

(一)-Angustureine 的对映选择性合成

余璐璐 丁群山 宋传君* 常俊标*

(郑州大学化学学院 郑州 450001)

摘要 (一)-Angustureine 是四氢喹啉类生物碱家族中的重要一员. 该类天然产物由于其潜在的生物活性而引起合成化学家的广泛关注. 以(*R*)-*N*-Boc-吲哚啉-2-羧酸甲酯为起始原料, 以重排扩环作为关键步骤, 经七步反应完成了(一)-Angustureine (**1**)的对映选择性合成.

关键词 (一)-Angustureine; 四氢喹啉; 重排; 扩环; 对映选择性

Enantioselective Total Synthesis of (一)-Angustureine

Yu, Lulu Ding, Qunshan Song, Chuanjun* Chang, Junbiao*

(College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract (一)-Angustureine is an important member of the tetrahydroquinoline alkaloid family. Such natural products have attracted the attention of synthetic chemists because of their potential biological activities. Starting from methyl (*R*)-*N*-Boc-indoline-2-carboxylate, the enantioselective total synthesis of (一)-angustureine was accomplished in 7 steps. The key step of our synthesis involves a rearrangement ring-expansion reaction.

Keywords (一)-angustureine; tetrahydroquinoline; rearrangement; ring expansion; enantioselectivity

具有 1,2,3,4-四氢喹啉骨架的氮杂环类生物碱在天然产物、药物以及许多活性中间体中广泛存在^[1-2]. 在众多四氢喹啉化合物中, 一系列 2-取代的衍生物具有非常重要的地位, 其中包括(一)-angustureine (**1**), (一)-galipeine (**2**), (一)-galipinine (**3**)和(一)-cuspareine (**4**)(图 1). 它们是由 Jacquemont-Collet 和同事们^[3-4]从南美洲北部委内瑞拉山区的 *Galipea officinalis* Hancock 树皮中分离得到的. 该树皮的提取物在民间长期被用来治疗痢疾、疟疾和发烧等^[5]. 由于该类 2-取代喹啉天然产物良好的生物活性, 其化学合成受到广泛关注. 其中, 过渡金属或 Brønsted 酸催化的不对称还原是合成该类化合物最常用的方法^[6-15]. 但是这种类型的反应往往需要昂贵的催化剂和配体或很高的氢气压力. 其他构建 2-取代四氢喹啉骨架的方法主要包括过渡金属催化的分子内 *N*-芳基化^[16-21], 钯催化的分子内氢胺化^[22-23], 催化立体选择性共轭加成^[24-26], 过渡金属催化的不对称烯丙胺化^[27-28], 分子内 Mitsunobu 反应^[29], 关环复分解反应^[30-31], 还原环化反应^[32], 手性 Brønsted 酸催化的氢化

动力学拆分^[33]以及四氢喹啉羧酸酯的衍生化^[34]等. 这些方法虽然可以成功应用于 2-取代四氢喹啉天然产物的合成, 但在不同程度上存在着诸如立体选择性不高, 反应路线长, 总收率低等局限性. 而且这些方法都是基于四氢喹啉环的直接构建或官能团化. 我们将报道一种通过吲哚啉-2-甲醇衍生物重排扩环反应^[35]构建四氢喹

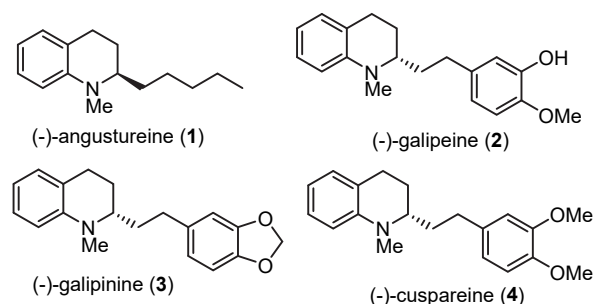


图 1 从 *Galipea officinalis* Hancock 分离得到的四氢喹啉生物碱

Figure 1 Tetrahydroquinoline alkaloids isolated from *Galipea officinalis* Hancock

* Corresponding authors. E-mail: chjsong@zzu.edu.cn; changjunbiao@zzu.edu.cn

Received January 17, 2021; revised February 5, 2021; published online February 21, 2021.

