

基于原位捕获胺的 Ugi 四组分反应及其后修饰串联环化反应: “一锅法”合成六元、七元杂环化合物

刘金妮^a 谢益碧^a 阳青青^a 黄年玉^b 王 龙^{*,a}

(^a 三峡大学材料与化工学院 无机非金属晶体与能量转换材料重点实验室 湖北宜昌 443002)

(^b 三峡大学生物与制药学院 天然产物研究与利用湖北省重点实验室 湖北宜昌 443002)

摘要 报道了一种基于原位捕获胺的 Ugi 四组分反应及其后修饰串联环化反应策略,制备了三类六元和七元含氮杂环化合物。根据该串联反应策略,胺原位生成,并立即被捕获参与 Ugi 四组分反应和随后的修饰串联反应。从廉价易得的硝基化合物出发,扩大了底物的适用范围,并解决了胺易氧化、稳定性和通用性差的问题。该串联反应策略具有良好的原子经济性和通用性,是制备含氮杂环化合物的一种新方法。通过一系列条件控制实验,提出了反应机理。

关键词 胺的原位捕获; Ugi 四组分反应/Wittig 反应; Ugi 四组分反应/Staudinger/aza-Wittig 反应; 串联反应; 一锅法合成; 杂环化合物

Ugi Four-Component Reaction Based on the *in situ* Capture of Amines and Subsequent Modification Tandem Cyclization Reaction: "One-Pot" Synthesis of Six- and Seven-Membered Heterocycles

Liu, Jinni^a Xie, Yibi^a Yang, Qingqing^a Huang, Nianyu^b Wang, Long^{*,a}

(^a Key Laboratory of Inorganic Nonmetallic Crystalline and Energy Conversion Materials, College of Materials and Chemical Engineering, China Three Gorges University, Yichang, Hubei 443002)

(^b Hubei Key Laboratory of Natural Products Research and Development, College of Biological and Pharmaceutical Science, China Three Gorges University, Yichang, Hubei 443002)

Abstract The tandem reaction strategy of Ugi four-component reaction and its subsequent modification reaction based on *in situ* capture of amines to prepare three types of six- and seven-membered nitrogen-heterocycles are reported. According to this strategy, amines were synthesized *in situ* and immediately worked as the substrate for the Ugi four-component reaction reaction and subsequent modification tandem reaction. Starting from cheap and easily available nitro compounds, the application scope of substrates has been expanded and the problems of amines of easy oxidation, poor stability and versatility have been solved. Furthermore, due to the atom economy and versatility, the tandem reaction strategy has become a new approach for the synthesis of nitrogen-heterocycles. In addition, based on a series of conditional control experiments, a plausible mechanism for the reaction is proposed.

Keywords *in situ* capture of amines; Ugi four-component reaction /Wittig reaction; Ugi four-component reaction/Staudinger/aza-Wittig reaction; tandem reaction; one-pot synthesis; heterocycles

多组分反应(MCR)因其具有较高的原子经济性、较广泛的底物普适性、较高的产物选择性和一锅法所具备的操作简便性等优点,在新药研发以及新荧光材料的设

计等方面都有广泛的应用^[1]。近年来,发展较快的 Mannich 反应、Passerini 反应、Petasis 反应和 Ugi 反应等多组分反应被用于构建天然产物和各种杂环化合

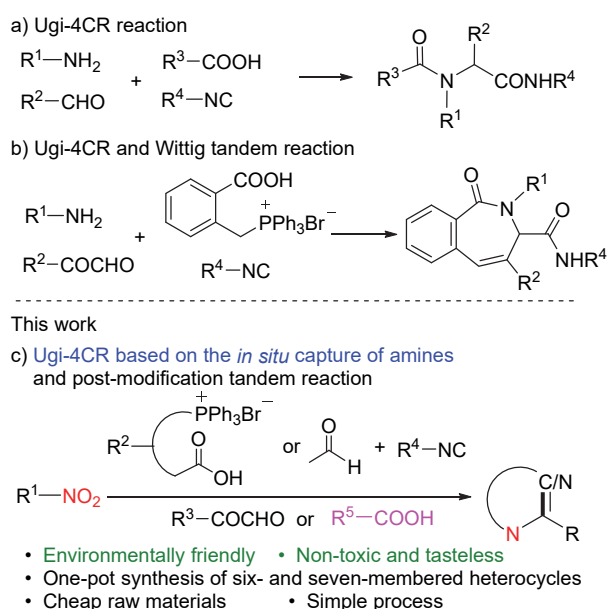
*Corresponding author. E-mail: wanglongchem@ctgu.edu.cn.

Received December 23, 2020; revised February 20, 2021; published online March 12, 2021.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21602123, 21702001) and the Programme of Introducing Talents of Discipline to Universities (111 Project, No. D20015).

国家自然科学基金(Nos. 21602123, 21702001)及高等学校学科创新引智计划(111 计划, No. D20015)资助项目。

物^[2]. 其中, Ugi 多组分反应已然成为现代有机合成的重要手段. Ugi 四组分反应(Ugi-4CR)作为多组分反应的一个典型代表, 其以胺、醛或酮、酸和异腈四种化合物为原料, 一锅法高效构建 α -酰胺基酰胺类衍生物(Scheme 1a)^[3]. 随后, 研究人员将 Ugi-4CR 与 Wittig 反应或 aza-Wittig 反应串联起来用于合成杂环类化合物. 该串联反应中, 磷叶立德与羰基化合物可在温和的反应条件下发生分子间或分子内 Wittig 反应, 是构建 C=C 键的一种有效方法^[4]. 2004 年, Dömling 等^[5]以异腈、磷酰基乙酸、胺和 α -羰基醛为原料, 经 Ugi-4CR 和 Wittig 反应的串联环化反应, 高效制备了一系列五元吡咯烷酮和六元二氢吡喃类杂环化合物. 随后, Ugi-4CR 及其串联反应得以快速发展, 成为制备各种杂环类化合物的有效策略. 2015 年, 我们课题组以异腈、季磷盐、胺和芳基酮醛为原料, 经连续的 Ugi 或 Passerini 反应和分子内 Wittig 反应的串联反应, 成功合成了苯并氮杂萘酮和苯并氧杂萘酮类衍生物 (Scheme 1b)^[4a]. 然而, 我们发现在实验过程中直接使用胺类化合物作为反应原料时, 存在如下几个问题: (1)胺稳定性较差, 容易被氧化变质; (2)胺有一定的致癌性. 基于我们前面的研究^[6], 为解决胺作为前体的缺点, 从绿色环保的角度出发, 我们试想, 能否以廉价易得的硝基化合物作为胺源, 实现基于原位捕获胺的 Ugi-4CR 及后修饰的串联反应策略. 如果该策略可以实现, 不仅可以解决胺作为反应原料所面临的一些缺点, 而且可以通过该串联反应策略制备丰富的含氮杂环化合物.



