温度对氮杂环卡宾催化下 α -溴代烯醛与烯胺酮的[3+3]环化反应影响

王占林 李如一 钱辉旻 姚昌盛*

(江苏省功能材料绿色合成重点实验室 江苏师范大学化学与材料科学学院 徐州 221116)

摘要 氮杂环卡宾(NHC)催化下 α -溴代烯醛和烯胺酮的[3+3]环化反应的区域选择性受温度控制. 在 35 °C 时, 该反应能够区域专一性地给出稠合吡喃酮衍生物, 而不是文献报道的喹啉酮类化合物. 该方法反应条件温和、底物范围广、产率高、操作简便, 为吡喃酮骨架的高效构建提供了新思路.

关键词 氮杂环卡宾(NHC); α -溴代烯醛; 烯胺酮; [3+3]环化

Effect of Temperature on N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed [3+3] Annulation of α -Bromoal with Enaminone

Wang, Zhanlin Li, Ruyi Qian, Huimin Yao, Changsheng*

(Jiangsu Key Laboratory of Green Synthetic Chemistry for Functional Materials, School of Chemistry and Materials Science, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116)

Abstract The regioselectivity of *N*-heterocyclic carbene (NHC)-catalyzed [3+3] annulation of α -bromoal with enaminone is dependent on the temperature. The reactions performed at 35 °C could regiospecifically give the derivatives of fused pyranone instead of previously reported quinolones, which provided a new shortcut to pyranone with mild reaction condition, broad substrate scope, high yields and operational simplicity.

Keywords *N*-heterocyclic carbene (NHC); α -bromoal; enaminone; [3+3] annulation

通过改变反应条件来构建不同的骨架结构是有机合成的研究热点之一^[1]. 其中, 温度对于反应的影响十分显著, 通过对温度的调控来区域选择性地合成具有不同结构的化合物, 也是化学家关注的重点之一. 2018年, Wu课题组^[2]发现了一种合成2-氨基噻吩或噻吩并[2,3-*c*]异噻唑化合物的新方法, 其中温度控制的环化是控制该过程化学选择性的关键之处(Scheme 1a). 同年, Reiser课题组^[3]报道了通过温度控制选择性C—S或C—C键的构建. 在光催化和室温条件下, 利用未活化的杂环芳基与芳基磺酰氯进行反应, 实现C—S键的构建. 当提升温度后, 芳基磺酰氯底物脱去SO₂, 得到芳基化产物, 实现了C—C键的构建. 因此, 通过温度的调控以优异的化学选择性得到了芳基化或芳基磺酰化产物(Scheme 1b). 最近, Li课题组^[4]报道了金催化炔丙胺和2-丁炔酸酯在温度不高于120 °C时反应, 得到吡咯并[*b*]环丁烯化合物; 当升高温度至150 °C, 得到二氢-1*H*-氮杂萘衍

生物(Scheme 1c). 这些现象说明, 温度对于有机反应的化学选择性和区域选择性有着至关重要的影响.

近几十年来, 在有机小分子催化领域中, 氮杂环卡宾(*N*-heterocyclic carbene, NHC)已经成为热门的研究方向之一^[5]. NHC可以活化的底物从起初的醛拓展到迈克尔受体、烯酮和羧酸衍生物等^[6]. 化学家们投入了大量精力研究酰基阴离子的等价物(Breslow中间体)、烯醇负离子、高烯醇负离子等NHC键合中间体的形成和反应活性. α,β -不饱和酰基唑阳离子是NHC催化化学中的重要中间体之一^[7]. 它可以通过NHC与烯醛、炔醛、 α -溴代烯醛、 α,β -不饱和酰基卤或者 α,β -不饱和羧酸酯反应而形成(图1)^[8]. 该中间体具有1,3-双亲电位点, 可以和1,*n*-双亲核试剂进行[3+*n*]环化反应, 构建一系列杂环骨架. 2012年, 我们课题组^[9]实现了NHC催化下 α -溴代烯醛与烯胺酮通过[3+3]环化反应, 合成了一系列具有潜在生物活性的喹啉衍生物(Scheme 2). 基于对高光学纯

* Corresponding author. E-mail: csyao@jsnu.edu.cn

Received January 30, 2019; revised March 13, 2019; published online March 21, 2019.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21871113, 21372101).

国家自然科学基金(Nos. 21871113, 21372101)资助项目.

图式 1 温度对反应的影响

Scheme 1 Effect of temperature on the reactions

图式 2 温度对 NHC 催化 α -溴代烯醛与烯胺酮的[3+3]环化反应的影响Scheme 2 Effect of temperature on NHC-catalyzed [3+3] annulation of α -bromoaldehyde with enaminone

度化合物的巨大需求, 设想通过手性 NHC 催化该反应, 为喹啉衍生物的不对称合成提供新方法. 然而该反应在 80 °C 下进行, 对映选择性并不理想. 随后, 尝试通过降温来提高反应的光学产率. 意外的是, 当温度降至 35 °C 时, 反应给出稠合二氢吡喃酮衍生物, 而并非目标的喹啉类衍生物. 研究温度对该反应的影响不仅能够丰富和发展 NHC 催化化学, 而且可以为具有重要生物活性的稠合二氢吡喃酮骨架构建提供新思路^[10]. 为了延续我们课题组在 NHC 催化串联反应方面的研究^[11], 本文将报道 NHC 催化下温度对 α -溴代烯醛与烯胺酮的[3+3]环化反应影响.

1 结果与讨论

1.1 反应条件的优化

我们以 α -溴代肉桂醛(**1a**)与烯胺酮(**2a**)的反应作为模板, 对催化剂、碱、溶剂及温度等反应条件进行了筛选, 并将结果列入表中(表 1).