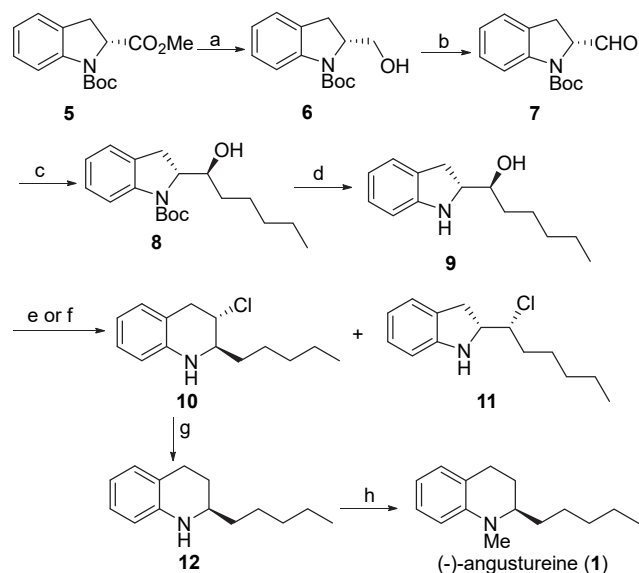
Project supported by the National Natural Science Foundation of China-Henan (No. U1804283) and the Postgraduate Education Reform and Quality Improvement Project of Henan Province (No. YJS2021KC03).

国家自然科学基金-河南联合基金(No. U1804283)和河南省研究生教育改革与质量提升工程(No. YJS2021KC03)资助项目.

喹啉骨架并合成(一)-angustureine的新方法。

1 结果与讨论

以已知化合物吲哚啉-2-羧酸甲酯 **5**^[36]为起始原料合成(一)-angustureine (**1**), 路线如 Scheme 1 所示. 首先尝试用 DIBAL-H 还原化合物 **5** 直接得到醛 **7**, 效果并不理想. 虽然可以得到目标产物, 但产率很低. 于是改用将 **5** 还原为醇 **6** 再氧化的方法得到 **7**. 化合物 **5** 在氢化铝锂的作用下很快被还原为 **6**, 产率 83%. 对于化合物 **6** 的氧化, 首先尝试以氯铬酸吡啶作为氧化剂, 但因该试剂会导致部分脱 Boc, 从而使反应产物复杂. 改用 Parikh-Doering 氧化则反应可以顺利进行, 以 79% 的分离收率得到 **7**. 用戊基格氏试剂进攻 **7** 得到两种非对映异构体, 核磁共振氢谱显示其比例为 4:1. 其中, 所需要的主产物异构体 **8** 可以 71% 的分离收率得到. **8** 经三氟乙酸处理脱保护得吲哚啉-2-甲醇衍生物 **9**. 接下来按照文献[35]的方法, 用三苯基膦和四氯化碳处理化合物 **9**, 得到重排扩环产物 **10** 和 Appel 型反应产物 **11** 的混合物, 比例为 3:1. 虽然总收率可以达到 93%, 但二者难以分离, 给后续反应带来很大麻烦. 经过优化发现, 用三丁基膦代替三苯基膦, 反应只生成目标产物四氢喹啉 **10**, 但分离收率只有 55%. 化合物 **10** 在偶氮二异丁腈(AIBN)和三丁基氢化锡存在下的脱氯反应, 无论是以甲苯还是四氯化碳作溶剂都不发生. 最后改用苯作



Reagents and conditions: (a) LiAlH₄, THF, 0 °C, 83%; (b) Py·SO₃, DMSO, Et₃N, DCM, 0~10 °C, 79%; (c) C₅H₁₁MgBr, THF, 0 °C, 71%; (d) TFA, DCM, r.t., 78%; (e) PPh₃, CCl₄, DCM, reflux, 93% (**10** : **11**, 3 : 1); (f) P(n-Bu)₃, CCl₄, DCM, reflux, 55% (**10** only); (g) (n-Bu)₃SnH, AIBN, benzene, reflux, 81%; (h) MeI, THF, reflux, 96%

图式 1 (一)-Angustureine 的合成路线

Scheme 1 Synthetic route toward (一)-angustureine

溶剂, 反应能够顺利进行, 以 81% 的分离收率得到化合物 **12**. 最后对 **12** 进行 *N*-甲基化, 顺利得到目标产物 (一)-Angustureine (**1**), 其比旋光值与文献[3]报道相近, 说明反应过程中没有发生手性中心的消旋.

