

镍催化吡啶/喹啉鎓盐分子内去芳构化芳基加成反应

芦 军 李奇闯 梁仁校 贾义霞*

(浙江工业大学化工学院 杭州 310014)

摘要 发展了溴化镍催化下吡啶/喹啉鎓盐与溴代芳烃的分子内去芳构化加成反应。在锌粉作还原剂条件下, 镍催化的溴代芳烃与吡啶/喹啉鎓盐碳氮双键的分子内 Grignard 型加成反应顺利发生, 实现了吡啶/喹啉的去芳构化, 并以中等至良好的收率合成了一系列具有二氢吡啶/二氢喹啉结构单元的螺环吡啶酮类化合物。

关键词 吡啶; 喹啉; 芳基化; 去芳构化; 镍

Nickel-Catalyzed Intramolecular Dearomative Arylation of Pyridiniums and Quinoliniums

Lu, Jun Li, Qichuang Liang, Renxiao Jia, Yixia*

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

Abstract A nickel-catalyzed intramolecular dearomative arylation reaction of pyridiniums and quinoliniums is developed. In the presence of zinc powder as a reducing agent, the intramolecular Grignard-type addition of arylbromides to the C=N bonds of pyridiniums and quinoliniums proceeds smoothly to render pyridines and quinolines dearomatization, leading to a range of spirooxindole derivatives bearing dihydropyridine and dihydroquinoline moieties in moderate to good yields.

Keywords pyridine; quinoline; arylation; dearomatization; nickel

3,3'-位含有哌啶或四氢喹啉结构单元的螺环吡啶酮类化合物广泛存在于天然产物分子和生物碱中, 如螺环哌啶吡啶酮衍生物具有重要的生物活性, 可作模拟肽及MDM2 抑制剂等, 且具有抗癌作用, 螺环四氢喹啉吡啶酮则具有抗肿瘤活性(图 1)^[1]。因此, 该类化合物的合成研究备受关注, 目前主要通过靛红亚胺的转化来实现, 如靛红亚胺先通过分子间烯丙基化^[2]或氮杂-Henry^[3]、Vinylogous Mannich^[4]等亲核加成反应^[5]后再分子内环

化、靛红亚胺的分子内直接亲核环化反应^[6]以及靛红亚胺参与的 Povarov 反应^[7]和 Pictet-Spengler 反应等^[8]。除此之外, 2-吡啶酮的分子内胺化也是合成该类化合物的有效方法^[9]。显然, 上述合成方法通常需要多步合成, 反应路线长, 目前尚无在吡啶酮 3-位高效构筑螺环哌啶或四氢喹啉的通用方法。

近年来, 过渡金属催化的吡啶/喹啉等缺电子氮杂芳烃及其活化鎓盐的分子内去芳构化反应已成为合成

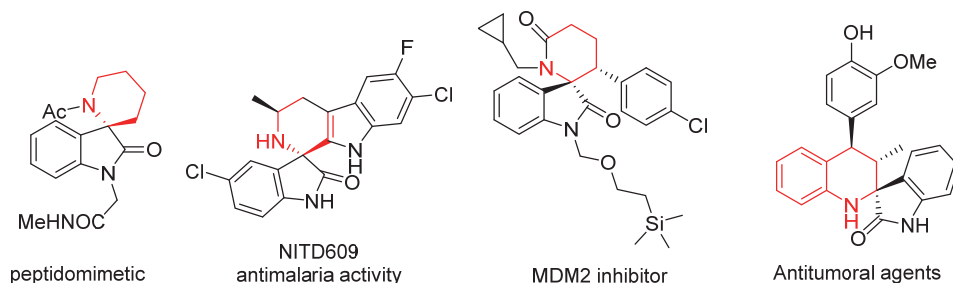


图 1 含哌啶/四氢喹啉螺环吡啶酮结构的生物活性分子

Figure 1 Bioactive molecules having spirooxindole frameworks bearing piperidines/tetraquinolines

* Corresponding author. E-mail: yxjia@zjut.edu.cn

Received February 14, 2023; revised April 3, 2023; published online April 13, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22071217, 91956117).

