N-溴代丁二酰亚胺促进的环丙烯羧酸酯的区域选择性开环反应

许露露^a 叶倩雯^a 程冬萍^{*,b} 李小年^{*,a} 许孝良^{*,a}^(a) 浙江工业大学化学工程学院 杭州 310014)^(b) 浙江工业大学药学院 杭州 310014)

摘要 环丙烯类化合物含有环内碳碳双键, 巨大的环张力导致其具有活泼的化学反应特性. 主要研究了 *N*-溴代丁二酰亚胺促进的环丙烯二羧酸酯类化合物的区域选择性开环, 得到官能化的 α,β -不饱和羧酸酯类化合物. 该反应条件温和, 操作简单.

关键词 环丙烯羧酸酯; *N*-溴代丁二酰亚胺; 开环反应

Regioselective Ring-Opening Reaction of Cyclopropene Carboxylate Promoted by *N*-BromosuccinimideXu, Lulu^a Ye, Qianwen^a Cheng, Dongping^{*,b} Li, Xiaonian^{*,a} Xu, Xiaoliang^{*,a}^(a) College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)^(b) College of Pharmaceutical, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

Abstract The cyclopropene compound contains an intra carbon-carbon double bond structure, which leads to distinctive active chemical reactivity due to the large ring tension. In this paper, the *N*-bromosuccinimide-promoted regioselective ring-opening of cyclopropene dicarboxylates to give functionalized α,β -unsaturated carboxylic acid ester compounds was studied. The reaction conditions are mild and the operation is simple.

Keywords cyclopropene dicarboxylate; *N*-bromosuccinimide; ring-opening reaction

环丙烯是最小的不饱和环状化合物, 环内张力巨大^[1]. 由于其独特的化学结构, 环丙烯类化合物表现出一系列特殊的化学性质. 以环丙烯类化合物为底物合成的产物在生物、药学及天然产物等方面发挥着较大的作用, 因而受到了有机合成化学家们的广泛关注^[2]. 其中带有吸电子取代基的环丙烯分子环内碳碳双键可与金属有机试剂(如有机锂试剂、格氏试剂等)发生加成反应生成多取代的环丙烷类化合物^[3]. 1967年 Welch等^[3a]报道了环丙烯与苯基锂发生反应生成锂取代的苯基环丙烷; 1998年 Nakamura等^[3b]报道了环丙烯缩酮与烷基氧取代的烯丙基锂、烯丙基锌发生加成反应得到碳金属化合物等. 麻生明课题组^[4]报道了环丙烯二羧酸酯类化合物与卤化物(如碘化钠、溴化锂等)、有机金属锂试剂、有机锌试剂等的反应, 环丙烯发生开环或开环异构化生成卤代烯丙基二羧酸酯类化合物、呋喃等物质. 此外,

由于环丙烯分子中烯烃氢的酸性较强, 在碱的作用下发生去质子化反应, 生成多取代的环丙烯类化合物、联烯等^[5]. 另外, α,β -不饱和羧酸酯类化合物在有机合成中是一类重要的有机中间体, 如在膦的催化作用下实现烯酮的双官能团化, 得到二取代的烯酮或丙烯酸芳基酯; 与硫醇发生迈克尔加成得到含对映体的磺胺-迈克尔加合物; 与硝基烷烃发生共轭加成反应等^[6]. 近期我们对环丙烯二羧酸酯类物质的开环反应进行了相关研究^[7], 在可见光照射下, 以 $\text{Ir}(\text{dFCF}_3\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})\text{PF}_6$ 为催化剂, 环丙烯二羧酸酯发生区域选择性氧化开环, 生成羰基取代的 α,β -不饱和羧酸酯类化合物, 该反应符合绿色化学的理念. 尽管可见光催化反应^[8]具有诸多优点, 但是由于目前绝大多数可见光催化反应需要价格昂贵的可见光催化剂的协助, 因此我们尝试寻求更经济简单的方法来实现环丙烯二羧酸酯的开环反应. 基于环丙烯碳碳双

* Corresponding authors. E-mail: chengdp@zjut.edu.cn; xnli@zjut.edu.cn; xuxiaoliang@zjut.edu.cn

Received December 16, 2018; revised March 28, 2019; published online April 11, 2019.

Project supported by the Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (Nos. LY18B020018, LY15B020004) and the National Science Foundation of China (No. 21602197).