2 结论

以已知化合物(*R*)-*N*-Boc-吲哚啉-2-羧酸甲酯 **5** 为起始原料, 以重排扩环反应作为关键步骤构建四氢喹啉骨架, 经 7 步反应以 16% 的总收率合成得到了天然产物 (一)-angustureine (**1**). 这种方法反应过程的手性能够有效控制, 且能实现相关天然产物的快速发散合成.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振检测仪: Bruker AV 300 MHz, Bruker AV 400 MHz(内标: TMS); 熔点仪: XT4A 显微熔点测定仪(北京科仪电光仪器厂); 测定用旋光仪: PL341[珀金埃尔默仪器(上海)有限公司(PerkinElmer)]; 四极杆质谱仪: Micromass Q-TOF; 薄层色谱层析硅胶: GF254(青岛海洋化工厂分厂); 柱层析硅胶: 200~300 目(山东省烟台市牟平区康必诺化学试剂厂); 旋转蒸发器: RE-3000(上海亚荣生化仪器厂); 循环水式真空泵: SHZ-III(上海亚荣生化仪器厂); 低温冷却循环泵: DLSB-5L/25(河南省巩义市予华仪器有限公司); 低温冷却控温仪: PSL1810, PSL-1400(东京理化器械株式会社 EYELA). 所用试剂均为分析纯试剂.

3.2 实验方法

3.2.1 (*R*)-*N*-叔丁氧羰基-2-羟甲基吲哚啉(**6**)的制备

在 100 mL 的圆底烧瓶中将化合物 **5** (474 mg, 1.71 mmol)溶于 15 mL 无水四氢呋喃中, 0 °C 下分批加入四氢铝锂(195 mg, 5.13 mmol). 0 °C 下反应 3.5 h, 薄层色谱检测原料反应完全. 加入 10 mL 的饱和氯化铵溶液淬灭反应, 乙酸乙酯萃取(15 mL×4), 合并有机相, 饱和氯化钠水溶液洗(20 mL×2), 无水硫酸钠干燥. 蒸除溶剂, 柱层析分离[洗脱剂: *V*(石油醚): *V*(乙酸乙酯)=6:1]得无色油状化合物 **6** (353 mg, 1.42 mmol), 产率 83%. [α]_D²⁰ +45.1 (*c* 0.66, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.55 (br, 1H), 7.20~7.10 (m, 2H), 6.95 (t, *J*=7.4 Hz, 1H), 4.60 (s, 1H), 3.78~3.73 (m, 1H), 3.69~3.64 (m, 1H), 3.33 (dd, *J*=16.0, 10.0 Hz, 1H), 2.83 (br, 1H), 1.59 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 141.8, 130.2, 127.4, 124.9, 122.8, 115.5, 85.1, 77.4, 77.1, 76.8, 66.1, 61.0, 31.1, 28.4; HRMS (ESI) calcd for C₁₄H₁₉NNaO₃ [*M*+Na]⁺ 272.1257, found 272.1271.

3.2.2 (*R*)-*N*-叔丁氧羰基-吡啶-2-甲醛(**7**)的制备

在 100 mL 的圆底烧瓶中将化合物 **6** (217 mg, 0.87 mmol) 溶于 10 mL 无水二氯甲烷中, 置于 0 °C 下. 依次加入三乙胺(353 mg, 486 μ L, 3.49 mmol)和二甲基亚砜(476 mg, 433 μ L, 6.10 mmol). 0 °C 下搅拌 10 min 后, 加入三氧化硫吡啶络合物(416 mg, 2.61 mmol), 0 °C 下反应过夜, 薄层色谱检测原料反应完全. 二氯甲烷萃取(15 mL $\times$ 4), 合并有机相, 饱和氯化钠水溶液洗(20 mL $\times$ 2), 无水硫酸钠干燥. 蒸除溶剂, 柱层析分离[洗脱剂: *V*(石油醚):*V*(乙酸乙酯)=8:1]得淡黄色油状化合物 **7** (169 mg, 0.68 mmol), 产率 79%. 由于该化合物不稳定, 处理后直接用于下一步反应. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.67 (s, 1H), [7.92 (br, 0.6 H), 7.52 (br, 0.4H)], 7.24 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.16 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 6.99 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 4.76 (br, 1H), 3.46~3.39 (m, 1H), 3.16 (dd, $J=16.6, 5.4$ Hz, 1H), 1.54 (br, 9H).