首先, 对催化剂进行了筛选. 当不加催化剂时, 没有监测到任何产物的生成(表 1, Entry 1). 接着, 对催化剂种类进行了筛选, 结果发现咪唑盐 **B** 可以催化该反应, 并以 40% 的产率得到 **3a**, 但是没有发现 **4a** 的形成(表 1, Entry 3)^[9]. 随后, 以 **B** 为催化剂, 研究了碱和溶剂对反应产率的影响. 结果显示在 Cs_2CO_3 为碱、四氢呋

图1 α,β -不饱和酰基唑阳离子产生途径Figure 1 Generation of α,β -unsaturated acyl azolium

喃(THF)为溶剂时反应效果最理想(表1, Entries 7~15). 最后, 对反应体系的温度进行了评估, 发现该反应的最

佳反应温度为 35 °C(表1, Entries 16~19). 当温度升高至 45 °C时, 有微量的 **4a** 生成; 当温度达到 55 °C时, 可以同时分离到 **3a** (29%)和 **4a** (41%)两种产物, 并且, **4a** 的产率随着温度升高而升高. 最终, 确定了合成耦合二氢吡喃酮化合物的最佳反应条件为: 咪唑盐 **B** 作催化剂, Cs_2CO_3 为碱, 甲苯为溶剂, 反应温度设置为 35 °C.

在最佳反应条件下, 对反应的底物适用范围进行了探究. 首先, 对含有不同取代基的 α -溴代烯醛进行测试, 结果表明当苯环上连有吸电子取代基(4-Br)或供电子取代基(4- CH_3 , 4- OCH_3), 或者将其改为杂环基(噻吩、呋喃)时, 反应都能以理想的产率给出目标产物(表2, **3a**~**3f**), 但是强吸电子取代的溴代肉桂醛不能参与该反应. 此外, 将 R^1 改为脂肪基, 反应也不能进行. 随后, 为了探究该反应对于底物的耐受性, 将 R^3 变换为带有供电子基(4- CH_3)或者吸电子基(4-Cl, 4- NO_2)的苯环, 该方法同样适用, 并以较优异的产率给出相应的环化产物(表2, **3e**~**3o**). 另外, 当 R^2 为 H 时, 该反应也能顺利发生,

表1 合成吡喃酮类化合物的反应条件优化^a
Table 1 Reaction optimization for the syntheses of pyranone

Entry	NHC	Base	Solvent	$T/^{\circ}\text{C}$	Yield ^b / % of 3a	Yield ^b / % of 4a
1	None	Cs_2CO_3	Toluene	25	—	—
2	A	Cs_2CO_3	Toluene	25	Trace	—
3	B	Cs_2CO_3	Toluene	25	40	—
4	C	Cs_2CO_3	Toluene	25	14	—
5	D	Cs_2CO_3	Toluene	25	21	—
6	E	Cs_2CO_3	Toluene	25	Trace	—
7	B	K_2CO_3	Toluene	25	32	—
8	B	CH_3COONa	Toluene	25	—	—
9	B	KO^iBu	Toluene	25	20	—
10	B	DABCO	Toluene	25	—	—
11	B	DBU	Toluene	25	—	—
12	B	Et_3N	Toluene	25	—	—
13	B	Cs_2CO_3	THF	25	55	—
14	B	Cs_2CO_3	CH_2Cl_2	25	12	—
15	B	Cs_2CO_3	1,4-Dioxane	25	Trace	—
16	B	Cs_2CO_3	Toluene	15	53	—
17	B	Cs_2CO_3	Toluene	35	67	—
18	B	Cs_2CO_3	Toluene	45	41	Trace
19	B	Cs_2CO_3	Toluene	55	29	41

^a All reactions were performed by using 1.2 equiv. of **1a** (0.24 mmol), 1.0 equiv. of **2a** (0.2 mmol) in the presence of NHC (20 mol%), and 120 mol% of base in solvent (3 mL) under N_2 . ^b Isolated yield.

并以较高产率得到目标产物(表 2, **3p~3q**). 这些结果凸显了该方法具有广泛的底物范围.

表 2 NHC 催化下吡喃酮的合成^a
Table 2 NHC-catalyzed syntheses of pyranone

Entry	R ¹	R ²	R ³	Product	Yield ^a /%
1	Ph	Me	Ph	3a	75
2	4-CH ₃ C ₆ H ₄	Me	Ph	3b	94
3	4-OCH ₃ C ₆ H ₄	Me	Ph	3c	88
4	4-BrC ₆ H ₄	Me	Ph	3d	73
5	Thienyl	Me	Ph	3e	79
6	Furanyl	Me	Ph	3f	70
7	4-CH ₃ C ₆ H ₄	Me	4-CH ₃ C ₆ H ₄	3g	96
8	4-CH ₃ C ₆ H ₄	Me	4-ClC ₆ H ₄	3h	85
9	4-BrC ₆ H ₄	Me	4-CH ₃ C ₆ H ₄	3i	80
10	Ph	Me	4-NO ₂ C ₆ H ₄	3j	66
11	Thienyl	Me	4-CH ₃ C ₆ H ₄	3k	81
12	Ph	Me	4-CH ₃ C ₆ H ₄	3l	92
13	Ph	Me	4-OCH ₃ C ₆ H ₄	3m	71
14	4-BrC ₆ H ₄	Me	4-ClC ₆ H ₄	3n	65
15	Thienyl	Me	4-ClC ₆ H ₄	3o	72
16	Ph	H	Ph	3p	76
17	4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	Ph	3q	85

^a All reactions were performed by using 1.2 equiv. of **1** (0.24 mmol), 1.0 equiv. of **2** (0.2 mmol), in the presence of **B** (20 mol%), and 120 mol% of Cs₂CO₃ in toluene (3 mL) at 35 °C under N₂. ^b Isolated yield by column chromatography.