图式 1 连续 Ugi-4CR/Wittig 或 aza-Wittig 反应制备新型杂环化合物

Scheme 1 Sequential Ugi-4CR/Wittig or aza-Wittig reaction approach to new heterocyclic compounds

含氮杂环化合物由于具有广泛的生物活性和较低的毒性, 因而在很多领域具有广泛应用, 例如活性药物研究和功能材料制备, 此外在催化化学和配位化学等领域都有涉及^[7]. 因此, 它们的合成引起了化学家的极大兴趣^[8]. 目前, 一些连续反应如 Diels-Alder、Morgan-Walls、Heck 和 Smiles-Metathesis 反应等已被广泛用于合成杂环或含氮杂环化合物^[9]. 近几年来, 通过 Ugi 或 Passerini 反应及其后修饰串联反应来制备含氮杂环化合物的方法已趋于多样化^[10]. Sharma 等^[11]通过 Ugi 和 Buchwald-Hartwig/Michael 的串联反应以中等至良好的收率制备了功能化螺[吡啶啉-3,2'-吡咯]-2,5'-二酮类化合物. 2019 年, 我们课题组^[6]实现了基于原位捕获异腈的 Passerini 反应及其后修饰串联反应策略, 通过该串联反应策略一锅法合成了一系列五元、六元和七元杂环化合物. 作为对多组分反应合成杂环课题的延续^[12], 并基于课题组前期的研究^[13], 我们实现了基于原位捕获胺的 Ugi-4CR/Wittig 或 aza-Wittig 反应的串联反应策略 (Scheme 1c), 以硝基化合物为原料高效构建了一系列异喹啉、苯并氮杂萘酮和苯并二氮杂萘酮类六元和七元含氮杂环化合物^[14].

1 结果与讨论

为了探究该反应的最佳反应条件, 我们选择硝基苯(1a)、膦盐 2a、4-氯苯乙酮醛(3a)和叔丁基异腈(4a)作为模型底物(表 1). 首先, 以 MeOH 作为溶剂, 在 NEt₃ 的存在下于 60 °C 下反应 24 h, 未检测到目标化合物(Entry 1). 接下来, 将溶剂分别更换为四氢呋喃(THF)、二甲基亚砜(DMSO)、甲苯(toluene). 其中, toluene 作为溶剂时 5a 获得了较好的收率, 分离产率为 79%; 而以 DMSO 作为溶剂时并没有目标化合物生成(Entries 2~4). 随后对碱进行了筛选, 结果表明 NEt₃ 是该反应最合适的碱(Entries 5~8). 此外, 探究了温度对反应的影响, 在 toluene 和 NEt₃ 的存在下分别在 30 °C 和 90 °C 反应 24 h, 发现降低温度使得 5a 的产率下降, 反之则产率升高(Entries 9~10). 经过多次重复实验确定 90 °C 是最佳的反应温度.

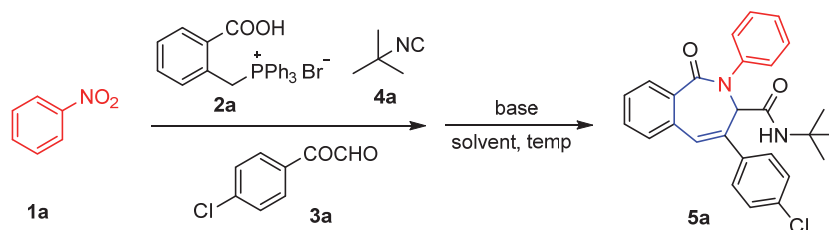
确定出最佳反应条件后, 探究了反应对不同底物的适用范围. 通过该串联反应成功制备了一系列苯并氮杂萘酮类化合物 5. 该胺的原位捕获反应取得了令人满意的效果, 目标化合物的最高产率达到了 88%(表 2). 硝基化合物上取代基的电子效应(R¹=H, 4-CH₃ 和 4-Cl)对目标化合物的产率没有显著影响(5a, 5b 和 5c), 而取代基的空间效应(R¹=2-CH₃ 和 2-COOCH₃)使得产率略有下降(5d 和 5g). 令人遗憾的是: 当以苄基或者脂肪族硝基化合物为底物时, 没有相应的目标化合物生成(5h~5i),

主要是由于这类化合物在选用的反应条件下不能被有效地还原为相应的胺类化合物,这也与参考文献结果一致^[13].

为了证明该反应的通用性,扩大了对该串联反应的应用范围,尝试通过胺的原位捕获来完成 Ugi-4CR/Staudinger/aza-Wittig 的串联反应. 在最优条件下,底物

表 1 反应条件优化^a

Table 1 Optimization of the reaction conditions

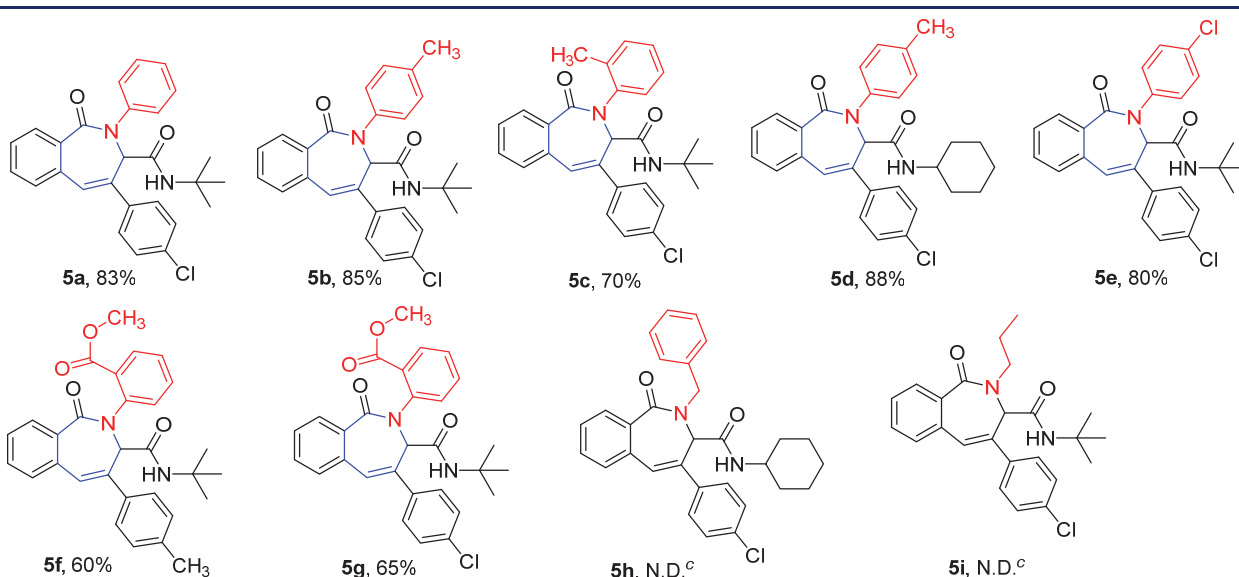
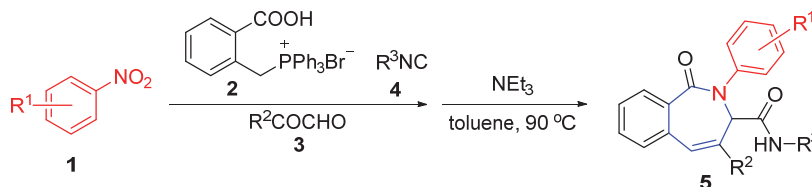


Entry	Solvent	Base	<i>T</i> /°C	Yield ^b %	Entry	Solvent	Base	<i>T</i> /°C	Yield ^b %
1	MeOH	NEt ₃	60	N.D. ^c	6	Toluene	Na ₂ CO ₃	60	46
2	THF	NEt ₃	60	33	7	Toluene	NaOH	60	31
3	DMSO	NEt ₃	60	N.D. ^c	8	Toluene	DABCO	60	55
4	Toluene	NEt ₃	60	79	9	Toluene	NEt ₃	30	26
5	Toluene	Cs ₂ CO ₃	60	52	10	Toluene	NEt ₃	90	83

^a Reaction conditions: **1a** (1.0 mmol), B₂(OH)₄ (5.0 mmol), MeOH (5 mL), 60 °C, 10 h, and then **2a** (1.1 mmol), **3a** (1.1 mmol), **4a** (1.1 mmol), r.t., 24 h, and then base (3.3 mmol), solvent (10 mL). ^b Yield of isolated product based on **1a**. ^c N.D. = not detected.

