 的条件下反应时, 产物以 **31** 为主. 反应广普性考察表明对于两个催化体系, 无论是脂肪族的环氧乙烷还是芳基环氧乙烷, 产物 **30** 或 **31** 均可取得优秀的收率. 催化剂循环利用实验显示, 催化剂循环使用 3 次后, 催化剂活性和产物收率都没有降低。

2 氧杂环丙烷参与的[3+3]环加成反应

2.1 氧杂环丙烷与硝酮类化合物的反应

2015 年, Selander 课题组^[49]报道了 AlCl_3 或 InX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 催化作用下环氧乙烷与芳香醛衍生的硝酮发生的 [3+3] 环加成反应(Eq. 33). 该反应使用 5 mol% 的 AlCl_3 作催化剂, 乙腈为溶剂于 40 °C 条件下进行. 当 R^1 为苯基, R^2 为氢时, 对硝酮普适性考察发现: 不同芳基取代的 *N*-甲基硝酮可取得 60%~97% 的收率, 与 *N*-

图式 8 [Bmim]Br/LiCl(Br)催化环氧乙烷与二硫化碳的[3+2]环加成反应

Scheme 8 [Bmim]Br/LiCl(Br)-catalyzed [3+2] cycloaddition of epoxides with carbon disulfide

甲基硝酮相比, 多数 *N*-苄基硝酮得到相对较低的收率. 另外, 选择 *N*-甲基硝酮对环氧乙烷考察表明: 当 R^2 为氢, R^1 为脂肪基时, 反应取得了 71%~97% 的收率, 如果 R^1 为芳香基时, 反应取得了 $\leq 65\%$ 的收率; 而当 R^1 和 R^2 都不为氢时, 反应取得了 $\geq 80\%$ 的收率。

$\text{R}^1 = \text{Ph}, p\text{-Tol}, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, \text{vinyl}, \text{CH}_2\text{Cl}$
 $\text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}; \text{R}^1\text{R}^2 = \text{cyclohexyl}; \text{R}^3 = \text{Me}, \text{Bn}$
 $\text{Ar} = \text{Ph}, 3\text{-BrC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4, 2\text{-furyl}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4, 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4$

2017 年, Ghorai 课题组^[50]在双催化剂体系作用下, 实现了苯基环氧乙烷与 *N*-甲基硝酮的 [3+3] 环加成反应(Eq. 34). 该反应在 LiClO_4 和 Bu_4NBF_4 的共同催化作用下, 以水为溶剂于 80 °C 下进行. 相较于 Selander 课题组^[49]的报道, 该反应使用无毒无污染的水作溶剂. 对普适性研究表明所考察的产物收率在 63%~85% 之间, 且带有供电子基的芳基底物取得的收率比带有吸电子基的芳基底物的高。

硝酮类化合物作为 1,3-偶极子, 与氧杂环丙烷发生环加成可制备一系列二噁嗪衍生物. 上述报道中未使用

昂贵的催化剂, 反应条件比较温和, 但是到目前为止均未涉及到手性化合物合成方面的研究。

2.2 氧杂环丙烷与唑类化合物的反应

2014年, Chen 课题组^[51]报道了 Rh(II) 催化剂催化作用下环氧乙烷与 *N*-对甲苯磺酰基-1,2,3-三唑通过[3+3]环加成合成 3,4-二氢-2*H*-1,4-噁嗪衍生物的反应(Eq. 35). 该反应分别使用 Rh₂(S-NTTL)₄ (Cat. 9) 和 Rh₂(S-PTV)₄ (Cat. 10) 作催化剂, 在 DCE 溶剂中于 120 °C 条件下进行. 使用氧化苯乙烯作原料, Rh₂(S-NTTL)₄ 作催化剂, 对唑类化合物研究表明 R¹ 为吸电子基取代的苯基比其为供电子基取代的苯基时, 反应效果要好, 但其收率也低于 60%; 当 R¹ 为脂肪基或杂芳基时, 反应获得了 34%~51% 的收率. 当 R¹ 为 4-(甲氧羰基)苯基, R² 为 H 或 Me, Rh₂(S-PTV)₄ 作催化剂时, 对环氧乙烷考察发现 R² 取代基有明显的位阻效应, 且所考察的底物收率都不高于 51%. 值得注意的是, 当原料为脂肪族环氧乙烷时, 反应没有检测到相应的目标产物, 这可能是由于中间体的开环比较困难导致. 机理推测为: 在 Rh 催化剂的催化作用下, *N*-对甲苯磺酰基-1,2,3-三唑(32)首先脱掉 N₂ 而产生 α-亚氨基铑(II)卡宾中间体 33, 然后, 环氧乙烷 38 的氧原子对卡宾碳进行亲核进攻得到中间体 35 或 36, 进而产生目标产物 37 (Scheme 9).