随后, 对耦合吡喃酮的不对称合成也进行了初步的探索. 结果表明, 在采用手性茛骨架的三唑卡宾盐 **A** 作为催化剂, 碳酸钾作为碱, 甲苯作为溶剂时, 该反应可以顺利进行, 并且以 72% 的产率和 65% 的 *ee* 值得到目标产物(Scheme 3). 更加深入的探索正在进行中, 结果请见后续报道.

此外, 以达米酮或 1,3-环己二酮代替烯胺酮在相同条件下合成类似的耦合吡喃衍生物, 发现该反应根本不能发生(Scheme 4).

所有产物经过了 NMR、IR 和 HRMS 的表征. 为了进一步确证产物的结构, 我们培养了化合物 **3a** 的单晶, 其结构见图 2^[12].

根据产物的结构, 我们推测了该反应的可能机理(图 3)^[13]. 以化合物 **3a** 的合成例, 卡宾前体盐 **B** 去质子后形成的自由卡宾与 α -溴代肉桂醛反应形成 Breslow 中间体. 该中间体经过 a³-d³ 极性反转后, 脱去溴离子形成 α,β -不饱和酰基阳离子 **I**. 它与烯胺酮可以经过两种途径转化为目标化合物. 第一种途径为: 底物 **2a** 与中间体 **I** 发生 Michael 加成, 得到加成中间体 **III**, 接着烯

图式 3 吡喃酮化合物的不对称合成
Scheme 3 Asymmetric synthesis of pyranone

图式 4 NHC 催化下 α -溴代烯醛与 1,3-环己二酮化合物的 [3+3] 环化反应

Scheme 4 NHC-catalyzed [3+3] annulation of α -bromoaldehyde with 1,3-cyclohexanedione

图 2 化合物 **3a** 的 X 射线单晶衍射
Figure 2 X-ray crystal structure of **3a**

醇互变得到中间体 **IV**, 再经过分子内酯化, 脱去卡宾得到目标产物. 第二种途径为: 底物 **2a** 与中间体 **I** 先进行 1,2-加成反应得到中间体 **II**, 接着经过克莱森重排得到中间体 **IV**. 接下来的路径与途径 1 相似, 最后经过分子

内酯化, 脱去卡宾, 得到目标产物 **3a**。

图3 可能的反应机理
Figure 3 Possible mechanism

2 结论

温度对NHC催化的 α,β -不饱和醛与烯胺酮的[3+3]环化反应的区域选择性有着至关重要的影响。通过降低反应温度, 实现了稠合吡喃酮区域专一性合成。该方法具有反应条件温和、产率高、操作简便等优点, 为稠合吡喃酮高效构建提供了新方法。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

所需溶剂均已做无水处理。柱层析所用石油醚需蒸馏并收集 60~90 °C 馏分, 使用 100~200 目硅胶。核磁共振仪: ^1H NMR 测试频率 Bruker DPX 400 MHz, ^{13}C NMR 测试频率 Bruker DPX 100 MHz, 并以 CDCl_3 为溶剂, 以四甲基硅烷(TMS)为内标; HRMS 谱由 micrOTOF-QII 高分辨质谱仪测定; 熔点测定使用 XT-5 型显微熔点测定仪。底物 **1** 和 **2** 的合成请查阅参考文献[14], α,β -不饱和醛及其他实验药品在安耐吉、北京伊诺凯科技有限公司、网化商城等公司购买。

3.2 实验方法

向干燥的 10 mL Schlenk 反应管中加入反应物 **1a** (0.24 mmol)和 **2a** (0.20 mmol), 咪唑催化剂前体 **B** (0.04 mmol, 17.0 mg), Cs_2CO_3 (0.40 mmol, 130.3 mg)的混合物, 通入氮气置换空气, 随后使用注射器将 3.0 mL 干燥

甲苯注入 Schlenk 管。将反应体系置于 35 °C, 搅拌反应。薄层色谱(TLC)检测反应结束后, 减压蒸馏除去溶剂, 柱色谱分离产物[洗脱剂: V (石油醚): V (乙酸乙酯)= 7:1], 得到黄色或淡黄色固体 **3a**~**3q**。

(*E*)-7,7-二甲基-4-苯基-5-(苯基亚氨基)-3,4,5,6,7,8-六氢-2*H*-色烯-2-酮(**3a**): 淡黄色固体, 产率 75%。m.p. 135.6~137.6 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.34~7.23 (m, 7H), 7.04 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 6.58 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 4.63 (d, $J=7.3$ Hz, 1H), 3.06 (dd, $J=16.0$, 7.5 Hz, 1H), 2.97 (d, $J=15.9$ Hz, 1H), 2.48 (d, $J=17.8$ Hz, 1H), 2.40 (d, $J=17.8$ Hz, 1H), 2.20 (d, $J=15.5$ Hz, 1H), 2.12 (d, $J=15.5$ Hz, 1H), 1.07 (s, 3H), 1.02 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.4, 162.9, 157.4, 151.3, 141.4, 128.9, 128.8, 127.1, 126.9, 123.0, 119.3, 115.9, 41.2, 40.8, 36.7, 34.7, 31.7, 28.4, 28.1; IR (KBr) ν : 1780, 1670, 1623, 1591, 1485, 1380, 1216, 1169, 1108, 957, 857, 764 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{NNa}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 368.1626, found 368.1627.