表 2 2,3-二氢-1*H*-2-苯并咪唑啉-1-酮的底物拓展^{a,b}

Table 2 Substrate scope for 2,3-dihydro-1*H*-2-benzazepin-1-ones



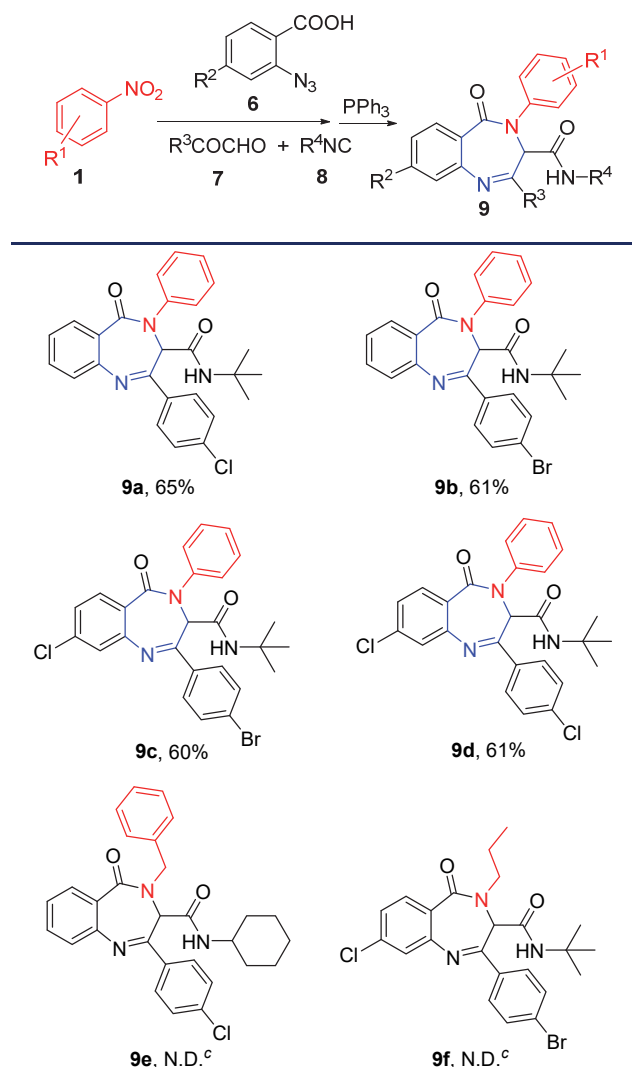
^a **1** (1.0 mmol), B₂(OH)₄ (5.0 mmol), MeOH (5 mL), 60 °C, then **2** (1.1 mmol), **3** (1.1 mmol), **4** (1.1 mmol), r.t., and then NEt₃ (3.3 mmol), toluene (10 mL), 90 °C.

^b Yield of isolated product based on **1**. ^c N.D. = not detected.

扩展到硝基化合物、邻叠氮苯甲酸、苯乙酮醛和异腈底物(表 3). 结果表明, 苯乙酮醛上取代基($R^3=4\text{-Cl}$ 和 4-Br)的吸电子效应对目标化合物的产率没有显著影响(**9a~9b**). 同样地, 邻叠氮苯甲酸上取代基的吸电子效应($R^2=4\text{-Cl}$ 和 4-Br)对目标化合物的产率影响也不大(**9c~9d**). 然而, 同样地, 当以苄基或者脂肪族硝基化合物为底物时, 仍然没有相应的目标化合物生成(**9e~9f**). 总之, 我们实现了基于胺的原位捕获的 Ugi-4CR/Staudinger/aza-Wittig 的串联反应, 得到了一系列苯并二氮杂萘酮类化合物.

表 3 Ugi-4CR/Staudinger/aza-Wittig 串联反应制备苯并二氮杂萘酮化合物^{a,b}

Table 3 Preparation of benzodiazepines by the Ugi-4CR/Staudinger/aza-Wittig tandem reaction



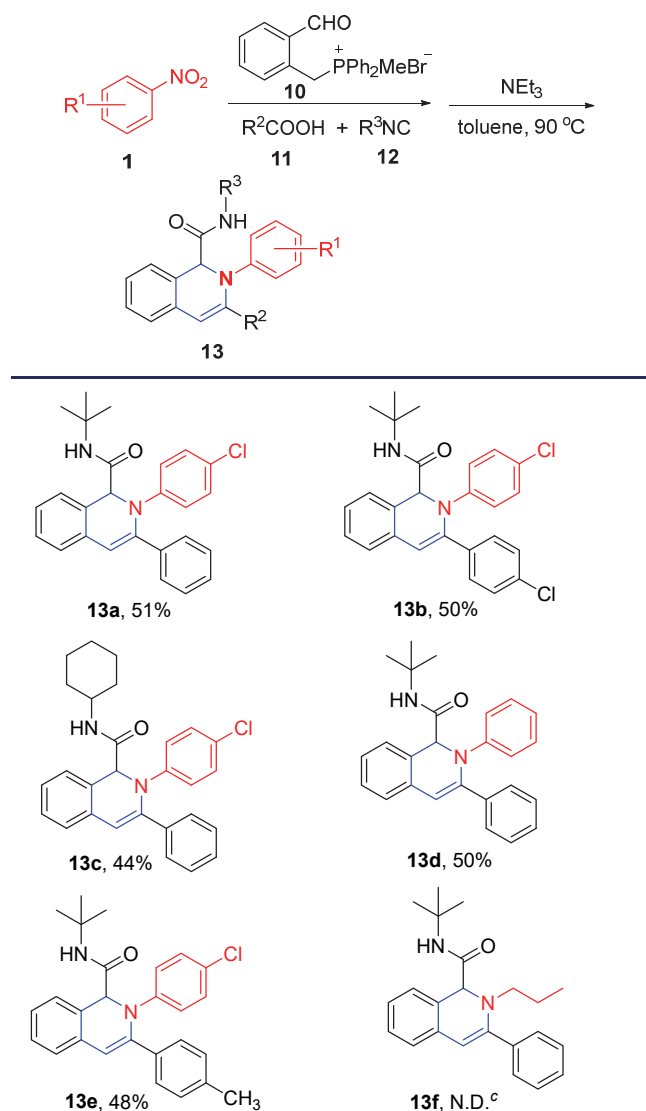
^a **1** (1.0 mmol), $\text{B}_2(\text{OH})_4$ (5.0 mmol), MeOH (5 mL), 60 °C, then **6** (1.1 mmol), **7** (1.1 mmol), **8** (1.1 mmol), r.t., and then PPh_3 (1.2 mmol), toluene (10 mL), r.t. ^b Yield of isolated product based on **1**. ^c N.D.=not detected.

在掌握了胺的原位捕获策略后, 通过基于原位捕获胺的 Ugi-4CR 和分子内 Wittig 反应的串联反应进一步拓

展了该策略的适用范围, 以中等收率制备了一系列 1,2-二氢异喹啉类化合物(表 4). 在 toluene 和 NEt_3 的存在下, 4-硝基苯作为底物在 90 °C 下反应时以 51% 的收率得到目标化合物(**13a**). 硝基苯和苯甲酸上取代基的电子效应($R^1=\text{H}$ 和 4-Cl ; $R^2=\text{H}$, 4-Cl 和 4-CH_3)对产率的影响并不显著(**13b~13e**). 有趣的是, 脂肪族硝基化合物($R^1=\text{C}_3\text{H}_7$)为底物时, 依旧没有检测到目标化合物 **13f**, 再一次佐证了前面的推测. 总的来说, 基于原位捕获胺的 Ugi-4CR 及其后修饰串联反应具有非常好的底物通用性.