浙江省自然科学基金(Nos. LY18B020018, LY15B020004)和国家自然科学基金(No. 21602197)资助项目.

键的特性, 我们这里报道在便宜易得的氧化剂 *N*-溴代丁二酰亚胺(NBS)作用下环丙烯二羧酸酯类化合物发生开环反应, 生成羰基取代的 α,β -不饱和羧酸酯类化合物。

1 结果与讨论

首先以苯基取代环丙烯二甲酯(**1a**)为底物, 在 1.4 equiv. Selectfluor 为氧化剂的作用下, 以乙腈为溶剂在空气气氛下进行反应, 得到了期望的产物 **2a** (Table 1, Entry 1), 并且原料转化完全, 分离收率为 67%。接着我们筛选溶剂(Entries 1~7)。当以二甲亚砜或甲醇作溶剂时, 薄层色谱(TLC)检测发现没有任何目标产物生成; 当以二氯甲烷或四氢呋喃作溶剂时, 收率较低, 仅 20% 左右; 以 1,2-二氯乙烷作溶剂时, 原料转化完全, 但是除了目标产物外还有副反应产物生成, 收率下降为 63%; 以 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂时原料转化完全, 且反应速率比乙腈为溶剂时要快。接着进行了不同氧化剂的筛选实验, 首先选用过氧化物作为氧化剂(Entries 8~10), 过硫酸铵与过硫酸钾都有目标产物生成, 但是均存在收率极低的问题, 以过硫酸钠作为氧化剂时, 生成的产物体系特别复杂。然后尝试利用廉价的 NBS 或 *N*-氯代丁二酰亚胺(NCS)作为反应的氧化剂(Entries 11~13), 在 NBS 的促进下以乙腈作为溶剂时, 原料无法转化完全, 收率只有 50%。当补加 NBS 的量到 2 equiv.时, 原料仍无法完全转化。有一个有趣的现象, 如果反应初就加入 2 equiv.的氧化剂, 反应体系会变成红棕色(通常反应体系呈现黄色), 并且由 TLC 实验可观察到产物的组成特别复杂, 推测反应体系中可能生成了大量的溴单质。当以 NBS 作氧化剂改用 DMF 作溶剂, 经 TLC 追踪, 体系生成了单一产物, 纯化分离产物得到较高的收率(70%)。以 NCS 作为氧化剂, 原料转化率大约只有 80%, 在反应三天后仍无法提高。接下来以 NBS 作氧化剂对溶剂进行了筛选(Entries 14~17), 反应结果均不如 DMF, 因此最终选择以 DMF 作为溶剂, 以 NBS 作为氧化剂。

在最佳反应条件下, 对反应进行了底物拓展, 考察反应体系的普适能力(Table 2)。首先改变不同苯基取代的环丙烯二羧酸酯。当苯环邻位连供电子基团甲氧基时, 产物收率高达 97% (**2b**), 间位为甲基弱供电子基团时, 收率可以达到 82% (**2c**)。当苯环对位上连有吸电子基团(如氟、氯、溴)或供电子基团(如甲基、甲氧基、叔丁基、正戊基等)都得到中等到良好的收率, 结果表明, 反应体系中的电子效应及空间位阻效应对反应的影响不大(**2b**~**2j**)。除了探究苯环上的取代基之外, 对酯基也进行了拓展。当把甲酯换成乙酯时, 产物的收率略有提高(**2k**), 换作异丙基、叔丁基时反应的收率得到大幅

表 1 反应条件优化^a

Table 1 Optimization of reaction conditions

Entry	Oxidant	Solvent	Yield ^b /%
1	Selectfluor	MeCN	67
2	Selectfluor	DMSO	0
3	Selectfluor	MeOH	0
4	Selectfluor	DCM	20
5	Selectfluor	DCE	63
6	Selectfluor	THF	22
7	Selectfluor	DMF	70
8	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	MeCN	15
9	Na ₂ S ₂ O ₈	DMF	12
10	K ₂ S ₂ O ₈	DMF	16
11	NBS	MeCN	50
12	NBS	DMF	70
13	NCS	DMF	56
14	NBS	DMAC	68
15	NBS	THF	40
16	NBS	DCM	28
17	NBS	DCE	30

^a Reaction conditions: **1a** (0.3 mmol, 1 equiv.), oxidant (0.42 mmol, 1.4 equiv.), solvent (4.5 mL), room temperature, under air. ^b Isolated yields.