图式 9 可能的机理

Scheme 9 Proposed mechanism

3 氧杂环丙烷参与的[4+3]环加成反应

2011年, Zhang 课题组^[53]报道了在 Au 催化剂催化作用下, 2-炔基-2-酰基环氧乙烷与硝酮发生[4+3]环加成制备呋喃并七元杂环衍生物的反应(Eq. 37). 该反应在氮气保护下, 以[AuL12][SbF₆]作催化剂, DCE 作溶剂于室温条件下进行. 对环氧乙烷普适性研究表明: 当 R¹ 和 R² 均为芳基, 不论 R³ 是芳基还是脂肪基时, 反应得到了 71%~98% 的收率; 而当 R² 和 R³ 均为芳基, R¹ 为甲基时, 反应得到了 64%~69% 的收率. 对硝酮普适性考察表明: 当 R⁴ 和 R⁵ 为各种芳基或杂芳基时, 反应可得到 79%~97% 的收率, 作者未对 R⁴ 和 R⁵ 为脂肪基的情况进行考察.

$R^1 = \text{Ph, 4-MeC}_6\text{H}_4, 3\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeO}_2\text{CC}_6\text{H}_4, 4\text{-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-NCC}_6\text{H}_4, 1\text{-naphthyl, 3-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeCOC}_6\text{H}_4, \text{COOMe, } n\text{-Bu, 2-furyl}$
 $R^2 = 3\text{-COMe, 4-COMe, 2-Me, 3-Me, 4-Me, 2-F, 4-}t\text{-Bu, 2-Br}$
 $R^3 = \text{H, Me}$

2016年, Lee 课题组^[52]在 Rh(II) 和 Mg(O*t*-Bu)₂ 的共同催化作用下, 采用一锅法将缩水甘油与 *N*-磺酰基-1,2,3-三唑通过[3+3]环加成合成了噁嗪类衍生物(Eq. 36). 该反应在 Rh₂(*t*-BuCO₂)₄ 和 Mg(O*t*-Bu)₂ 催化下, 以甲苯为溶剂于 80 °C 条件下进行. 所考察的底物取得了 48%~76% 的收率, 且选择性在 9/1~5/1 之间.

2016年, Liu课题组^[54]报道了在 Au 催化剂的催化作用下, 丙炔酸叔丁酯与环氧乙烷发生[4+3]环加成合成 1,4-二氧杂环庚烷衍生物的反应(Eq. 38). 该反应以 IPrAuCl 和 AgSbF₆ 作共催化剂, 以 DCE 作溶剂, 4 Å MS 作添加剂于 35 °C 条件下进行. 对丙炔酸叔丁酯研究显示, 无论 R 是芳基还是烷基, 反应得到了 55%~75% 的收率. 对环氧乙烷考察发现, 无论是单取代还是双取代的环氧乙烷, 反应取得了 55%~70% 的收率.

R = Ph, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 2-thienyl, cyclopropyl, *n*-Bu
 R¹ = H, Me
 R² = Me, Ph, 4-FC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-MeC₆H₄, cyclohexyl
 R³ = H, Me

2016年, Lee课题组^[52]在 Rh₂(*t*-BuCO₂)₄/Mg(O*t*-Bu)₂ 催化体系催化作用下, 采用一锅法通过环氧乙烷与 *N*-磺酰基-1,2,3-三唑的[4+3]环加成合成了 1,4-氧氮杂环庚烷衍生物(Scheme 10). 反应过程是: 首先, Rh 催化剂催化 *N*-磺酰基-1,2,3-三唑与缩水甘油反应形成中间体 **39**, 接着, Mg(O*t*-Bu)₂ 催化该中间体 **39** 发生高区域选择性的分子内开环反应, 而且对环氧乙烷部分开环的区域选择性主要取决于缩水甘油环上的 R² 取代基, 当 R² 不是氢时, 反应才生成 1,4-氧氮杂环庚烷, 而当 R² 是氢时, 产物则是 1,4-噁嗪. 对三氮唑研究表明, 不论 R¹ 和 R² 是芳基还是烷基, 反应仅能得到 41%~81% 的收率.