表 4 Ugi-4CR/Wittig 串联反应制备 1,2-二氢异喹啉^{a,b}

Table 4 Preparation of 1,2-dihydroisoquinolines by Ugi-4CR/Wittig tandem reaction



^a **1** (1.0 mmol), $\text{B}_2(\text{OH})_4$ (5.0 mmol), MeOH (5 mL), 60 °C, then **10** (1.1 mmol), **11** (1.1 mmol), **12** (1.1 mmol), r.t., and then NEt_3 (3.3 mmol), toluene (10 mL), 90 °C. ^b Yield of isolated product based on **1**. ^c N.D.=not detected.

随后, 进行了一系列对照实验以探索反应机理. 硝基苯在 $\text{B}_2(\text{OH})_4$ 的存在下, 在 MeOH 溶剂中于 60 °C 反

应, 可以以 97% 的产率获得苯胺 **14a** (Scheme 2a). 将获得的苯胺 **14a** 与季磷盐 **2a**、4-氯苯基乙二醛(**3a**)和叔丁基异腈(**4a**)反应可获得目标产物 **5a**, 产率为 86% (Scheme 2b), 而将硝基苯 **1a** 作为底物参与反应时, **5a** 的产率为 83%. 这些结果表明苯胺 **14a** 是该反应的重要中间体, 且直接以硝基苯为底物参与 Ugi-4CR 及后修饰反应是可行的 (Scheme 2c).

根据控制实验的结果和参考文献[13], 提出了可能的反应机理 (Scheme 3). 首先, 在 $B_2(OH)_4$ 和 MeOH 的存在下, 硝基苯 **1a** 通过过渡态 **15a** 产生中间体 **16a**. 中间体 **16a** 重排成 **17a**, 从而消除一分子 $B(OH)_3$ 形成亚硝基苯 **18a**. 随后, 在 $B_2(OH)_4$ 和 MeOH 的存在下, 亚硝基苯 **18a** 形成羟胺 **19a**, 而后还原为苯胺 **14a**. 生成的苯胺 **14a** 被立即捕获进行 Ugi 反应. 4-氯苯基酮醛 **3a** 与苯胺 **14a** 发生缩合反应形成亚胺中间体 **20a**, **20a** 被季磷盐 **2a** 质子化后, 同时与叔丁基异腈化物 **4a** 反应生成中间体 **21a**, 而后重排得 Ugi 反应的产物 **22a**, 再在 NEt_3 的作用下生成叶立德 **23a**, 叶立德 **23a** 通过分子内 Wittig 反应生成目标化合物 **5a**.

2 结论

综上所述, 本文报道了一种基于原位捕获胺的 Ugi-4CR 和后修饰串联反应策略, 开发了一种条件温和、步骤简单, 一锅法制备含氮杂环化合物的新方法. 此外, 通过一系列的控制条件实验, 提出了一种较为可信的反应机理. 该策略的主要优势在于原位捕获胺, 使用廉价易得的硝基化合物, 丰富了 Ugi-4CR 的底物适用

范围, 解决了 Ugi-4CR 由于胺类化合物易氧化、稳定性和通用性差的问题. 同时我们课题组正在进一步扩大对更复杂的杂环化合物的研究.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

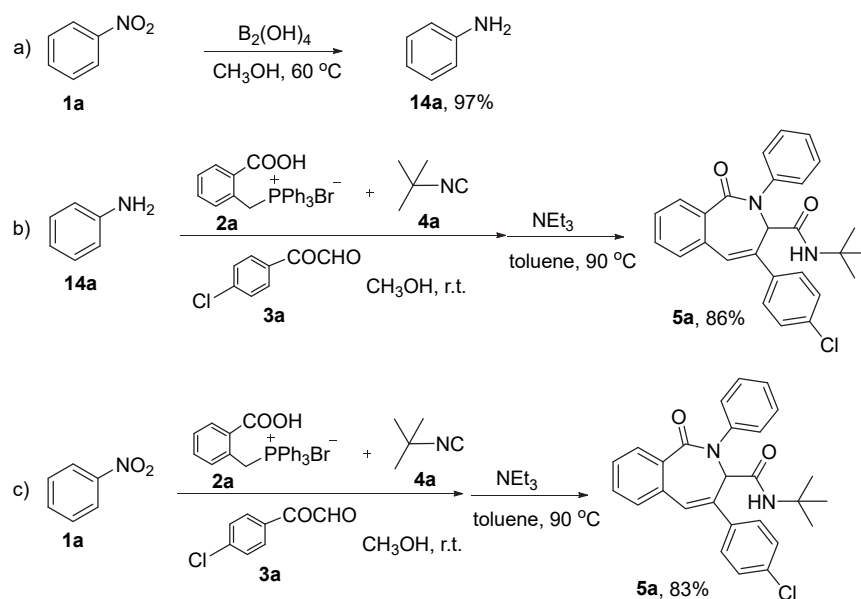
所有反应均使用预干燥的 Schlenk 管在空气氛围下进行, 反应溶剂均参照标准方法进行无水无氧处理(使用购买的商用溶剂不会影响实验结果). 柱层析使用 200~300 目硅胶, 薄层色谱(TLC)检测使用商业制备的 100~400 目硅胶板(GF254), 并且在 254 nm 进行可视化. 所获得的产物的 1H NMR 和 ^{13}C NMR 由 Varian Mercury 400 型或者 Varian Mercury 600 型核磁共振仪测定和表征, 以 $CDCl_3$ 为溶剂, TMS 为内标. 其他商品化试剂购买后, 无需纯化直接使用.