提升(**2l**~**2m**)。我们也尝试了将其中一个酯基换成苯基, 将芳基换作叔丁基、正丁基等均未得到期望的目标产物, 原料没有反应。当换用 Selectfluor 作为氧化剂参与反应时, 依然没有得到目标产物(**2n**~**2p**)。我们还尝试了芳基取代基为杂环的相关反应, 如噻吩基、吡啶基, 吡啶基取代的三元环得到的产物体系特别杂乱, 未能成功地将产物分离, 噻吩基取代的底物反应没有得到我们的目标产物。

为了揭示该反应机理, 我们做了一系列探究实验(图 1)。将反应体系加入 1.5 equiv.的 TEMPO 时, 原料转化完全, 并得到了同一产物, 收率为 68%, 说明没有自由基参与反应; 将反应底物在氧气和氮气中反应, 得到产物收率分别为 70%和 68%, 说明氧气未参与反应; 将 NBS 氧化剂换作 NIS、ICI 以及碘单质, 除了碘作氧化剂收率为 37%, 其它的收率都相对较高。根据这些反应结果及相关文献^[9], 可能的反应机理是 NBS 中的溴进攻环丙烯二羧酸酯中三元环的双键, 然后水的孤对电子进攻现场生成的中间体, 失去一分子溴化氢得到目标产物, 同时 NBS 自身变成丁二酰亚胺。

2 结论

总之, 环丙烯二羧酸酯类化合物在 NBS 存在条件下发生氧化开环反应, 生成羰基取代的 α,β -不饱和羧酸酯类化合物。该反应操作简便, 条件温和, 反应原料廉

表 2 底物拓展
Table 2 Substrate scope

图 1 机理探究

Figure 1 Mechanism exploration

价,符合绿色化学的理念,具有重大的研究意义。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Bruker VANCE III(500MHz)核磁共振仪,内标为四甲基硅烷(TMS),溶剂 CDCl₃; Varian 1200 质谱分析仪;精松 X-4 显微熔点仪; 25 mL Schlenk tube、Synthware MS-H-Pro⁺磁力搅拌器、Heidolph ML/HB/G3 旋转蒸发器。

所有试剂均为分析纯。对甲基苯磺酰氯、Selectfluor 均购自麦克林;乙腈、二氯甲烷、甲醇、二氯乙烷、四氢呋喃、DMAC、三乙胺均购自上海凌峰化学试剂有限

公司;丙酮购自杭州双林化工试剂有限公司;过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵均购自国药集团化学试剂有限公司;NBS(上海化学试剂采购,供应五联化工厂);DMF、DMSO 均购自无锡海硕生物有限公司;醋酸铈二聚体购自阿拉丁;所有炔烃及丙二酸酯均购自萨恩化学技术(上海)有限公司。取代环丙烷二羧酸酯根据文献方法制备^[1d,2a,4c,4e,7,10~12]。

3.2 实验方法

在 25 mL Schlenk 反应管中分别加入 NBS (74.8 mg, 0.42 mmol, 1.4 equiv.), DMF (4.5 mL)以及环丙烷二羧酸酯(0.3 mmol, 1 equiv.)。反应体系置于室温下,空气气氛中搅拌反应,用薄层色谱(TLC)追踪反应。反应完全后,用水和二氯甲烷萃取洗去溶剂 DMF,合并有机相,用无水硫酸钠干燥,旋蒸除去溶剂,过柱[V(石油醚):V(乙酸乙酯)=4~10:1]得到产物 **2**。

2-(2-氧代-2-苯基亚乙基)丙二酸二甲酯(**2a**)^[7]: 52 mg, 产率 70%。黄色液体。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.98~7.96 (m, 2H), 7.90 (s, 1H), 7.66~7.62 (m, 1H), 7.53~7.50 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 3.90 (s, 3H), 3.83 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ : 188.9, 165.0, 163.2, 136.0, 135.7, 134.3, 129.0, 128.8, 53.3, 52.9; MS (EI) m/z : 248.1 (M⁺)。

2-[2-(2-甲氧基苯基)-2-氧代亚乙基]丙二酸二甲酯(**2b**): 81 mg, 产率 97%. 黄色固体, m.p. 66.9~69 °C(文献值^[7] 66~69 °C); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.86 (s, 1H), 7.77~7.75 (m, 1H), 7.56~7.53 (m, 1H), 7.06~7.00 (m, 2H), 3.93 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 3.84 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ : 189.7, 165.5, 163.8, 159.5, 140.0, 135.3, 132.7, 131.1, 126.6, 121.1, 111.8, 55.9, 53.0, 52.7; MS (EI) m/z : 278.0 (M⁺).