(*E*)-7,7-二甲基-5-(苯基亚氨基)-4-(对甲苯基)-3,4,5,6,7,8-六氢-2*H*-色烯-2-酮(**3b**): 淡黄色固体, 产率 94%。m.p. 90.1~92.8 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.24~7.28 (m, 2H), 7.08~7.14 (m, 4H), 7.00~7.04 (m, 1H), 6.56 (dd, $J=8.4$, 1.2 Hz, 2H), 4.57 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 3.01 (dd, $J=16.0$, 7.2 Hz, 1H), 2.92 (d, $J=16.0$, 1H), 2.44 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 2.36 (d, $J=17.6$, 1H), 2.31 (s, 3H), 2.17 (d, $J=15.6$ Hz, 1H), 2.08 (d, $J=15.6$ Hz, 1H), 1.04 (s, 3H), 0.99 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.6, 162.9, 157.2, 151.3, 138.4, 136.6, 129.5, 128.8, 126.8, 123.0, 119.3, 116.1, 41.2, 40.8, 36.8, 34.2, 31.6, 28.4, 28.0, 21.0; IR (KBr) ν : 1789, 1772, 1662, 1627, 1507, 1380, 1186, 1119, 822, 693, 668, 527 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{NNa}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 382.1783, found 382.1809.

(*E*)-4-(4-甲氧基苯基)-7,7-二甲基-5-(苯基亚氨基)-3,4,5,6,7,8-六氢-2*H*-色烯-2-酮(**3c**): 淡黄色固体, 产率 88%。m.p. 106.5~107.1 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.26 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.16 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.02 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 6.82 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 6.56 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 4.55 (d, $J=7.1$ Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.00 (dd, $J=16.0$, 7.4 Hz, 1H), 2.91 (d, $J=14.4$ Hz, 1H), 2.44 (d, $J=17.8$ Hz, 1H), 2.36 (d, $J=17.8$ Hz, 1H), 2.17 (d, $J=15.5$ Hz, 1H), 2.09 (d, $J=15.5$ Hz, 1H), 1.04 (s, 3H), 0.99 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 166.75, 163.85, 159.04, 157.44, 143.61, 141.10, 128.99, 127.35, 126.79, 125.07, 119.58, 115.29, 41.80, 40.82, 36.75, 34.98, 31.89,

28.28, 28.13; IR (KBr) ν : 1781, 1770, 1652, 1637, 1501, 1340, 1176, 1110. 830, 690, 661, 523 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 376.1907, found 376.1907.

(*E*)-4-(4-溴苯基)-7,7-二甲基-5-(苯基亚氨基)-3,4,5,6,7,8-六氢-2*H*-色烯-2-酮(**3d**): 黄色固体, 产率 73%. m.p. 134.5~134.9 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.41 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.34~7.22 (m, 2H), 7.12 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.10~6.95 (m, 1H), 6.54 (dd, $J=8.3$, 1.1 Hz, 2H), 4.56 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 3.03 (dd, $J=16.1$, 7.7 Hz, 1H), 2.90 (d, $J=14.5$ Hz, 1H), 2.44 (d, $J=17.8$ Hz, 1H), 2.37 (d, $J=17.9$ Hz, 1H), 2.17 (d, $J=15.6$ Hz, 1H), 2.09 (d, $J=15.6$ Hz, 1H), 1.04 (s, 3H), 0.98 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.1, 162.7, 157.6, 151.0, 140.6, 131.9, 128.9, 128.7, 123.2, 120.9, 119.2, 115.5, 41.1, 40.8, 36.4, 34.3, 31.6, 28.3, 28.1; IR (KBr) ν : 1790, 1662, 1622, 1592, 1488, 1408, 1376, 1228, 1159, 1090, 1008, 957, 857, 771, 695 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{NBrNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 446.0732, found 446.0736.

(*E*)-7,7-二甲基-5-(苯基亚氨基)-4-(噻吩-2-基)-3,4,5,6,7,8-六氢-2*H*-色烯-2-酮(**3e**): 黄色固体, 产率 79%. m.p. 121.5~121.8 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.30~7.34 (m, 2H), 7.16 (dd, $J=4.4$, 1.6 Hz, 1H), 7.05~7.09 (m, 1H), 6.90~6.92 (m, 2H), 6.72 (dd, $J=8.4$, 1.2 Hz, 2H), 4.85 (d, $J=6.8$ Hz, 1H), 3.20 (d, $J=16.0$, 1H), 3.02 (dd, $J=16.0$, 7.2 Hz, 1H), 2.34 (s, 2H), 2.17 (s, 2H), 1.03 (s, 3H), 0.98 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.2, 162.9, 157.2, 151.1, 144.4, 128.9, 126.6, 124.5, 123.4, 123.2, 119.4, 116.4, 41.1, 40.7, 36.0, 31.7, 30.0, 28.3, 28.1; IR (KBr) ν : 1783, 1659, 1608, 1591, 1494, 1484, 1380, 1219, 1169, 1115, 703 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{NNaS}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 374.1191, found 374.1201.

(*E*)-4-(呋喃-2-基)-7,7-二甲基-5-(苯基亚氨基)-3,4,5,6,7,8-六氢-2*H*-色烯-2-酮(**3f**): 淡黄色固体, 产率 70%. m.p. 108.1~108.5 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.30 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.05 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 6.63 (d, $J=7.3$ Hz, 2H), 6.18 (d, $J=3.2$ Hz, 1H), 6.06 (d, $J=3.2$ Hz, 1H), 4.66 (d, $J=7.0$ Hz, 1H), 3.11 (d, $J=17.5$ Hz, 1H), 2.90 (dd, $J=16.1$, 7.3 Hz, 1H), 2.39 (d, $J=17.8$ Hz, 1H), 2.33 (d, $J=18.0$ Hz, 1H), 2.16 (s, 2H), 1.03 (s, 3H), 1.00 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 166.75, 163.85, 159.04, 157.44, 143.61, 141.10, 128.99, 127.35, 126.79, 125.07, 119.58, 115.29, 41.80, 40.82, 36.75, 34.98, 31.89, 28.28, 28.13; IR (KBr) ν : 1773, 1669, 1601, 1540, 1504, 1492, 1381, 1211, 1179, 1105, 699 cm^{-1} . HRMS

(ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 336.1594, found 336.1595.