3.2 实验方法

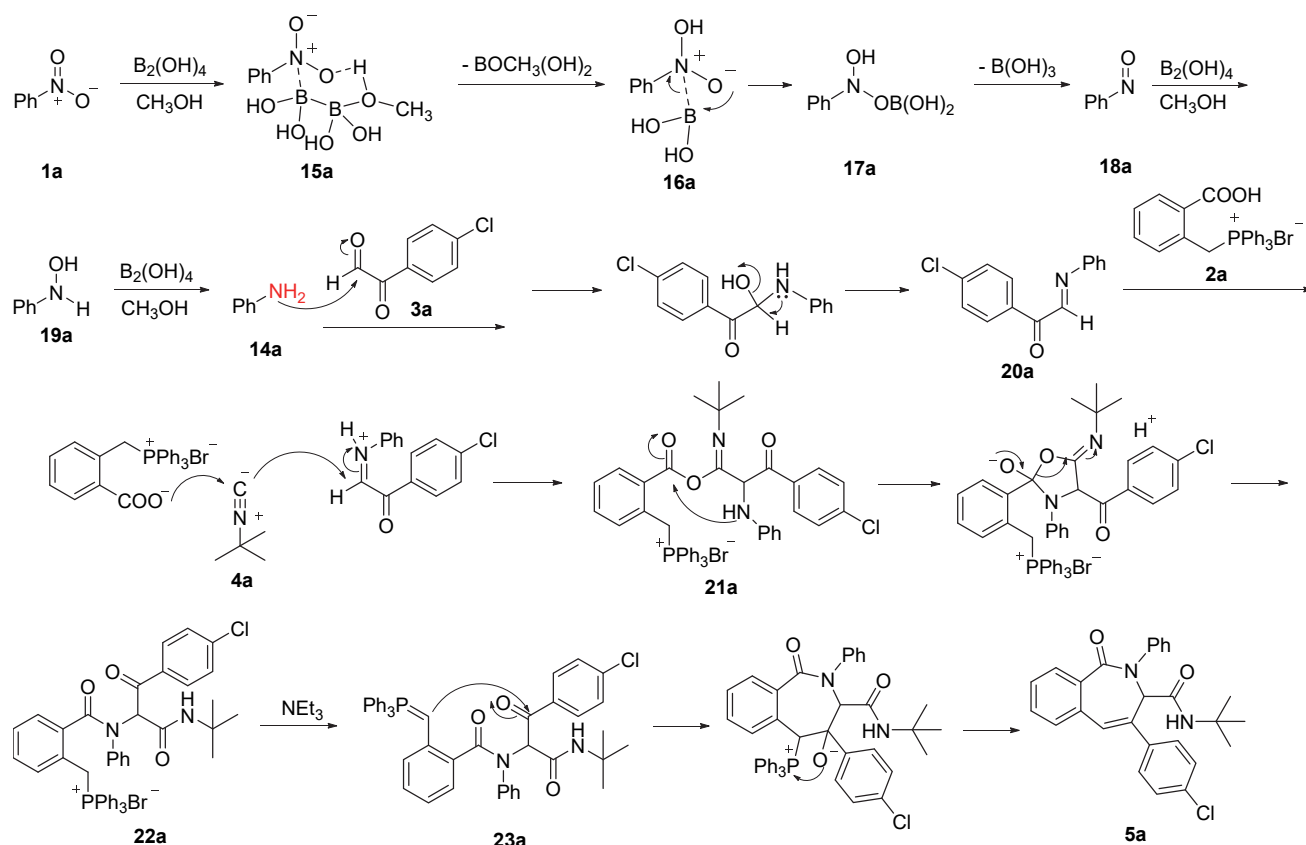
3.2.1 化合物 **5a**~**5g** 的合成

将硝基苯 **1** (123 mg, 1.0 mmol), $B_2(OH)_4$ (448 mg, 5.0 mmol) 和 MeOH (5 mL) 添加到 25 mL Schlenk 管中, 并将反应混合物于 60 °C 下加热 10 h, 然后将 **2** (525 mg, 1.1 mmol), **3** (185 mg, 1.1 mmol), **4** (91.3 mg, 1.1 mmol) 的反应混合物加入反应体系中, 在室温下于空气中反应 24 h. 之后, 加入碱 NEt_3 (333 mg, 3.3 mmol) 和甲苯溶剂于 90 °C 下继续反应. TLC 监测至反应结束后, 通过柱色谱法得到目标化合物 **5**.

N-叔丁基-4-(4-氯苯基)-1-氧代-2-苯基-2,3-二氢-



图式 2 控制实验
Scheme 2 Control experiments



图式3 可能的反应机理

Scheme 3 Plausible reaction mechanism

1*H*-苯并[*c*]氮杂-3-甲酰胺(**5a**): 白色固体, 356 mg, 产率 83%. m.p. 165~166 °C; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.08 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.50 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.44 (t, $J=7.9$ Hz, 1H), 7.41~7.29 (m, 10H), 7.10 (s, 1H), 5.65 (s, 1H), 5.10 (s, 1H), 0.95 (s, 9H); ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ : 167.73, 166.35, 144.45, 142.03, 138.29, 134.55, 134.29, 133.82, 130.36, 129.55, 129.46, 129.34, 129.30, 128.75, 127.49, 127.13, 126.72, 67.13, 66.97, 51.55, 27.74; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{27}H_{26}ClN_2O_2$ $[M+H]^+$ 445.1677; found 445.1685.

N-叔丁基-4-(4-氯苯基)-1-氧代-2-对甲苯基-2,3-二氢-1*H*-苯并[*c*]氮杂-3-甲酰胺(**5b**): 白色固体, 376 mg, 产率 85%. m.p. 178~180 °C; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.07 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.49 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.43 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.35 (s, 4H), 7.31 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.24 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.08 (s, 1H), 5.66 (s, 1H), 5.07 (s, 1H), 2.34 (s, 3H), 0.95 (s, 9H); ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ : 166.87, 166.28, 143.77, 142.14, 138.31, 135.17, 134.50, 134.20, 133.69, 131.85, 131.07, 130.58, 130.12, 129.28, 128.66, 127.90, 127.57, 126.94, 67.08, 51.52, 27.84, 18.14; HRMS

(ESI-TOF) calcd for $C_{28}H_{28}ClN_2O_2$ $[M+H]^+$ 459.1834; found 459.1841.

N-叔丁基-4-(4-氯苯基)-1-氧代-2-(邻甲苯基)-2,3-二氢-1*H*-苯并[*c*]氮杂-3-甲酰胺(**5c**): 白色固体, 321 mg, 产率 70%. m.p. 227~229 °C; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.11 (d, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.68 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.51 (d, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J=7.1$ Hz, 2H), 7.32~7.29 (m, 5H), 7.21 (s, 1H), 7.12 (s, 1H), 5.63 (s, 1H), 4.96 (s, 1H), 2.07 (s, 3H), 0.95 (s, 9H); ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ : 166.87, 166.28, 143.77, 142.14, 138.31, 135.17, 134.50, 134.20, 133.69, 131.85, 131.07, 130.58, 130.12, 129.28, 128.75, 128.66, 127.90, 127.57, 127.10, 126.94, 67.08, 51.52, 27.84, 18.14; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{28}H_{28}ClN_2O_2$ $[M+H]^+$ 459.1834; found 459.1847.

4-(4-氯苯基)-*N*-环己基-1-氧代-2-对甲苯基-2,3-二氢-1*H*-苯并[*c*]氮杂-3-甲酰胺(**5d**): 白色固体, 427 mg, 88%. m.p. 196~198 °C; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.06 (d, $J=7.0$ Hz, 1H), 7.48~7.29 (m, 8H), 7.24~7.18 (m, 3H), 7.10 (s, 1H), 5.70 (s, 1H), 5.12 (s, 1H), 3.47 (s, 1H), 2.35 (s, 3H), 1.50 (d, $J=15.1$ Hz, 4H), 1.27 (s, 1H),

1.18 (s, 2H), 1.04 (s, 1H), 0.81 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 0.63 (d, $J=11.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 167.88, 166.46, 141.99, 141.51, 138.45, 137.41, 134.49, 134.08, 133.67, 131.73, 131.08, 130.42, 130.14, 129.29, 128.93, 128.66, 127.14, 126.43, 66.86, 48.44, 32.43, 25.22, 24.51, 21.09; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{ClN}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 485.1990; found 485.1998.

N-叔丁基-2,4-双(4-氯苯基)-1-氧代-2,3-二氢-1*H*-苯并[c]氮杂-3-甲酰胺(**5e**): 白色固体, 384 mg, 产率 80%. m.p. 116~118 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 8.07 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.52 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.44 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.42~7.27 (m, 9H), 7.12 (s, 1H), 5.55 (s, 1H), 5.04 (s, 1H), 0.93 (s, 9H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 167.63, 166.05, 142.96, 141.51, 137.87, 134.74, 134.02, 133.69, 132.99, 131.89, 131.23, 130.48, 129.54, 129.43, 128.77, 128.70, 128.30, 126.95, 66.85, 51.59, 27.85; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 479.1288; found 479.1295.