3.2.3 (*R*)-*N*-叔丁氧羰基-2-[(*R*)-1-羟基己基]吡啶(**8**)的制备

在 50 mL 的圆底烧瓶中将化合物 **7** (169 mg, 0.68 mmol) 溶于 10 mL 无水四氢呋喃(THF)中, 置于 0 °C 下, 氮气保护. 搅拌下用注射器缓慢滴加戊基溴化镁[1.03 mL, 1 mol/L THF, 1.03 mmol], 0 °C 下继续反应 2 h. 薄层色谱检测原料反应完全, 加入 10 mL 饱和氯化铵溶液淬灭, 乙酸乙酯萃取(15 mL $\times$ 4), 合并有机相, 饱和氯化钠水溶液洗(20 mL $\times$ 2), 无水硫酸钠干燥. 蒸除溶剂, 柱层析分离[洗脱剂: *V*(石油醚):*V*(乙酸乙酯)=6:1], 得淡黄色油状物 **8** (138 mg, 0.43 mmol), 产率 71%. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +31.2$ (c 0.37, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.58 (br, 1H), 7.15~7.07 (m, 2H), 6.92 (td, $J=7.4, 1.1$ Hz, 1H), 4.49 (d, $J=10.6$ Hz, 1H), 3.95 (br, 1H), 3.22 (dd, $J=16.4, 10.6$ Hz, 1H), 2.97 (d, $J=16.4$ Hz, 1H), 1.56 (s, 9H), 1.51~1.29 (m, 8H), 0.86 (t, $J=6.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 153.7, 142.8, 131.0, 127.3, 124.6, 122.8, 115.4, 81.9, 74.0, 64.1, 32.2, 32.0, 29.2, 28.6, 25.8, 22.7, 14.2; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NNaO}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 342.2040, found 342.2060.

3.2.4 (*R*)-2-[(*R*)-1-羟基己基]吡啶(**9**)的制备

在 50 mL 的圆底烧瓶中将化合物 **8** (110 mg, 0.35 mmol) 溶于 10 mL 无水二氯甲烷中, 搅拌下加入三氟乙酸(590 mg, 385 μ L, 5.17 mmol). 室温下继续反应 3 h, 减压蒸除二氯甲烷和三氟乙酸. 加入 15 mL 饱和碳酸氢钠, 二氯甲烷萃取(15 mL $\times$ 4), 合并有机相, 饱和氯化钠水溶液洗涤(15 mL $\times$ 2), 无水硫酸钠干燥. 蒸除溶剂, 柱层析分离[洗脱剂: *V*(石油醚):*V*(乙酸乙酯)=3:1]得无色油状化合物 **9** (59 mg, 0.27 mmol), 产率 78%. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$

+40.1 (c 0.48, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.10 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.03 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 6.75 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 6.66 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 3.98 (td, $J=9.6, 3.2$ Hz, 1H), 3.77 (dt, $J=7.8, 3.8$ Hz, 1H), 3.06 (br, 2H), 3.06 (dd, $J=15.7, 10.0$ Hz, 1H), 2.90 (dd, $J=15.7, 10.0$ Hz, 1H), 1.59~1.33 (m, 8H), 0.91 (t, $J=6.8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 150.7, 129.3, 127.3, 125.0, 119.5, 109.8, 77.5, 77.2, 76.8, 72.0, 64.5, 33.1, 32.1, 29.2, 25.9, 22.8, 14.2; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 220.1696, found 220.1705.

3.2.5 (2*R*,3*S*)-2-戊基-3-氯-1,2,3,4-四氢喹啉(**10**)的制备

在 25 mL 的圆底烧瓶中将化合物 **9** (43 mg, 0.20 mmol) 溶于 5 mL 无水二氯甲烷中, 室温搅拌下加入无水四氯化碳(920 mg, 575 μ L, 6.0 mmol), 氮气保护, 搅拌下用注射器滴加三丁基膦(910 mg, 1.0 mL, 4.0 mmol), 升温至回流继续反应 0.5 h, 薄层色谱检测原料反应完全, 蒸除溶剂, 柱层析分离[洗脱剂: *V*(石油醚):*V*(乙酸乙酯)=50:1]得淡黄色油状化合物 **10** (26 mg, 0.11 mmol), 产率 55%. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +37.6$ (c 0.31, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.02 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 6.96 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 6.66 (td, $J=7.6, 0.9$ Hz, 1H), 6.53 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 4.14~4.09 (m, 1H), 3.35 (td, $J=7.8, 3.4$ Hz, 1H), 3.26 (dd, $J=16.4, 5.0$ Hz, 1H), 3.08 (dd, $J=16.4, 8.0$ Hz, 1H), 1.81~1.71 (m, 1H), 1.55~1.49 (m, 1H), 1.39~1.29 (m, 6H), 0.91 (t, $J=6.8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 143.0, 129.3, 127.6, 118.1, 117.7, 114.1, 57.6, 57.4, 36.3, 34.1, 31.9, 24.9, 22.7, 14.2; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{21}^{35}\text{ClN}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 238.1357, found 238.1343.