4 氧杂环丙烷参与的[3+2+1]环加成反应

2014年, Jia课题组^[55]报道了在 Co₂(CO)₈/LiCl 催化作用下, 环氧乙烷、亚胺与 CO 通过发生三组分[3+2+1]环加成合成 1,3-噁嗪烷-4-酮衍生物的反应(Eq. 39). 该反应以 1,4-二氧六环作溶剂, CO 的压力为 5515.8 kPa, 在 70 °C 的条件下进行. 以甲胺与苯甲醛衍生的亚胺作

原料, 对环氧乙烷广普性考察表明: 当 R¹=H, R²=Me 或 R¹=R²=Me 时, 产物收率分别为 96%和 82%; 但当 R¹=H、R²=Ph 或原料为环己烯衍生的环氧乙烷时, 反应都没有得到目标产物. 当 R¹=H、R²=Me 或 R¹=R²=Me 时, 对亚胺广普性研究表明: 所考察的 *N*-甲基芳香族亚胺可取得 78%~98% 的收率, 但当 R³=4-BrC₆H₄ 时, 收率仅为 50%, 当 R³=*t*-Bu 时, 反应仅得到了微量的产物.

R¹ = H, Me; R² = Me, Ph; R⁴ = H; R¹R⁴ = cyclohexyl
 R³ = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-FC₆H₄, 2-furyl, 4-BrC₆H₄, *t*-Bu

2014年, Sun课题组^[56]在 [HCo(CO)₄] 的催化作用下, 实现了通过环氧乙烷、亚胺与 CO 的三组分[3+2+1]环加成来合成 1,3-噁嗪烷-4-酮的反应(Eq. 40). 该反应以甲苯作溶剂, 在 50 °C 和 6 MPa CO 的条件下进行, 其中催化剂 [HCo(CO)₄] 是由 [Ph₃SiCo(CO)₄] 和 MeOH 经过原位反应生成的. 以环氧乙烷为基准, 对亚胺广普性研究表明: 脂肪醛比芳香族醛衍生的亚胺取得的收率要低, 而且由于位阻作用, *N*-乙基和 *N*-苄基亚胺比 *N*-甲基亚胺取得的收率要低; 接着对环氧乙烷广普性研究表明: 甲基和苯基环氧乙烷都取得了 71%~90% 的收率, 但环己烯衍生的环氧乙烷取得了较低的收率. 机理推测

R¹ = H, Me, *t*-Bu, *t*-pentyl, 1-cyclopentylethyl, 1-cyclobutylethyl, cyclohexyl, Ph
 R² = H, Ph; R³ = H, Me, Et, Bn; R⁴ = H, Me, Ph; R⁴R⁵ = cyclohexyl

R¹ = 2-MeC₆H₄, 3-MeC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-FC₆H₄, 2-thienyl, cyclohexenyl, phenylethyl
 R² = 4-FC₆H₄, 4-F₃CC₆H₄, 2-naphthyl, Bn, *n*-Bu
 R³ = Ph, Ts, 2-naphthyl

图式 10 Rh₂(*t*-BuCO₂)₄/Mg(O*t*-Bu)₂ 催化环氧乙烷与 *N*-磺酰基-1,2,3-三唑的[4+3]环加成反应
 Scheme 10 Rh₂(*t*-BuCO₂)₄/Mg(O*t*-Bu)₂-catalyzed [4+3] cycloaddition of epoxides with *N*-sulfonyl-1,2,3-triazoles

为: 首先, $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ 对环氧乙烷 **41** 进行亲核开环得到中间体 **42**, 随后插入 CO 而形成中间体 **43**, 接着, 亚胺对酰基钴物质中间体 **43** 进行进攻得到中间体 **44** (速控步骤), 进而生成产物 **45** 并释放出催化剂 (Scheme 11).