2-(3-(叔丁基氨基甲酰基)-1-氧代-4-对甲苯基-1,3-二氢-2*H*-苯并[c]氮杂-2-基)苯甲酸甲酯(**5f**): 白色固体, 290 mg, 产率 60%. m.p. 226~228 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 8.64 (s, 1H), 7.88~7.84 (m, 2H), 7.51~7.31 (m, 7H), 7.24 (d, $J=6.9$ Hz, 2H), 6.99 (s, 1H), 6.81 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 5.33 (s, 1H), 3.99 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 1.03 (s, 9H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 167.74, 167.51, 166.81, 145.00, 143.15, 137.98, 137.86, 134.25, 134.02, 133.44, 130.76, 130.36, 129.68, 129.56, 128.96, 128.45, 128.07, 127.64, 126.74, 126.57, 126.45, 66.82, 52.71, 51.19, 27.91, 21.30; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 483.2278; found 483.2285.

2-(3-(叔丁基甲酰基)-4-(4-氯苯基)-1-氧代-1*H*-苯并[c]氮杂-2(3*H*)-基)苯甲酸甲酯(**5g**): 白色固体, 327 mg, 产率 65%. m.p. 236~237 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 8.68 (s, 1H), 7.89 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 7.86 (d, $J=4.5$ Hz, 1H), 7.56 (d, $J=6.8$ Hz, 2H), 7.47~7.32 (m, 7H), 7.00 (s, 1H), 6.76 (s, 1H), 5.27 (s, 1H), 3.99 (s, 3H), 1.03 (s, 9H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 167.58, 167.47, 166.60, 143.98, 143.07, 139.33, 134.05, 133.74, 133.54, 130.89, 130.44, 129.86, 129.86, 129.10, 129.02, 128.06, 127.94, 126.94, 126.40, 120.06, 109.98, 66.79, 52.76, 51.30, 27.8; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{ClN}_2\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 503.1732; found 503.1736.

3.2.2 化合物 **9a**~**9d** 的合成

将硝基苯 **1** (123 mg, 1.0 mmol), $\text{B}_2(\text{OH})_4$ (448 mg, 5.0 mmol)和 MeOH (5 mL)加到 25 mL Schlenk 管中, 并

将反应混合物于 60 °C 下加热 10 h. 然后加入酮醛 **7** (185 mg, 1.1 mmol)搅拌, 5 min 后加入叠氮苯甲酸 **6** (179 mg, 1.1 mmol). 在室温下于空气中搅拌 10 min 后加入异腈 **8** (91 mg, 1.1 mmol). 常温下反应 24 h, TLC 监控反应结束后, 用旋转蒸发仪在减压下将甲醇旋干, 加入甲苯溶剂(5 mL), 并将三苯基膦(388 mg, 1.48 mmol)添加到反应体系中进行反应. TLC 监测反应结束后, 通过柱色谱法得到含氮杂环化合物 **9**.

N-叔丁基-2-(4-氯苯基)-5-氧代-4-苯基-4,5-二氢-3*H*-苯并[e][1,4]二氮杂-3-甲酰胺(**9a**): 白色固体, 290 mg, 产率 65%. m.p. 184~186 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.03 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.76 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.58 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.49~7.27 (m, 9H), 5.53 (s, 2H), 0.97 (s, 9H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 166.89, 164.36, 163.79, 145.79, 143.16, 137.82, 135.87, 132.36, 130.85, 129.82, 129.21, 128.97, 128.04, 127.07, 126.84, 126.55, 126.36, 63.74, 51.89, 28.01; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{ClN}_3\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 446.1630; found 446.1635.

2-(4-溴苯基)-*N*-叔丁基-5-氧代-4-苯基-4,5-二氢-3*H*-苯并[e][1,4]二氮杂-3-甲酰胺(**9b**): 白色固体, 300 mg, 产率 61%. m.p. 205~206 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.03 (d, $J=9.1$ Hz, 1H), 7.69 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.58 (t, $J=9.5$ Hz, 3H), 7.45 (t, $J=7.4$ Hz, 3H), 7.39~7.27 (m, 4H), 5.52 (d, $J=4.1$ Hz, 2H), 0.97 (s, 9H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 166.88, 164.35, 163.92, 145.79, 143.15, 136.32, 132.37, 132.18, 130.86, 129.82, 129.14, 128.05, 127.06, 126.87, 126.54, 126.36, 63.70, 51.89, 28.00; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{BrN}_3\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 490.1125; found 490.1133.

2-(4-溴苯基)-*N*-叔丁基-8-氯-5-氧代-4-苯基-4,5-二氢-3*H*-苯并[e][1,4]二氮杂-3-甲酰胺(**9c**): 白色固体, 315 mg, 产率 60%. m.p. 104~105 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.97 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.68 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.58 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.50~7.28 (m, 7H), 5.52 (s, 1H), 5.46 (s, 1H), 1.01 (s, 9H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 166.18, 164.96, 164.06, 146.80, 143.04, 138.31, 135.80, 132.46, 132.38, 129.95, 129.29, 128.27, 127.04, 126.99, 126.70, 126.42, 125.18, 63.63, 52.19, 28.11; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{BrClN}_3\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 524.0735; found 524.0747.

N-叔丁基-8-氯-2-(4-氯苯基)-5-氧代-4-苯基-4,5-二氢-3*H*-苯并[e][1,4]二氮杂-3-甲酰胺(**9d**): 白色固体, 295 mg, 产率 61%. m.p. 98~99 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.97 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.68 (d, $J=8.7$ Hz,

2H), 7.58 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.47~7.43 (m, 3H), 7.39~7.29 (m, 4H), 5.52 (s, 1H), 5.46 (s, 1H), 1.01 (s, 9H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 166.11, 164.90, 164.00, 146.73, 142.98, 138.25, 135.74, 132.39, 132.31, 129.88, 129.22, 128.20, 126.97, 126.92, 126.64, 126.36, 125.12, 63.57, 52.12, 28.04; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 480.1240; found 480.1252.

3.2.3 化合物 **13a**~**13e** 的合成

将硝基苯 **1** (123 mg, 1.0 mmol), $\text{B}_2(\text{OH})_4$ (448 mg, 5.0 mmol) 和 MeOH (5 mL) 加到 25 mL Schlenk 管中, 并将反应混合物于 60 °C 下加热 10 h. 然后将 **10** (439 mg, 1.1 mmol), **11** (134 mg, 1.1 mmol), **12** (91 mg, 1.1 mmol) 的反应混合物加入反应体系中, 在室温下于空气中反应 24 h. 之后, 加入碱 NEt_3 (333 mg, 3.3 mmol) 和甲苯溶剂于 90 °C 下继续反应. TLC 监测至反应结束后, 通过柱色谱法得到目标杂环化合物 **13**.

N-叔丁基-8-氯-2-(4-氯苯基)-3-苯基-1,2-二氢异喹啉-1-甲酰胺(**13a**): 白色固体, 213 mg, 产率 51%. m.p. 188~189 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.53 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.33~7.27 (m, 4H), 7.25~7.20 (m, 3H), 7.06 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 6.54 (s, 1H), 6.14 (s, 1H), 5.27 (s, 1H), 1.23 (s, 9H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 170.00, 145.46, 140.43, 136.24, 131.25, 128.72, 128.51, 128.45, 127.78, 127.65, 127.25, 127.18, 124.42, 123.79, 123.59, 111.54, 95.18, 68.79, 51.32, 28.43; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{ClN}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 417.1728; found 417.1737.

N-叔丁基-2,3-双(4-氯苯基)-1,2-二氢异喹啉-1-甲酰胺(**13b**): 白色固体, 226 mg, 产率 51%. m.p. 178~179 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.49 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.32 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.28~7.19 (m, 5H), 7.06 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.49 (s, 1H), 5.86 (s, 1H), 5.27 (s, 1H), 1.22 (s, 9H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 169.92, 145.12, 139.75, 134.89, 134.03, 131.26, 128.81, 128.66, 128.58, 127.96, 127.52, 127.20, 124.73, 124.56, 123.84, 123.66, 111.47, 68.58, 51.36, 28.39; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 451.1338; found 451.1350.