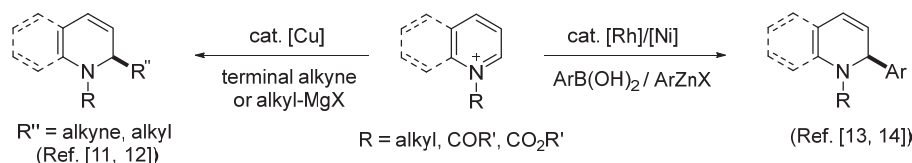
国家自然科学基金(Nos. 22071217, 91956117)资助项目。

脂肪族六元氮杂环化合物的重要方法^[10]. Schreiber、Ma、Arndtsen 及 Aponick 等^[11]研究组分别报道了在手性铜催化下末端炔烃对异喹啉、吡啶及喹啉等缺电子氮杂芳烃的活泼鎓盐的不对称 1,2-亲核加成反应. Feringa 小组和 Harutyunyan 小组^[12]则分别实现了铜催化下有机锌或格氏试剂对吡啶鎓盐的不对称加成反应. Doyle 等^[13]报道了在手性镍催化下, 吡啶鎓盐可与芳基锌试剂高效偶联, 实现高对映选择性地芳基加成反应. 而以贵金属铑为催化剂, Belyk, Wang 及 Karimov 等^[14]则实现了吡啶/喹啉鎓盐与芳基硼酸的不对称加成反应. 不难发现, 上述氮杂芳烃鎓盐的去芳构化亲核加成反应往往需要使用亲核性有机金属试剂(Scheme 1, a), 这些试剂通常由相应的亲电试剂卤代烃制备而得. 显然, 卤代烃对氮杂芳烃或其鎓盐的直接 Grignard 型加成反应更具原子经济性和步骤经济性. 最近, 我们小组和 Hou 课题组^[15]分别利用金属钴和钌为催化剂, 实现了氧化加成和 C—H 键活化启动的 2-芳基氮杂芳烃与炔烃的[3+2]去芳构化环化反应, 研究表明烯基钴及烯基钌中间体对吡啶或喹啉的 C=N 键发生分子内迁移插入或加成过程. 尽管如此, 卤代烃对吡啶或喹啉等氮杂芳烃直接加成的分子内 Grignard 型反应尚未见报道. 前期, 我们小组实现了镍催化芳基磺酸酯对醛的分子间加成反应^[16], 并通过氯/溴代芳烃对酮分子内加成, 实现了 3-羟基 2-吡啶酮及吡啶酮衍生物的合成^[17], 而 Shi 和 Xiao 课题组^[18]分别基于手性镍、钴催化剂, 实现了卤代芳烃对醛的 C=O 双键的不对称加成. 此外, Doyle 小组^[19]发展了镍催化芳基碘化物对亚胺鎓盐的直接加成反应. 受这些研究启发, 我们探索了分子内溴代芳烃对吡啶/喹啉鎓盐的 Grignard 型加成反应, 以酰胺为链接基团, 在实现吡啶/喹啉鎓盐去芳构化的同时, 高效合成了一系列 3,3'-位含二氢吡啶或二氢喹啉单元的螺环吡啶酮类化合物(Scheme 1, b).