(*E*)-7,7-二甲基-4-(对甲苯基)-5-(对甲苯基亚氨基)-3,4,5,6,7,8-六氢-2*H*-色烯-2-酮(**3g**): 淡黄色固体, 产率 96%. m.p. 99.2~99.8 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.06~7.14 (m, 6H), 6.47 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 4.58 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 3.00 (dd, $J=16.0$, 7.2 Hz, 1H), 2.91 (d, $J=15.6$ Hz, 1H), 2.27~2.46 (m, 8H), 2.19 (d, $J=15.2$ Hz, 1H), 2.10 (d, $J=15.2$ Hz, 1H), 1.03 (s, 3H), 0.99 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.7, 162.9, 156.9, 148.7, 138.4, 136.5, 132.4, 129.4, 129.4, 126.8, 119.3, 116.2, 41.1, 40.8, 36.8, 34.2, 31.6, 28.5, 28.0, 21.0, 20.8; IR (KBr) ν : 1789, 1739, 1669, 1622, 1503, 1380, 1231, 1176, 1118, 1037, 969, 855, 625 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{NNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 396.1939, found 396.1946.

(*E*)-5-(4-氯苯基)亚氨基)-7,7-二甲基-4-(对甲苯基)-3,4,5,6,7,8-六氢-2*H*-色烯-2-酮(**3h**): 黄色固体, 产率 85%. m.p. 115.7~116.1 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.24~7.18 (m, 2H), 7.10 (s, 4H), 6.49 (d, $J=9.4$ Hz, 2H), 4.53 (d, $J=7.3$ Hz, 1H), 3.00 (dd, $J=16.0$, 7.4 Hz, 1H), 2.91 (d, $J=14.2$ Hz, 1H), 2.45 (d, $J=17.8$ Hz, 1H), 2.37 (d, $J=16.8$ Hz, 1H), 2.30 (s, 3H), 2.15 (d, $J=15.5$ Hz, 1H), 2.07 (d, $J=15.5$ Hz, 1H), 1.04 (s, 3H), 1.00 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.4, 163.7, 157.7, 149.8, 138.2, 136.7, 129.5, 128.9, 128.3, 126.7, 120.7, 115.9, 41.2, 40.8, 36.8, 34.3, 31.7, 28.4, 28.1, 21.0; IR (KBr) ν : 1787, 1661, 1621, 1585, 1481, 1379, 1226, 1181, 1115, 1034, 971, 860, 853, 817 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{NClNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 416.1393, found 416.1417.

(*E*)-4-(4-溴苯基)-7,7-二甲基-5-(对甲苯基亚氨基)-3,4,5,6,7,8-六氢-2*H*-色烯-2-酮(**3i**): 黄色固体, 产率 80%. m.p. 132.8~133.3 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.40 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.12 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.07 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 6.45 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 4.56 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 3.02 (dd, $J=16.1$, 7.7 Hz, 1H), 2.90 (d, $J=16.1$ Hz, 1H), 2.43 (d, $J=17.8$ Hz, 1H), 2.36 (d, $J=18.0$ Hz, 1H), 2.31 (s, 3H), 2.18 (d, $J=15.5$ Hz, 1H), 2.10 (d, $J=15.5$ Hz, 1H), 1.03 (s, 3H), 0.97 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.1, 162.7, 157.3, 148.4, 140.6, 132.6, 131.9, 129.5, 128.7, 120.9, 119.2, 115.6, 41.0, 40.8, 36.4, 34.2, 31.6, 28.3, 28.1, 20.8; IR (KBr) ν : 1786, 1647, 1618, 1479, 1421, 1377, 1202, 1149, 1107, 1087, 1044, 870, 853, 813 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{BrNNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 460.0888, found 460.0876.

(*E*)-7,7-二甲基-5-((4-硝基苯基)亚氨基)-4-苯基-3,4,5,6,7,8-六氢-2*H*-色烯-2-酮(**3j**): 产率 66%. m.p. 129.7~130.4 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.15 (d, *J*=8.9 Hz, 2H), 7.39~7.14 (m, 6H), 6.62 (d, *J*=8.9 Hz, 2H), 4.52 (d, *J*=7.4 Hz, 1H), 3.05 (dd, *J*=16.1, 7.6 Hz, 1H), 2.95 (d, *J*=14.5 Hz, 1H), 2.50 (d, *J*=18.0 Hz, 1H), 2.43 (d, *J*=18.9 Hz, 1H), 2.12 (d, *J*=15.6 Hz, 1H), 2.07 (d, *J*=15.6 Hz, 1H), 1.07 (s, 3H), 1.03 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 166.75, 163.85, 159.04, 157.44, 143.61, 141.10, 128.99, 127.35, 126.79, 125.07, 119.58, 115.29, 41.80, 40.82, 36.75, 34.98, 31.89, 28.28, 28.13; IR (KBr) ν: 1795, 1661, 1612, 1598, 1478, 1412, 1386, 1238, 1160, 1092, 1013, 967, 867, 780, 698 cm⁻¹. HRMS (ESI) calcd for C₂₃H₂₃O₄N₂ [M + H]⁺ 391.1652, found 391.1658.