2-(4-氯苯基)-*N*-环己基-3-苯基-1,2-二氢异喹啉-1-甲酰胺(**13c**): 白色固体, 195 mg, 产率 44%. m.p. 173~174 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.54 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.34~7.20 (m, 7H), 7.05 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 6.48 (s, 1H), 5.98 (s, 1H), 5.33 (s, 1H), 3.74 (s, 1H), 1.75 (d, $J=16.3$ Hz, 2H), 1.53~0.95 (m, 8H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 170.04, 145.45,

140.89, 136.35, 131.56, 128.68, 128.63, 128.54, 128.50, 127.77, 127.46, 127.42, 127.38, 124.61, 123.88, 123.77, 111.14, 68.26, 48.17, 32.62, 25.30, 24.31; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{ClN}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 443.1885; found 443.1893.

N-叔丁基-2,3-二苯基-1,2-二氢异喹啉-1-甲酰胺(**13d**): 白色固体, 191 mg, 产率 44%. m.p. 188~190 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.55 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.29~7.22 (m, 7H), 7.11 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 6.97 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 6.89 (t, $J=7.1$ Hz, 1H), 6.57 (s, 1H), 6.42 (s, 1H), 5.33 (s, 1H), 1.26 (s, 9H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 170.31, 146.95, 140.40, 136.52, 131.20, 128.74, 128.59, 128.56, 128.37, 128.20, 127.93, 127.06, 124.39, 122.61, 122.43, 111.56, 103.23, 69.00, 51.25, 28.48; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 383.2118; found 383.2130.

N-叔丁基-2-(4-氯苯基)-3-对甲苯基-1,2-二氢异喹啉-1-甲酰胺(**13e**): 白色固体, 207 mg, 产率 48%. m.p. 212~214 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.41 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.32~7.21 (m, 4H), 7.09 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.06 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 6.92 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.51 (s, 1H), 6.20 (s, 1H), 5.25 (s, 1H), 2.30 (s, 3H), 1.23 (s, 9H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 170.06, 145.59, 140.35, 138.31, 133.36, 131.34, 129.39, 129.19, 128.72, 128.55, 127.66, 127.13, 127.02, 123.80, 123.60, 111.02, 95.18, 68.88, 51.30, 28.55, 21.13; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{ClN}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 431.1885; found 431.1897.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **5a**~**5g**、**9a**~**9d** 和 **13a**~**13e** 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) Shi, Y.; Qin, F. W.; Wang, J.; Yan, Y. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 297 (in Chinese). (石瑛, 秦富文, 王捷, 闫艳梅, *有机化学*, **2021**, *41*, 297.) (b) Dömling, A. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 17. (c) Rotstein, B. H.; Zaretsky, S.; Rai, V.; Yudin, A. K. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8323. (d) Dömling, A.; Wang, W.; Wang, K. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3083. (e) Giustiniano, M.; Basso, A.; Mercalli, V.; Novellino, A. E.; Tron, G. C.; Zhu, J. P. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1295. (f) Rocha, R. O.; Rodrigues, M. O.; Neto, B. A. D. *ACS Catal.* **2020**, *5*, 972.
- [2] (a) Gu, Z. Y.; Ji, S. J. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 347 (in Chinese). (顾正洋, 纪顺俊, *化学学报*, **2018**, *76*, 347.) (b) Sun, M.; Zhao, L.; Ding, M. W. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 14313. (c) Ren, Z. L.; Lu, W. T.; Cai, S.; Xiao, M. M.; Yuan, Y. F.; He, P.; Ding, M. W. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 14911. (d) Kakuchi, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 46.