2-[2-氧代-2-(间甲苯基)亚乙基]丙二酸二甲酯(**2c**)^[7]: 64.5 mg, 产率 82%. 黄色液体. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.89 (s, 1H), 7.77~7.76 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 7.45~7.38 (m, 2H), 3.90 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 2.43 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ : 189.0, 165.1, 163.3, 138.9, 136.0, 135.9, 135.8, 135.1, 129.2, 128.8, 126.1, 53.2, 52.8, 21.3; MS (EI) m/z : 262.0 (M⁺).

2-[2-氧代-2-(对甲苯基)亚乙基]丙二酸二甲酯(**2d**): 60.6 mg, 产率 77%. 黄色固体, m.p. 80.8~82.5 °C(文献值^[7] 84~85 °C); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.88 (s, 1H), 7.88~7.86 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.31~7.29 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 3.89 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 2.43 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ : 188.3, 165.1, 163.3, 145.5, 135.74, 135.70, 133.6, 129.6, 128.9, 53.2, 52.8, 21.8; MS (EI) m/z : 262.0 (M⁺).

2-[2-(4-甲氧基苯基)-2-氧代亚乙基]丙二酸二甲酯(**2e**)^[7]: 64.5 mg, 产率 77%. 黄色液体. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.99~7.96 (m, 2H), 7.90 (s, 1H), 7.00~6.97 (m, 2H), 3.90 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 3.85 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ : 187.0, 165.3, 164.6, 163.4, 135.7, 135.6, 131.3, 129.2, 114.3, 55.6, 53.2, 52.8; MS (EI) m/z : 278.0 (M⁺).

2-[2-(4-叔丁基苯基)-2-氧代亚乙基]丙二酸二甲酯(**2f**)^[7]: 72 mg, 产率 79%. 黄色液体. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.93 (s, 1H), 7.91 (s, 2H), 7.54~7.51 (m, 2H), 3.90 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 1.35 (s, 9H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ : 188.3, 165.1, 163.3, 158.4, 135.8, 135.7, 133.5, 128.8, 125.9, 53.2, 52.8, 35.3, 31.0; MS (EI) m/z : 304.0 (M⁺).

2-[2-氧代-2-(4-戊基苯基)亚乙基]丙二酸二甲酯(**2g**)^[7]: 82.6 mg, 产率 86%. 黄色液体. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.90 (s, 2H), 7.89 (s, 1H), 7.33~7.30 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 3.90 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 2.70~2.67 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 1.61~1.67 (m, 2H), 1.37~1.30 (m, 4H), 0.91~0.88 (t, $J=7.0$ Hz, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ : 188.3, 165.2, 163.3, 150.4, 135.79, 135.76, 133.8, 129.03, 128.98, 53.2, 52.8, 36.1, 31.4, 30.6, 22.4,

13.9; MS (EI) m/z : 318.0 (M⁺).

2-[2-(4-氟苯基)-2-氧代亚乙基]丙二酸二甲酯(**2h**)^[7]: 67 mg, 产率 84%. 黄色固体, m.p. 98.0~99.4 °C(文献[7]为黄色液体); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.03~8.00 (m, 2H), 7.86 (s, 1H), 7.22~7.17 (m, 2H), 3.90 (s, 3H), 3.84 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ : 187.3, 167.5, 165.4, 164.9, 163.1, 136.2, 135.3, 132.49, 132.5, 131.6, 131.5, 116.4, 116.2, 53.3, 52.9; MS (EI) m/z : 266.0 (M⁺).

2-[2-(4-氯苯基)-2-氧代亚乙基]丙二酸二甲酯(**2i**): 67.3 mg, 产率 79%. 黄色固体, m.p. 109~112 °C(文献值^[7] 76~77 °C); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.92~7.90 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.83 (s, 1H), 7.49~7.48 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 3.89 (s, 3H), 3.83 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ : 187.7, 167.6, 164.8, 163.1, 140.9, 136.3, 135.1, 134.3, 130.1, 129.3, 53.3, 52.9; MS (EI) m/z : 282.0 (M⁺).