(*E*)-7,7-二甲基-4-(噻吩-2-基)-5-(对甲苯基亚氨基)-3,4,5,6,7,8-六氢-2*H*-色烯-2-酮(**3k**): 黄色固体, 产率 81%. m.p. 124.3~124.7 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.11~7.16 (m, 3H), 6.89~6.92 (m, 2H), 6.61~6.63 (m, 2H), 4.85 (d, *J*=6.8 Hz, 1H), 3.19 (dd, *J*=16.0, 1H), 3.01 (dd, *J*=16.0, 7.2 Hz, 1H), 2.32~2.33 (m, 5H), 2.18 (s, 2H), 1.02 (s, 3H), 0.97 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 167.3, 162.9, 157.0, 148.4, 144.4, 132.6, 129.5, 126.5, 124.5, 123.4, 119.4, 116.5, 41.0, 40.7, 36.0, 31.6, 30.0, 28.3, 28.1, 20.9; IR (KBr) ν: 1770, 1662, 1625, 1502, 1413, 1375, 1141, 1103, 1032, 967, 865, 828, 741, 702 cm⁻¹. HRMS (ESI) calcd for C₂₂H₂₃O₂NNaS [M + Na]⁺ 388.1347, found 388.1355.

(*E*)-7,7-二甲基-4-苯基-5-(对甲苯基亚氨基)-3,4,5,6,7,8-六氢-2*H*-色烯-2-酮(**3l**): 淡黄色固体, 产率 92%. m.p. 95.6~96.0 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.33~7.18 (m, 5H), 7.06 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 6.46 (d, *J*=8.2 Hz, 2H), 4.61 (d, *J*=7.3 Hz, 1H), 3.02 (dd, *J*=16.1, 7.5 Hz, 1H), 2.94 (d, *J*=16.1 Hz, 1H), 2.45 (d, *J*=17.8 Hz, 1H), 2.36 (d, *J*=16.8 Hz, 1H), 2.30 (s, 3H), 2.20 (d, *J*=15.5 Hz, 1H), 2.10 (d, *J*=15.5 Hz, 1H), 1.04 (s, 3H), 0.99 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 167.5, 162.8, 157.1, 148.6, 141.5, 132.4, 129.4, 128.8, 127.0, 126.9, 119.3, 116.0, 41.1, 40.8, 36.7, 34.6, 31.6, 28.4, 28.0, 20.8; IR (KBr) ν: 1723, 1668, 1623, 1497, 1471, 1457, 1382, 1257, 1230, 1185, 1104, 875, 668 cm⁻¹. HRMS (ESI) calcd for C₂₄H₂₅O₂NNa [M + Na]⁺ 382.1783, found 382.1811.

(*E*)-5-((4-甲氧基苯基)亚氨基)-7,7-二甲基-4-苯基-3,4,5,6,7,8-六氢-2*H*-色烯-2-酮(**3m**): 淡黄色固体, 产率

71%. m.p. 95.3~95.9 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.26 (t, *J*=8.6 Hz, 5H), 6.82 (d, *J*=8.2 Hz, 2H), 6.51 (d, *J*=8.1 Hz, 2H), 4.61 (d, *J*=6.3 Hz, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.02 (dd, *J*=15.9, 7.4 Hz, 1H), 2.94 (d, *J*=15.8 Hz, 1H), 2.45 (d, *J*=17.8 Hz, 1H), 2.36 (d, *J*=17.7 Hz, 1H), 2.22 (d, *J*=15.4 Hz, 1H), 2.13 (d, *J*=15.4 Hz, 1H), 1.04 (s, 3H), 0.99 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 166.75, 163.85, 159.04, 157.44, 143.61, 141.10, 128.99, 127.35, 126.79, 125.07, 119.58, 115.29, 41.80, 40.82, 36.75, 34.98, 31.89, 28.28, 28.13; IR (KBr) ν: 1735, 1670, 1633, 1500, 1481, 1460, 1385, 1256, 1228, 1180, 1105, 871, 669 cm⁻¹. HRMS (ESI) calcd for C₂₄H₂₆O₃N [M + H]⁺ 376.1907, found 376.1910.

(*E*)-4-(4-溴苯基)-5-((4-氯苯基)亚氨基)-7,7-二甲基-3,4,5,6,7,8-六氢-2*H*-色烯-2-酮(**3n**): 淡黄色固体, 产率 65%. m.p. 142.9~143.2 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.42 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.23 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 7.11 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 6.48 (d, *J*=6.7 Hz, 2H), 4.53 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 3.03 (dd, *J*=16.1, 7.7 Hz, 1H), 2.90 (d, *J*=16.1 Hz, 1H), 2.45 (d, *J*=17.9 Hz, 1H), 2.39 (d, *J*=18.0 Hz, 1H), 2.15 (d, *J*=15.6 Hz, 1H), 2.08 (d, *J*=15.6 Hz, 1H), 1.05 (s, 3H), 0.99 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 167.1, 162.7, 157.6, 151.0, 140.6, 131.9, 128.9, 128.7, 123.2, 120.9, 119.2, 115.5, 41.1, 40.8, 36.4, 34.3, 31.6, 28.3, 28.1; IR (KBr) ν: 1785, 1632, 1585, 1402, 1210, 1108, 1036, 981, 864, 819 cm⁻¹. HRMS (ESI) calcd for C₂₃H₂₁O₂BrClNNa [M + Na]⁺ 480.0342, found 480.0340.

(*E*)-5-((4-氯苯基)亚氨基)-7,7-二甲基-4-(噻吩-2-基)-3,4,5,6,7,8-六氢-2*H*-色烯-2-酮(**3o**): 黄色固体, 产率 72%. m.p. 120.5~120.9 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.26~7.28 (m, 2H), 7.15 (dd, *J*=5.2, 1.2 Hz, 1H), 6.89~6.92 (m, 2H), 6.63~6.66 (m, 2H), 4.81 (d, *J*=6.8 Hz, 1H), 3.18 (d, *J*=16.4, 1H), 3.01 (dd, *J*=16.4, 7.2 Hz, 1H), 2.34 (s, 2H), 2.15 (s, 2H), 1.03 (s, 3H), 0.98 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 167.0, 163.7, 157.7, 149.6, 144.2, 129.0, 128.6, 126.6, 124.5, 123.4, 120.8, 116.3, 41.1, 40.7, 36.0, 31.7, 30.0, 28.3, 28.0; IR (KBr) ν: 1768, 1654, 1627, 1503, 1375, 1141, 1103, 1030, 957, 846, 825, 744 cm⁻¹. HRMS (ESI) calcd for C₂₁H₂₀O₂ClNNaS [M + Na]⁺ 408.0801, found 408.0812.