图式 11 可能的机理

Scheme 11 Proposed mechanism

2016 年, Khalaj 课题组^[57]通过三组分高区域选择性 [3+2+1] 环加成合成了 1,4-氧硫杂环己烷衍生物 (Eq. 41). 该反应以 Bu_4NOAc 作催化剂, N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 作溶剂于 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行. 对底物普适性考察表明: 环烯烃衍生的氧杂收率差别很大, 环己烯衍生的氧杂取得了 96% 的收率, 环庚烯衍生的氧杂仅取得了 49% 的收率, 而环戊烯和环辛烯衍生的氧杂则没有得到相应的目标产物, 其它无论是烷基取代还是烯丙基、丙烯酸酯基取代的环氧乙烷均取得了 84%~96% 的收率; 苯基取代的氧杂也可以取得良好的收率.

5 氧杂环丙烷参与的其它环加成反应

5.1 氧杂环丙烷参与的[1+3]环加成反应

2006 年, Florio 课题组^[58]报道了通过环氧乙烷与硝酮的环加成来合成 1,2-氧氮杂环丁烷的反应 (Scheme 12). 该反应的过程是: 首先, 在 $s\text{-BuLi}$ 和四甲基乙二胺 (TMEDA) 的共同作用下, 以 THF 作溶剂, 在 $-98\text{ }^\circ\text{C}$ 下

两个底物反应得到 β,γ -环氧羟胺中间体; 然后, 体系以异丙醇为溶剂, 加入氢氧化钠水溶液, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下反应 4~6 h 得到最终产物. 该反应主要针对硝酮 Ar 部分进行了考察, 多数考察的底物仅能取得中等的收率, 但都可取得优秀的非对映选择性.

图式 12 $s\text{-BuLi}$ 和 TMEDA 作用下环氧乙烷与硝酮的 [1+3] 环加成反应Scheme 12 $s\text{-BuLi}$ /TMEDA-mediated [1+3] cycloaddition of epoxides with nitrones

5.2 氧杂环丙烷参与的[4+1]环加成反应

2011 年, Zhang 课题组^[59]在 Rh 催化剂催化作用下, 实现了通过 1-(1-炔基)环氧乙烷基酮环内 C—C 键断裂发生的串联杂环化和 [4+1] 环加成合成了呋喃并 [3,4-*b*] 呋喃-3-(2*H*)-酮的反应 (Eq. 42). 该反应采用 $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 作催化剂, **L13** 或 **L14** 作配体, 它们的用量均为 5 mol%, 反应以 DCE 作溶剂, CO 压力为 101 kPa, 反应温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$. 对普适性考察发现 R^1 为芳基时, 取得的收率比烷基的高; R^2 为芳基或苯乙烯基, 而 R^3 为芳基、烯基或烷基, 得到了 58%~98% 的收率.

5.3 氧杂环丙烷参与的[5+2]环加成反应

2017 年, Guo 课题组^[25]报道了在 Pd 催化剂催化作

用下 2-芳基-2-乙烯基环氧乙烷与氨基磺酸酯衍生的环状亚胺通过[5+2]环加成合成 1,3-氧氮杂环庚烷衍生物的反应(Eq. 43)。该反应采用 2.5 mol% 的 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ 作催化剂, 7.5 mol% 的 **L9** 作配体, 10 mol% 的 TBAB 作添加剂, DCM 作溶剂于室温条件下进行。对氨基磺酸酯衍生的环状亚胺普适性研究表明: 当 R 为供电子基时, 反应得到了 54%~96% 的收率和良好的区域选择性; 而当 R 为吸电子基时, 反应得到了相对较低的收率(35%~83%)。值得注意的是, 当 R 为 6-OMe 时, 反应的收率仅为 54%。对环氧乙烷研究表明: 不论 Ar 是供电子基还是吸电子基取代的苯基, 多数反应仅可得到中等的收率和良好的区域选择性。但是, 当 Ar 分别为 2- FC_6H_4 或 3- ClC_6H_4 时, 即使反应时间延长至 48 h, 产物收率也仅为 25% 和 48%。