- [3] (a) Ugi, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 8.
 (b) Qiu, G. Y. S.; Ding, Q. P.; Wu, J. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5257.
 (c) Shaabani, S.; Dömling, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16266.
 (d) Vlaar, T.; Ruijter, E.; Maes, B. U. W.; Orru, R. V. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7084.
 (e) Guo, X. Y.; Fang, S. J.; Qian, H. F.; Feng, G. F. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 1703 (in Chinese).
 (郭小燕, 方帅军, 钱红飞, 冯高峰, 有机化学, **2021**, *41*, 1703.)
 (a) Wang, L.; Ren, Z. L.; Ding, M. W. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 641.
 (b) Martín, M. J.; Coello, L.; Fernández, R.; Reyes, F.; Rodríguez, A.; Murcia, C.; Garranzo, M.; Mateo, C.; Sánchez-Sancho, F.; Bueno, S.; Egüilior, C. D.; Francesch, A.; Munt, S.; Cuevas, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10164.
 (c) Dong, D. J.; Li, H. H.; Tian, S. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5018.
 (d) Byrne, P. A.; Gilheany, D. G. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6670.
 (e) Paterson, I.; Ng, K. K. H.; Williams, S.; Millican, D. C.; Dalby, S. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2692.
 (f) Liu, S.; Chen, W. T.; Luo, J.; Yu, Y. P. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8539.
 (g) Li, J. M.; Yong, J. P.; Huang, F. L.; Bai, S. Z. *Chem. Nat. Compd.* **2012**, *48*, 103.
 (h) Yan, Y. M.; Li, H. Y.; Ding, M. W. *Synlett.* **2020**, *31*, 73.
 (i) Chen, Y. R.; Reddy, G. M.; Lin, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5106.
 (j) Schultze, C.; Schmidt, B. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 5210.
 (k) Menger, M.; Christmann, M. *Tetrahedron* **2019**, *75*, 10.
 (l) Begala, M.; Caboni, P.; Matos, M. J.; Deloguac, G. L. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 1711.
 (m) Xu, K.; Liu, H.; Liu, D.; Sheng, C.; Shen, J. F.; Zhang, W. B. *Tetrahedron* **2018**, *74*, 5996.
 (n) Wang, L.; Guan, Z. R.; Ding, M. W. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 2413.
 (o) Sun, M.; Wan, Q.; Ding, M. W. *Tetrahedron* **2019**, *75*, 3441.
 [4] Beck, B.; Picard, A.; Herdtweck, E.; Dömling, A. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 39.
 [5] (a) Liu, N.; Chao, F.; Liu, M. G.; Huang, N. Y.; Zou, K.; Wang, L. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 2366.
 (b) Liu, M. G.; Liu, N.; Xu, W. H.; Wang, L. *Tetrahedron* **2019**, *75*, 2748.
 [6] (a) Lei, T.; Zhou, C.; Wu, L. Z.; Yang, B.; Chen, B.; Tung, C. H.; Wu, L. Z. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 879.
 (b) Zhang, X. F.; Ma, X. M.; Qiu, W. Q. *Green. Chem.* **2019**, *21*, 349.
 (c) Wang, L.; Sun, M.; Ding, M. W. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *18*, 2568.
 (d) Li, Y.; Lei, J.; Xu, J.; Tang, D. Y.; Chen, Z. Z.; Zhu, J.; Xu, C. *Chin. Chem. Lett.* **2017**, *28*, 541.
 (e) Lecinska, P.; Corres, N.; Moreno, D.; García-Valverde, M.; Marcaccini, S.; Torroba, T. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 6783.
 (f) He, P.; Nie, Y. B.; Wu, J.; Ding, M. W. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 1429.
 [7] (a) Giraudo, A.; Krall, J.; Bavo, F.; Nielsen, B.; Kongstad, K. T.; Rolando, B.; Blasio, R. D.; Gloriam, D. E.; Löffler, R.; Thiesen, L.; Harpsøe, K.; Frydenvang, K.; Boschi, D.; Wellendorph, P.; Lolli, M. L.; Jensen, A. A.; Frølundet, B. *J. Med. Chem.* **2019**, *62*, 5797.
 (b) Hu, C. F.; Lu, L.; Wan, J. P.; Wen, C. P. *Curr. Med. Chem.* **2017**, *24*, 2241.
 (c) Danopoulos, A. A.; Simler, T.; Braunstein, P. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9228.
 (d) Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9228.
 (e) Dodd, A.; Peters, M.; Tamm, M. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 6994.
 (f) Huynh, H. V. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457.
 (g) Xuan, J.; Cao, X.; Cheng, X. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5154.
 (h) Saha, P.; Saikia, A. K. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 2820.
 (i) Guan, Z. R.; Liu, Z. M.; Wan, Q.; Ding, M. W. *Tetrahedron* **2020**, *76*, 131101.
 (j) Cheng, Y.; Xiang, J. C.; Wu, A. X. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 550.
 (k) Liu, N. J.; Cao, S.; Wu, J. J.; Shen, L.; Yu, J. L.; Zhang, J.; Li, H.; Qian, X. H. *Mol. Diversity* **2010**, *14*, 501.
 [8] (a) Ghabraie, E.; Balalaie, S.; Mehrparvar, S.; Rominger, F. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 7926.
 (b) Sharma, N.; Li, Z. H.; Sharma, U. K.; Eycken, E. V. V. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3884.
 (c) Che, C.; Yang, B.; Jiang, X. L.; Shao, T. F.; Yu, Z. X.; Tao, C. Y.; Li, S.; Lin, S. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 436.
 (d) Alcaide, B.; Almendros, P.; Aragoncillo, C.; Callejo, R.; Ruiz, M. P. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10154.
 (e) Maghari, S.; Ramezanpour, S.; Balalaie, S.; Darvish, F.; Rominger, F.; Bijanzadeh, H. R. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 6450.
 (f) Kumar, A.; Li, Z. H.; Sharma, S. K.; Parmar, V. S.; Eycken, E. V. V. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1874.
 (g) Xia, L.; Li, S.; Chen, R.; Liu, K.; Chen, X. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 3120.
 (h) Polindara-Garcia, L. A.; Miranda, L. D. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5408.
 (i) Tyagi, V.; Khan, S.; Giri, A.; Gauniyal, H. M.; Sridhar, B.; Chauhan, P. M. S. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3126.
 (j) Pandey, S.; Khan, S.; Singh, A.; Gauniyal, H. M.; Kumar, B.; Chauhan, P. M. S. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 10211.
 (k) Tyagi, V.; Khan, S.; Bajpai, V.; Gauniyal, H. M.; Kumar, B.; Chauhan, P. M. S. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1414.
 (l) Zhou, F.; Liu, J.; Ding, K.; Liu, J.; Cai, Q. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 5346.
 (m) Ye, X.; Xie, C.; Pan, Y.; Han, L.; Xie, T. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4240.
 [9] (a) Shang, T. Y.; Liu, Y. *Chem. Reagents* **2019**, *41*, 882 (in Chinese).
 (商天奕, 刘琰, 化学试剂, **2019**, *41*, 882.)
 (b) Corriu, R. J. P.; Geng, B.; Moreau, J. J. E. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1443.
 (c) Che, C.; Li, S.; Jiang, X. L.; Quan, J. M.; Lin, S.; Yang, Y. *Org. Lett.* **2010**, *20*, 4682.
 (d) Xu, Z. G.; Moliner, F. D.; Cappelli, A. P.; Hulme, C. *Org. Lett.* **2013**, *11*, 2738.
 (e) Ramazani, A.; Rezaei, A. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2852.
 (f) Tian, G. L.; Song, L. L.; Li, Z. H.; Robeyns, K.; Meervelt, L. V.; Eycken, E. V. V. *Org. Lett.* **2020**, *21*, 8441.
 [10] Sharma, N.; Li, Z.; Sharma, U. K.; Eycken, E. V. V. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3884.
 [11] (a) Ren, Z. L.; Cai, S.; Liu, Y. Y.; Xie, Y. Q.; Yuan, D.; Lei, M.; He, P.; Wang, L. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 11014.
 (b) He, X. K.; Cai, B. G.; Yang, Q. Q.; Wang, L.; Xuan, J. *Chem. Asian. J.* **2019**, *14*, 3269.
 (c) Xie, Y. B.; Ye, S. P.; Chen, W. F.; Hu, Y. L.; Li, D. J.; Wang, L. *Asian J. Org. Chem.* **2017**, *6*, 746.
 (d) Wang, L.; Xie, Y. B.; Huang, N. Y.; Yan, J. Y.; Hu, W. M.; Liu, M. G.; Ding, M. W. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4010.
 (e) Yang, Q. L.; Song, Y. Y.; Yu, P.; Wang, L.; Liu, M. G.; Huang, N. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 3177 (in Chinese).
 (杨权力, 宋玉叶, 余平, 王龙, 刘明国, 黄年玉, 有机化学,

- 2017, 37, 3177.)
- [12] (a) Yang, Q. Q.; Liu, N.; Yan, J. Y.; Ren, Z. L.; Wang, L. *Asian J. Org. Chem.* **2020**, 9, 116.
(b) Tian, A. Q.; Liu, S.; Ren, Z. L.; Wang, L.; Li, D. S. *J. Iran. Chem. Soc.* **2020**, 17, 1339.
(c) Chao, F.; Xu, W. H.; Ren, Z. L.; Wang, L. *Russ. J. Gen. Chem.* **2019**, 89, 2558.
(d) Liu, N.; Chao, F.; Huang, Y.; Wang, Y.; Meng, Xu.; Wang, L.; Liu, X. *Tetrahedron Lett.* **2019**, 60, 151259.
(e) Liu, N.; Tian, A. Q.; Ren, Z. L.; Wang, L. *ChemistrySelect* **2019**, 4, 10972.
(f) Liu, N.; Chao, F.; Yan, J.; Huang, N. Y.; Ren, Z. L.; Wang, L. *ChemistrySelect* **2019**, 4, 11177.
(g) Wang, L.; Xie, Y. B.; Huang, N. Y.; Zhang, N. N.; Li, D. J.; Hu, Y. L.; Liu, M. G.; Li, D. S. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 779.
(h) Ye, S. P.; Xie, Y. B.; Zhao, K. Y.; Liu, Y.; Yang, J.; Li, D. J.; Wang, L. *J. Chem. Res.* **2017**, 41, 287.
(i) Wang, L.; Xie, Y. B.; Yang, Q. L.; Liu, M. G.; Zheng, K. B.; Hu, Y. L.; Huang, N. Y. *J. Iran. Chem. Soc.* **2016**, 13, 1797.
(j) Liu, Y. W.; Xie, Y. B.; Li, D. J.; Wang, L. *Russ. J. Gen. Chem.* **2015**, 85, 2163.
- [13] (a) Liu, S. S.; Zhou, Y. M.; Sui, Y. B.; Liu, H.; Zhou, H. F. *Org. Chem. Front.* **2017**, 4, 2175.
(b) Chen, D.; Zhou, Y.; Zhou, H. F.; Liu, S. S.; Liu, Q. X.; Zhang, K. L.; Uozumi, Y. *Synlett* **2018**, 29, 1765.
(c) Liu, Q.; Sui, Y.; Zhang, Y.; Zhang, K. L.; Chen, Y. S.; Zhou, H. F. *Synlett* **2020**, 31, 275.
(d) Lu, H.; Geng, Z.; Li, J.; Zou, D. P.; Wu, Y. S.; Wu, Y. J. *Org. Lett.* **2016**, 18, 2774.

(Fan, Y.)