3.2.6 (*R*)-2-戊基-1,2,3,4-四氢喹啉(**12**)的制备

在 25 mL 圆底烧瓶中将化合物 **10** (22 mg, 0.1 mmol) 溶于 3 mL 苯中, 室温搅拌下用注射器滴加三丁基氢化锡(58 mg, 54 μ L, 0.2 mmol)和催化量的偶氮二异丁腈, 升温至 80 °C 反应 3 h, 薄层色谱检测原料反应完全, 减压蒸除溶剂, 加入 10 mL 饱和氟化钾溶液, 乙酸乙酯萃取(15 mL $\times$ 4), 合并有机相, 饱和氯化钠水溶液洗涤(15 mL $\times$ 2), 无水硫酸钠干燥. 蒸除溶剂, 柱层析分离(洗脱剂: 石油醚), 得无色油状化合物 **12** (15 mg, 0.075 mmol), 产率 81%. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +54.1$ (c 0.44, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.96~6.92 (m, 2H), 6.58 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 6.46 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 3.25~3.19 (m, 1H), 2.84~2.67 (m, 2H), 1.98~1.91 (m, 1H), 1.63~1.56 (m, 1H), 1.47~1.27 (m, 8H), 0.90 (t, $J=6.8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 144.9, 129.4, 126.8, 121.5,

117.0, 114.2, 51.7, 36.8, 32.1, 28.3, 26.6, 25.5, 22.8, 14.2; HRMS (ESI) calcd for $C_{14}H_{22}N [M+H]^+$ 204.1747, found 204.1736.