R = H, 6-Me, 7-Me, 8-Me, 6-OMe, 7-OMe, 8-OMe, 7-*i*-Pr, 6-*t*-Bu, 7-*t*-Bu, 8-*t*-Bu, 6-F, 7-F, 8-F, 6-Cl, 7-Cl, 8-Cl, 6-Br
Ar = 3-MeOC₆H₄, 2-FC₆H₄, 4-FC₆H₄, 3-ClC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄

6 结论与展望

综上所述, 经过化学科研工作者的不懈努力, 氧杂环丙烷已经被广泛地应用于多种类型的环加成反应中来合成各种各样的含氧杂环化合物, 比如噁嗪烷、呋喃、噁唑烷酮、噁唑啉和内酯等。而且这些方法得到了不断的创新和改进, 比如反应底物结构的不断拓宽、催化剂易得和反应条件逐渐变温和等, 同时它们也可应用于更广泛的含氧杂环类化合物的合成中。但是, 随着手性科学的不断发展, 该领域仍有许多问题需要进一步研究和解决, 诸如: 如何获得更高的产物收率, 如何提高目标产物的化学选择性、区域选择性和对映选择性。因此, 寻找更廉价易得的催化剂, 尤其是廉价易得的手性催化剂, 在发展高对映选择性的反应来提高反应收率、选择性和获得手性化合物方面仍然是研究的热点和重点。相信, 随着有机化学的不断发展, 化学研究者将会开发出更多的化合物与氧杂环丙烷发生环加成来构建种类更加丰富的含氧杂环化合物。

References

- [1] Armbrust, K. W.; Beaver, M. G.; Jamison, T. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6941.
- [2] Hugelshofer, C. L.; Magauer, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*,

- 6420.
- [3] Tang, M.-C.; Zou, Y.; Watanabe, K.; Walsh, C. T.; Tang, Y. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 5226.
- [4] Liu, K.; Khan, I.; Cheng, J.; Hsueh, Y. J.; Zhang, Y. *J. ACS Catal.* **2018**, *8*, 11600.
- [5] Nielsen, D. K.; Doyle, A. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6056.
- [6] Ilardi, E. A.; Njardarson, J. T. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 9533.
- [7] He, J.; Ling, J.; Chiu, P. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8037.
- [8] Ma, C.; Huang, Y.; Zhao, Y. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6408.
- [9] Shim, J.-G.; Yamamoto, Y. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3067.
- [10] Hilt, G.; Bolze, P.; Kieltisch, I. *Chem. Commun.* **2005**, 1996.
- [11] Sako, S.; Kurahashi, T.; Matsubara, S. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 808.
- [12] Zhang, J.; Chen, Z.; Wu, H. H.; Zhang, J. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1817.
- [13] Wu, W. Q.; Ding, C. H.; Hou, X. L. *Synlett* **2012**, 1035.
- [14] Suo, J. J.; Du, J.; Liu, Q. R.; Chen, D.; Ding, C. H.; Peng, Q.; Hou, X. L. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6658.
- [15] Du, J.; Jiang, Y.-J.; Suo, J.-J.; Wu, W.-Q.; Liu, X.-Y.; Chen, D.; Ding, C.-H.; Wei, Y.; Hou, X.-L. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 13143.
- [16] Chen, W.; Xia, Y.; Lin, L.; Yuan, X.; Guo, S.; Liu, X.; Feng, X. *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 15104.
- [17] Yuan, X.; Lin, L.; Chen, W.; Wu, W.; Liu, X.; Feng, X. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 1237.
- [18] Shuler, W. G.; Combee, L. A.; Falk, I. D.; Hilinski, M. K. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 3335.
- [19] Blanc, A.; Tenbrink, K.; Weibel, J. M.; Pale, P. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4360.
- [20] Liu, R.; Zhang, M.; Zhang, J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12870.
- [21] Bentabed-Ababsa, G.; Hamza-Reguig, S.; Dourdour, A.; Domingo, L. R.; Sáez, J. A.; Roisnel, T.; Mongin, F. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 8434.
- [22] Chen, W.; Fu, X.; Lin, L.; Yuan, X.; Luo, W.; Feng, J.; Feng, X. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11480.
- [23] Liu, Z.; Feng, X.; Du, H. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3154.
- [24] Zhang, J.; Xiao, Y.; Zhang, J. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2793.
- [25] Wu, Y.; Yuan, C.; Wang, C.; Mao, B.; Jia, H.; Gao, X.; Guo, H. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6268.
- [26] Zhang, S.-S.; Wang, D.-C.; Xie, M.-S.; Qu, G.-R.; Guo, H.-M. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 8026.
- [27] Alajarin, M.; Bañón, D.; Egea, A.; Marín-Luna, M.; Orenes, R. A.; Vidal, A. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 2020.
- [28] Zhou, H.; Zeng, X.; Xie, Y.; Zhong, G. *Synlett* **2015**, *26*, 1693.
- [29] Zhou, H.; Zeng, X.; Ding, L.; Xie, Y.; Zhong, G. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 238.
- [30] Chen, Z.; Wei, L.; Zhang, J. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1170.
- [31] Chen, Z.; Tian, Z.; Zhang, J.; Ma, J.; Zhang, J. *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 8591.
- [32] Chen, W.; Lin, L.; Cai, Y.; Xia, Y.; Cao, W.; Liu, X.; Feng, X. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2161.
- [33] Elenkov, M. M.; Tang, L.; Meetsma, A.; Hauer, B.; Janssen, D. B. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2417.
- [34] Barros, M. T.; Phillips, A. M. F. *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 2746.
- [35] Mani, S.; Punniyamurthy, T. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 2736.
- [36] Zhang, X.; Zhao, C.; Gu, Y. *J. Heterocycl. Chem.* **2012**, *49*, 1143.
- [37] Baronsky, T.; Beattie, C.; Harrington, R. W.; Irfan, R.; North, M.; Osende, J. G.; Young, C. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 790.
- [38] Beattie, C.; North, M. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 31345.
- [39] Paddock, R. L.; Adhikari, D.; Lord, R. L.; Baik, M. H.; Nguyen, S. T. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15187.
- [40] Chen, Z.; Xiao, Y.; Zhang, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 4748.
- [41] Kumar Pandey, A.; Ghosh, A.; Banerjee, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 2517.
- [42] Pandey, A. K.; Banerjee, P. *Asian J. Org. Chem.* **2016**, *5*, 360.
- [43] Decortes, A.; Belmonte, M. M.; Benet-Buchholz, J.; Kleij, A. W. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4580.
- [44] Sun, J.; Wang, J.; Cheng, W.; Zhang, J.; Li, X.; Zhang, S.; She, Y. *Green Chem.* **2012**, *14*, 654.