(*E*)-4-苯基-5-(苯基亚氨基)-3,4,5,6,7,8-六氢-2*H*-色烯-2-酮(**3p**): 淡黄色固体, 产率 76%. m.p. 90.3~90.7 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.20~7.31 (m, 7H), 7.01 (t, *J*=7.6 Hz, 1H), 6.57~6.59 (m, 2H), 4.64 (d,

$J=7.2$ Hz, 1H), 3.04 (dd, $J=16.4$, 7.6 Hz, 1H), 2.95 (d, $J=16.4$, 1H), 2.50~2.55 (m, 2H), 2.23~2.41 (m, 2H), 1.87~1.94 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.3, 163.2, 159.0, 151.2, 141.4, 128.8, 128.8, 127.1, 126.9, 123.1, 119.4, 117.0, 36.6, 34.6, 27.7, 27.1, 21.0; IR (KBr) ν : 1782, 1659, 1608, 1591, 1484, 1380, 1219, 1169, 1115, 1013, 967, 926, 850, 785, 703 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 340.1313, found 340.1332.

(*E*)-5-(苯基亚氨基)-4-(对甲苯基)-3,4,5,6,7,8-六氢-2*H*-色烯-2-酮(**3q**): 淡黄色固体, 产率 85%. m.p. 92.7~93.1 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.23 (m, 2H), 7.09~7.15 (m, 4H), 6.99~7.03 (m, 1H), 6.58~6.60 (m, 2H), 4.60 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 3.02 (dd, $J=16.0$, 7.6 Hz, 1H), 2.92 (d, $J=16.0$, 1H), 2.45~2.62 (m, 2H), 2.22~2.40 (m, 5H), 1.86~1.93 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.5, 163.3, 158.8, 151.2, 138.4, 136.6, 129.4, 128.8, 126.8, 123.1, 119.4, 117.2, 36.7, 34.1, 27.8, 27.1, 21.0; IR (KBr) ν : 1781, 1659, 1616, 1592, 1512, 1485, 1377, 1217, 1169, 729, 697 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{NNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 354.1470, found 354.1468.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **3a**~**3q** 的 ^1H NMR 和 ^{13}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] (a) He, Z.; Qi, X.; She, Z.; Zhao, Y.; Li, S.; Tang, J.; Gao, G.; Lan, Y.; You, J. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 1403.
(b) Maddox, S. M.; Dinh, A. N.; Armenta, F.; Um, J.; Gustafson, J. L. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5476.
(c) Hyster, T. K.; Farwell, C. C.; Buller, A. R.; McIntosh, J. A.; Arnold, F. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15505.
(d) Hernández-Torres, J. M.; Achkar, J.; Wei, A. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7206.
(e) Trost, B. M.; Rudd, M. T.; Costa, M. G.; Lee, P. I.; Pomerantz, A. E. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4235.
(f) Kim, H. Y.; Lee, S.; Kim, S.; Oh, K. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 450.
- [2] Kao, T.; Peng, B.; Liang, M.; Lee, C.; Chen, I.; Shia, K.; Wu, Y. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 14688.
- [3] Pagire, S. K.; Hossain, A.; Reiser, O. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 648.
- [4] Li, X.; Wang, S.; Li, S.; Li, K.; Mo, X.; Liu, L.; Chang, W.; Li, J. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 1288.
- [5] (a) Enders, D.; Niemeier, O.; Henseler, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606.
(b) Nair, V.; Menon, R. S.; Biju, A. T.; Sinu, C. R.; Paul, R. R.; Jose, A.; Sreekumar, V. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5336.
(c) Wang, T.; Ye, S. *Sci. Chin. Chem.* **2011**, *41*, 1306.
(d) Menon, R. S.; Biju, A. T.; Nair, V. *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 444.
(e) Sun, X. Y.; Wu, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2006**, *26*, 745 (in Chinese).
(孙小宇, 吴劼, 有机化学, **2006**, *26*, 745.)
- (f) Vora, H. U.; Wheeler, P.; Rovis, T. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1617.
- (g) Qu, M. N.; He, J. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 1388 (in Chinese).
(屈孟男, 何金梅, 有机化学, **2011**, *31*, 1388.)
- (h) Bugaut, X.; Glorius, F. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3511.
- (i) Izquierdo, J.; Hutson, G. E.; Cohen, D. T.; Scheidt, K. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 11686.
- (j) Ye, M.; Shen, P. P.; Duan, W. Z.; Song, C.; Ma, Y. D. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 2919 (in Chinese).
(叶梦, 申盼盼, 段文增, 宋淳, 马玉道, 有机化学, **2017**, *37*, 2919.)
- (k) Sun, L. H.; Liang, Z. Q.; Ye, S. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 841 (in Chinese).
(孙利辉, 梁志钦, 叶松, 化学学报, **2014**, *72*, 841.)
- (l) Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature* **2014**, *510*, 485.
- (m) Yu, F. L.; Lu, Y. Q.; Yuan, B.; Xie, C. X.; Yu, S. T. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 2223 (in Chinese).
(于凤丽, 鲁玉倩, 袁冰, 解从霞, 于世涛, 有机化学, **2015**, *35*, 2223.)
- (n) Wang, A.; Xiao, Y. L.; Zhou, J. Y.; Xu, J.; Liu, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 2590 (in Chinese).
(王翱, 肖永龙, 周宇, 徐进宜, 柳红, 有机化学, **2017**, *37*, 2590.)
- (o) Ju, L.; Ma, C. M.; Tang, M.; Wang, Y. H.; Yu, X. H.; Ma, H. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 3056 (in Chinese).
(巨磊, 马春梅, 唐蜜, 王妍卉, 虞心红, 马红梅, 有机化学, **2018**, *38*, 3056.)
- (p) Zhang, J.; Du, G. F.; Gu, C. Z.; Dai, B. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 914 (in Chinese).
(张洁, 杜广芬, 顾承志, 代斌, 有机化学, **2017**, *37*, 914.)
- (q) Wang, L. M.; Wang, Q.; Chen, J. A.; Huang, Y. *Acta Chim Sinica* **2018**, *76*, 850 (in Chinese).
(王乐明, 王骞, 陈杰安, 黄湧, 化学学报, **2018**, *76*, 850.)
- [6] (a) Mukherjee, S.; Mondal, S.; Patra, A.; Gonnade, R. G.; Biju, A. T. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9559.
(b) Chen, J. Huang, Y. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3437.
(c) Huang, X. L.; He, L.; Shao, P. L.; Ye, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 192.
(d) Wang, Y.; Wu, B.; Zheng, L.; Wei, D.; Tang, M. *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 190.
(e) Que, Y.; Li, T.; Yu, C.; Wang, X. S.; Yao, C. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 3289.
- [7] (a) Zhang, C.; Hooper, J. F.; Lupton, D. W. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2583.
(b) Mahatthananchai, J.; Bode, J. W. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 696.
(c) Levens, A.; Lupton, D. W. *Synlett* **2017**, *28*, 415.
(d) Flanagan, D. M.; Romanov-Michailidis, F.; White, N. A.; Rovis, T. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9307.
(e) Ryan, S. J.; Candish, L.; Lupton, D. W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4906.
(f) Reyes, E.; Uria, U.; Carrillo, L.; Vicario, J. L. *Synthesis* **2017**, *49*, 451.
- [8] (a) Lu, H.; Liu, J.-Y.; Li, C.-G.; Lin, J.-B.; Liang, Y.-M.; Xu, P.-F. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4473.
(b) Xu, J.; Jin, Z.; Chi, Y. R. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5028.
(c) Cheng, J.; Huang, Z.; Chi, Y. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 8592.
(d) Candish, L.; Lupton, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 58.
(e) Yao, C.; Wang, D.; Lu, J.; Li, T.; Jiao, W.; Yu, C. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1914.
(f) Sun, F.-G.; Sun, L.-H.; Ye, S. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 3134.
(g) Xie, Y.; Que, Y.; Li, T.; Zhu, L.; Yu, C.; Yao, C. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 1829.
(h) Qiao, Y.; Wei, D.; Chang, J. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 8619.
- [9] Yao, C.; Jiao, W.; Xiao, Z.; Liu, R.; Li, T.; Yu, C. *Tetrahedron* **2013**,