2-[2-(4-溴苯基)-2-氧代亚乙基]丙二酸二甲酯(**2j**): 82.8 mg, 产率 84%. 黄色固体, m.p. 105~107 °C(文献值^[7] 103~105 °C); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.84 (s, 1H), 7.84~7.83 (m, 2H), 7.67~7.66 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 3.90 (s, 3H), 3.84 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ : 188.3, 165.2, 163.3, 158.4, 135.80, 135.76, 133.5, 128.8, 126.0, 53.2, 52.8, 35.3, 31.0; MS (EI) m/z : 326.0 (M⁺).

2-(2-氧代-2-苯基亚乙基)丙二酸二乙酯(**2k**)^[7]: 60.3 mg, 产率 73%. 黄色液体. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.98~7.97 (m, 2H), 7.85 (s, 1H), 7.65~7.62 (m, 1H), 7.53~7.50 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 4.38~7.33 (m, 2H), 4.31~4.27 (m, 2H), 1.37~1.35 (t, $J=7.1$ Hz, 3H), 1.27~1.24 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ : 189.2, 164.4, 162.9, 136.4, 136.1, 135.4, 134.2, 128.9, 128.8, 62.4, 61.9, 14.0, 13.7; MS (EI) m/z : 276.0 (M⁺).

2-苯基环丙基-2-烯-1,1-二羧酸二异丙酯(**2l**)^[7]: 81.8 mg, 产率 90%. 黄色液体. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.99~7.97 (m, 2H), 7.80 (s, 1H), 7.64~7.61 (m, 1H), 7.52~7.49 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 5.23~5.16 (m, 2H), 1.34 (s, 3H), 1.33 (s, 3H), 1.27 (s, 3H), 1.25 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ : 189.2, 164.0, 162.5, 137.2, 136.2, 134.8, 134.1, 128.9, 128.8, 70.3, 69.6, 21.6, 21.4; MS (EI) m/z : 304.1 (M⁺).

2-(2-氧代-2-苯基亚乙基)丙二酸二叔丁酯^[7]: 95 mg, 产率 95%. 黄色液体. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.99~7.97 (m, 2H), 7.66 (s, 1H), 7.63~7.60 (m, 1H), 7.52~7.49 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 1.56 (s, 9H), 1.47 (s, 9H); ¹³C

NMR (126 MHz, CDCl₃) δ : 189.6, 163.6, 162.2, 138.8, 136.4, 133.9, 133.4, 128.9, 128.8, 83.2, 83.0, 27.9, 27.8; MS (EI) m/z : 276.1 (M⁺ - Bu).