- [45] Yang, Z.; Sun, J.; Cheng, W.; Wang, J.; Li, Q.; Zhang, S. *Catal. Commun.* **2014**, *44*, 6.
- [46] Xu, F.; Cheng, W.; Yao, X.; Sun, J.; Sun, W.; Zhang, S. *Catal. Lett.* **2017**, *147*, 1654.
- [47] Gao, P.; Zhao, Z.; Chen, L.; Yuan, D.; Yao, Y. *Organometallics* **2016**, *35*, 1707.
- [48] Mei, C.; Li, X.; Liu, L.; Cao, C.; Pang, G.; Shi, Y. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 5706.
- [49] Pathipati, S. R.; Singh, V.; Eriksson, L.; Selander, N. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4506.
- [50] Wani, I. A.; Sayyad, M.; Ghorai, M. K. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4386.
- [51] Ma, X.; Pan, S.; Wang, H.; Chen, W. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4554.
- [52] Ko, Y. O.; Jeon, H. J.; Jung, D. J.; Kim, U. B.; Lee, S. G. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6432.
- [53] Wang, T.; Zhang, J. *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 86.
- [54] Sahani, R. L.; Liu, R. S. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7482.
- [55] Zhang, Y.; Ji, J.; Zhang, X.; Lin, S.; Pan, Q.; Jia, L. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2130.
- [56] Liu, L.; Sun, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 9865.
- [57] Khalaj, M.; Ghazanfarpour-Darjani, M. *Monatsh. Chem.* **2016**, *147*, 2043.
- [58] Capriati, V.; Florio, S.; Luisi, R.; Salomone, A.; Cuocci, C. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3923.
- [59] Wang, T.; Wang, C.-H.; Zhang, J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5578.

(Zhao, C.)