- 69, 1133.
- [10] (a) Newman, D. J.; Cragg, G. M. *J. Nat. Prod.* **2007**, *70*, 461.
(b) Yan, F.; Liu, Y.; Wang, W. *Tumor Biol.* **2013**, *34*, 2135.
(c) Wei, J.; Liu, M.; Liu, H.; Wang, H.; Wang, F.; Zhang, Y.; Han, L.; Lin, X. *J. Appl. Toxicol.* **2013**, *33*, 756.
(d) Yeom, H.-S.; Li, H.; Tang, Y.; Hsung, R. P. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3130.
- [11] (a) Que, Y.; Li, T.; Yu, C.; Wang, X.-S.; Yao, C. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 3289.
(b) Que, Y.; Lu, Y.; Wang, W.; Wang, Y.; Wang, H.; Yu, C.; Li, T.; Wang, X.-S.; Shen, S.; Yao, C. *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 678.
(c) Que, Y.; Xie, Y.; Li, T.; Yu, C.; Tu, S.; Yao, C. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 6234.
(d) Wang, Y.; Pan, J.; Dong, J.; Yu, C.; Li, T.; Wang, X.-S.; Shen, S.; Yao, C. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 1790.
(e) Yu, C.; Shen, S.; Jiang, L.; Li, J.; Lu, Y.; Li, T.; Yao, C. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 9149.
(f) Hu, Y.; Pan, D.; Cong, L.; Yao, Y.; Yu, C.; Li, T.; Yao, C. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 1708.
(g) Li, S.; Yao, Y.; Tang, Z.; Sun, B.; Yu, C.; Li, T.; Yao, C. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 268.
- [12] CCDC No. 1894520 (**3a**). The crystallographic data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.
- [13] (a) Samanta, R. C.; Maji, B.; De Sarkar, S.; Bergander, K.; Fröhlich, R.; Mück-Lichtenfeld, C.; Mayr, H.; Studer, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 5234.
(b) Domingo, L. R.; Sáez, J. A.; Arnó, M. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 895.
(c) Aurell, M. J.; Domingo, L. R.; Arno, M.; Zaragoza, R. J. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 8338.
(d) Wang, Y.; Wu, B.; Zheng, L.; Wei, D.; Tang, M. *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 190.
(e) Wang, Y.; Wei, D.; Wang, Y.; Zhang, W.; Tang, M. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 279.
(f) Wang, Y.; Wei, D.; Zhang, W. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 338.
(g) Wang, J.; Li, Y.; Sun, J.; Wang, H.; Jin, Z.; Chi, Y. R. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 9859.
(h) Mondal, S.; Yetra, S. R.; Mukherjee, S.; Biju, A. T. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 425.
- [14] (a) Kowalski, C. J.; Weber, A. E.; Fields, K. W. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 5088.
(b) Dommaraju, Y.; Borthakur, S.; Rajesh, N.; Prajapati, D. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 24327.

(Cheng, F.)