辅助材料(Supporting Information) 目标化合物的 ¹H NMR 和 ¹³C 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) Wang, Y.; Fordyce, E. A. F.; Chen, F. Y.; Lam, H. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7350.
(b) Goto, T.; Takeda, K.; Shimada, N.; Nambu, H.; Anada, M.; Shiro, M.; Ando, K.; Hashimoto, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6803.
(c) Chen, J.; Ma, S. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 2415.
(d) Song, C.; Ju, L.; Wang, M.; Liu, P.; Zhang, Y.; Wang, J.; Xu, Z. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3584.
(e) Rubin, M.; Rubina, M.; Gevorgyan, V. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3117.
(f) Archambeau, A.; Miege, F.; Meyer, C.; Cossy, J. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1021.
- [2] (a) Chuprakov, S.; Rubin, M.; Gevorgyan, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3714.
(b) Paswa, A. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 310.
(c) Chen, J.; Ni, S.; Ma, S. *Synlett* **2011**, 931.
(d) DeMartino, M. P.; Chen, K.; Baran, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11546.
(e) Zhu, P. L.; Tang, X. Y.; Shi, M. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7245.
(f) Song, C.; Sun, D.; Peng, X.; Bai, J.; Zhang, R.; Hou, S.; Wang, J.; Xu, Z. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9167.
(g) Padwa, A. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 310.
- [3] (a) Welch, J. G.; Magid, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5300.
(b) Kubota, K.; Mori, S.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13334.
(c) Liao, L.; Fox, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14322.
(d) Liao, L.; Zhang, F.; Yan, N.; Golen, J. A.; Fox, J. M. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 1803.
(e) Miege, F.; Meyer, J.; Cossy, J. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4144.
- [4] (a) Ma, S.; Zhang, J.; Cai, Y.; Lu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13954.
(b) Liu, Y.; Ma, S. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 720.
(c) Liu, Y.; Yu, Q.; Ma, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *15*, 3033.
(d) Wang, Y.; Lam, H. W. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1353.
(e) Wang, Y.; Fordyce, E. A. F.; Chen, F. Y.; Lam, H. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7350.
- [5] (a) Fordyce, E. A. F.; Wang, Y.; Luebbers, T.; Lam, H. W. *Chem. Commun.* **2008**, 1124.
(b) Maksic, M. E.; Golic, M.; Tolic, L. P. *J. Org. Chem.* **1995**, *489*, 35.
(c) Liao, L.; Yan, N.; Fox, J. M. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4937.
- [6] (a) Wang, H.; Zhang, L.; Tu, Y.; Xiang, R.; Guo, Y. L.; Zhang, J. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15787.
(b) Fulton, J. L.; Horwitz, M. A.; Bruske, E. L.; Johnson, J. S. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 3385.
(c) Horwitz, M. A.; Fulton, J. L.; Johnson, J. S. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5783.
- [7] Ye, Q. W.; Ye, H. Q.; Cheng, D. P.; Li, X. N.; Xu, X. L. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 2546.
- [8] (a) Ye, H. Q.; Ye, Q. W.; Cheng, D. P.; Li, X. N.; Xu, X. L. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 2046.
(b) Dai, X. J.; Cheng, D. P.; Guan, B. C.; Mao, W. J.; Xu, X. L.; Li, X. N. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 7212.
(c) Ye, Q. W.; Xu, X. L.; Cheng, D. P.; Guan, B. C.; Ye, H. F.; Li, X. N. *ARKIVOC* **2017**, 314.
(d) Chen, J.; Cen, J.; Xu, X. L.; Li, X. N. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 349.
- [9] (a) Liu, K.; Jiang, H. J.; Li, Na.; Li, H.; Wang, J.; Zhang, Z. Z.; Yu, J. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 6815.
(b) Huang, P.; Peng, X.; Hu, D.; Liao, H.; Tang, S.; Liu, L. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 9622.
(c) Wang, H.; Huang, L.; Cao, X.; Liang, D.; Peng, A. Y. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 7396.
(d) Wang, D.; Yan, Z.; Xie, Q.; Zhang, R.; Lin, S.; Wang, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 1998.
(e) Sathe, P. A.; Karpe, A. S.; Parab, A. A.; Parade, B. S.; Vadagaonkar, K. S.; Chaskar, A. C. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 2820.
(f) Qian, M.; Qin, B.; Yuan, H. Y.; Li, W. L.; Zhang, J. P. *J. Comput. Chem.* **2018**, *39*, 2324.
(g) Pardeshi, S. D.; Sathe, P. A.; Wadagaonkar, K. S.; Chaskar, A. C. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 4217.
(h) Shinde, M. H.; Kshirsagar, U. A. *Green Chem.* **2016**, *18*, 1455.
- [10] (a) Waser, J.; Gaspar, B.; Nambu, H.; Carreira, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11693.
(b) Kang, T.; Kim, Y.; Lee, D.; Wang, Z.; Chang, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4141.
(c) Chen, S. Y.; Feng, B. Y.; Zheng, X. S.; Yin, J. L.; Yang, S. P.; You, J. S. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2502.
(d) Keipour, H.; Ollevier, T. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5736.
- [11] (a) Simone, F. D.; Saget, T.; Benfatti, F.; Almeida, S.; Waser, J. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14527.
(b) Jiang, Y.; Khong, V. Z. Y.; Lourdasamy, E.; Park, C. M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3133.
(c) Pandit, R. P.; Kim, S. H.; Lee, Y. R. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3586.
(d) Keipour, H.; Jalba, A.; Laurin, L. D.; Ollevier, T. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 3000.
- [12] (a) Bobes, F. G.; Fenster, M. D. B.; Kiau, S.; Kolla, L.; Kolotuchin, S.; Soumeillant, M. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 813.
(b) Dange, N. S.; Robert, F.; Landais, Y. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6156.
(c) Wheeler, T.; Ray, J. J. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4875.

(Li, L.; Fan, Y.)