3.2.7 (一)-angustureine 的制备

在 25 mL 圆底烧瓶中将化合物 **12** (18 mg, 0.09 mmol) 溶于 2 mL 无水四氢呋喃中, 室温搅拌下用注射器滴加碘甲烷 (77 mg, 34 μ L, 0.54 mmol), 升温至 60 $^{\circ}$ C 继续反应 18 h, 薄层色谱检测原料反应完全, 减压蒸除溶剂四氢呋喃, 加入 5 mL 饱和碳酸氢钠, 乙酸乙酯萃取 (15 mL $\times$ 4), 合并有机相, 饱和氯化钠水溶液洗涤 (15 mL $\times$ 2), 无水硫酸钠干燥. 蒸除溶剂, 柱层析分离 (洗脱剂: 石油醚), 得淡黄色油状化合物 (18 mg, 0.083 mmol), 产率 96%. $[\alpha]_D^{20} -7.7$ (c 0.21, $CHCl_3$) [lit.^[3] $[\alpha]_D^{25} -7.16$ (c 1.00, $CHCl_3$); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.07 (t, $J=7.7$ Hz, 1H), 6.96 (d, $J=7.3$ Hz, 1H), 6.57 (td, $J=7.3$, 0.9 Hz, 1H), 6.51 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 3.25~3.20 (m, 1H), 2.92 (s, 3H), 2.84~2.75 (m, 1H), 2.64 (dt, $J=16.3$, 4.4 Hz, 1H), 1.90~1.86 (m, 2H), 1.45~1.18 (m, 8H), 0.89 (t, $J=6.8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 145.3, 128.8, 127.2, 122.0, 115.3, 110.5, 59.1, 38.1, 32.2, 31.3, 25.9, 24.5, 23.7, 22.8, 14.2; HRMS (ESI) calcd for $C_{15}H_{24}N^+ [M+H]^+$ 218.1903, found 218.1921.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **6~10**, **12**, (一)-angustureine 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] Sridharan, V.; Suryavanshi, P. A.; Menéndez, J. C. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7157.
- [2] Katritzky, A. R.; Rachwal, S.; Rachwal, B. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 15031.
- [3] Jacquemond-Collet, I.; Hannedouche, S.; Fabre, N.; Fourasté, I.; Moulis, C. *Phytochemistry* **1999**, *51*, 1167.
- [4] Rakotoson, J. H.; Fabre, N.; Jacquemond-Collet, I.; Hannedouche, S.; Fourasté, I.; Moulis, C. *Planta Med.* **1998**, *64*, 762.
- [5] Houghton, P. J.; Woldemariam, T. Z.; Watanabe, Y. *Planta Med.* **1999**, *65*, 250.
- [6] Rueping, M.; Antonchick, A. P.; Theissmann, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3683.
- [7] Wang, T.; Zhuo, L.-G.; Li, Z.; Chen, F.; Ding, Z.; He, Y.; Fan, Q.-H.; Xiang, J.; Yu, Z.-X.; Chan, A. S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9878.
- [8] Wang, Y.; Liu, Y.; Zhang, D.; Wei, H.; Shi, M.; Wang, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 3776.
- [9] Zhou, Y.-G. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1357.
- [10] Rueping, M.; Koenigs, R. M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 304.
- [11] Sun, S.; Nagorny, P. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 8432.
- [12] Wang, Z.-J.; Zhou, H.-F.; Wang, T.-L.; He, Y.-M.; Fan, Q.-H. *Green Chem.* **2009**, *11*, 767.
- [13] Wang, W.-B.; Lu, S.-M.; Yang, P.-Y.; Han, X.-W.; Zhou, Y.-G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10536.
- [14] Tang, W.; Sun, Y.; Xu, L.; Wang, T.; Fan, Q.; Lam, K.-H.; Chan, A. S. C. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 3464.
- [15] Pappoppula, M.; Cardoso, F. S. P.; Garrett, B. O.; Aponick, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 15202.
- [16] Sirvent, J. A.; Foubelo, F.; Yus, M. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 1356.
- [17] Chen, B.-L.; Wang, B.; Lin, G.-Q. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 941.
- [18] Davies, S. G.; Fletcher, A. M.; Houlsby, I. T. T.; Roberts, P. M.; Thomson, J. E.; Zimmer, D. *J. Nat. Prod.* **2018**, *81*, 2731.
- [19] Nack, W. A.; He, G.; Zhang, S.-Y.; Lu, C.; Chen, G. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3440.
- [20] Cosgrove, S. C.; Plane, J. M.; Marsden, S. P. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 6647.
- [21] Sirvent, J. A.; Foubelo, F.; Yus, M. *Heterocycles* **2014**, *88*, 1163.
- [22] Patil, N. T.; Wu, H.; Yamamoto, Y. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6577.
- [23] Xu, C.; Feng, Y.; Li, F.; Han, J.; He, Y.-M.; Fan, Q.-H. *Organometallics* **2019**, *38*, 3979.
- [24] Fustero, S.; Moscardo, J.; Jimenez, D.; Perez-Carrion, M. D.; Sanchez-Rosello, M.; Del Pozo, C. *Chem.-Eur. J.* **2008**, *14*, 9868.
- [25] Bentley, S. A.; Davies, S. G.; Lee, J. A.; Roberts, P. M.; Thomson, J. E. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2544.
- [26] Guo, Y.; Harutyunyan, S. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 12950.
- [27] Satyanarayana, G.; Pflästerer, D.; Helmchen, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 6877.
- [28] Kothandaraman, P.; Foo, S. J.; Chan, P. W. H. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5947.
- [29] Garg, Y.; Gahalawat, S.; Pandey, S. K. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 38846.
- [30] Theeraladanon, C.; Arisawa, M.; Nakagawa, M.; Nishida, A. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 827.
- [31] Ye, K.-Y.; He, H.; Liu, W.-B.; Dai, L.-X.; Helmchen, G.; You, S.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19006.
- [32] Taylor, L. L.; Goldberg, F. W.; Hii, K. K. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 4424.
- [33] Saito, K.; Miyashita, H.; Akiyama, T. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16648.
- [34] Tummatorn, J.; Muñoz, G. D.; Dudley, G. B. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 1312.
- [35] Ori, M.; Toda, N.; Takami, K.; Tago, K.; Kogen, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2540.
- [36] Zhang, Q.; Ding, Q.; Song, C.; Chang, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 221 (in Chinese). (张倩倩, 丁群山, 宋传君, 常俊标, 有机化学, **2018**, *38*, 221.)

(Lu, Y.)