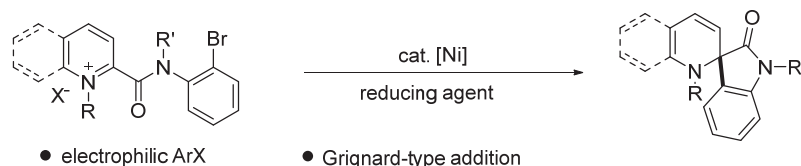
1 结果与讨论

首先以 *N*-邻卤芳基吡啶-2-甲酰胺鎓盐 **1a** 为模型底物研究其分子内去芳构化芳基加成反应. 如表 1 所示, 初步反应显示以 10 mol% Ni(PPh₃)₂Br₂ 为催化剂前体, 2,2'-联吡啶为配体, 锌粉为还原剂, 在四氢呋喃中 120 °C 油浴反应 12 h, 该 Grignard 型芳基加成反应顺利发生, 可以 55% 的收率获得去芳构化目标产物 3-螺二氢吡啶吡啶酮 **2a**(表 1, Entry 1). 溶剂实验发现, 在极性质子溶剂甲醇或非质子性溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺中, 反应均不发生, 两种溶剂对反应有明显的抑制作用(表 1, Entries 2, 3). 使用较高沸点的醚类溶剂 1,4-二氧六环时, 反应收率可提高到 62%(表 1, Entry 4). 随即, 在 1,4-二氧六环溶剂中对催化剂前体进行了简单考察. 当直接使用 NiBr₂•DME 为催化剂时, 反应仅能获得少量的产物(表 1, Entry 5), 而以 Ni(PCy₃)₂Cl₂ 为催化剂时, 反应收率则降至 46%(表 1, Entry 6). 温度对反应也有明显影响, 将油浴温度降至 100 °C 时, 反应收率降至 52%(表 1, Entry 7). 此外, 相比溴化物, 以芳基氯化物 **1a'** 为底物时目标产物 **2a** 的收率降低至 48%(表 1, Entry 8). 为进一步提升反应收率, 对氮配体进行了筛选. 结果表明, 以 1,10-菲咯啉为配体时反应收率稍提升(65%), 而在三联吡啶 **L1**、喹啉噻唑啉 **L2** 以及甲基联吡啶 **L3** 等配体下, 反应收率均有所降低(表 1, Entries 9~12). 此外, 使用单齿型 4-二甲氨基吡啶(DMAP)为配体时, 产物收率与联吡啶相当(表 1, Entry 13). 最后, 当提高 DMAP 用量至 1.0 equiv. 时, 产物 **2a** 的收率可提高至 71%(表 1, Entry 14). 当将反应体系中还原剂锌粉替换为锰粉和镁粉时, 均未观察到目标产物的生成(表 1, Entry 15). 对照实验表明, 当不添加锌粉或催化剂 Ni(PPh₃)₂Br₂ 时, 反应均不能发生(表 1, Entries 16, 17). 值得说明的是, 未形成鎓盐的吡啶底物在上述较优条件下不发生反应.

(a) TM-catalyzed intermolecular dearomative nucleophilic addition of pyridiniums/quinoliniums



(b) This work: Ni-catalyzed intramolecular dearomative arylation of pyridiniums/quinoliniums

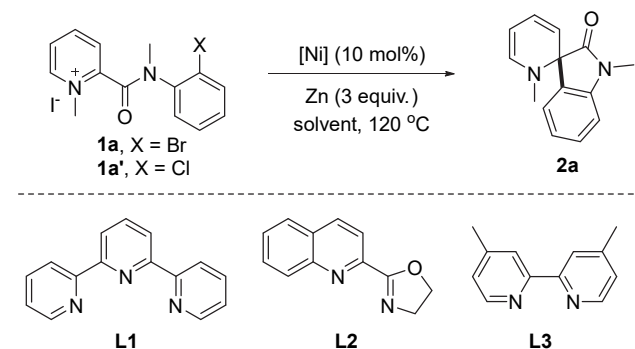


图式 1 过渡金属催化吡啶/喹啉鎓盐的去芳构化加成反应

Scheme 1 Transition-metal-catalyzed dearomative addition of pyridinium/quinoliniums

表 1 反应条件优化^a

Table 1 Condition optimization



Entry	Solvent	Catalyst	Ligand	Yield ^b /%
1	THF	Ni(PPh ₃) ₂ Br ₂	Bpy	55
2	DMF	Ni(PPh ₃) ₂ Br ₂	Bpy	0
3	MeOH	Ni(PPh ₃) ₂ Br ₂	Bpy	0
4	Dioxane	Ni(PPh ₃) ₂ Br ₂	Bpy	62
5	Dioxane	NiBr ₂ ·DME	Bpy	<5
6	Dioxane	Ni(PCy ₃) ₂ Cl ₂	Bpy	46
7 ^c	Dioxane	Ni(PPh ₃) ₂ Br ₂	Bpy	52
8 ^d	Dioxane	Ni(PPh ₃) ₂ Br ₂	Bpy	48
9	Dioxane	Ni(PPh ₃) ₂ Br ₂	1,10-Phen	65
10	Dioxane	Ni(PPh ₃) ₂ Br ₂	L1	55
11	Dioxane	Ni(PPh ₃) ₂ Br ₂	L2	60
12	Dioxane	Ni(PPh ₃) ₂ Br ₂	L3	58
13 ^e	Dioxane	Ni(PPh ₃) ₂ Br ₂	DMAP	62
14 ^f	Dioxane	Ni(PPh ₃) ₂ Br ₂	DMAP	71
15 ^g	Dioxane	Ni(PPh ₃) ₂ Br ₂	DMAP	0
16 ^h	Dioxane	Ni(PPh ₃) ₂ Br ₂	DMAP	0
17	Dioxane		DMAP	0

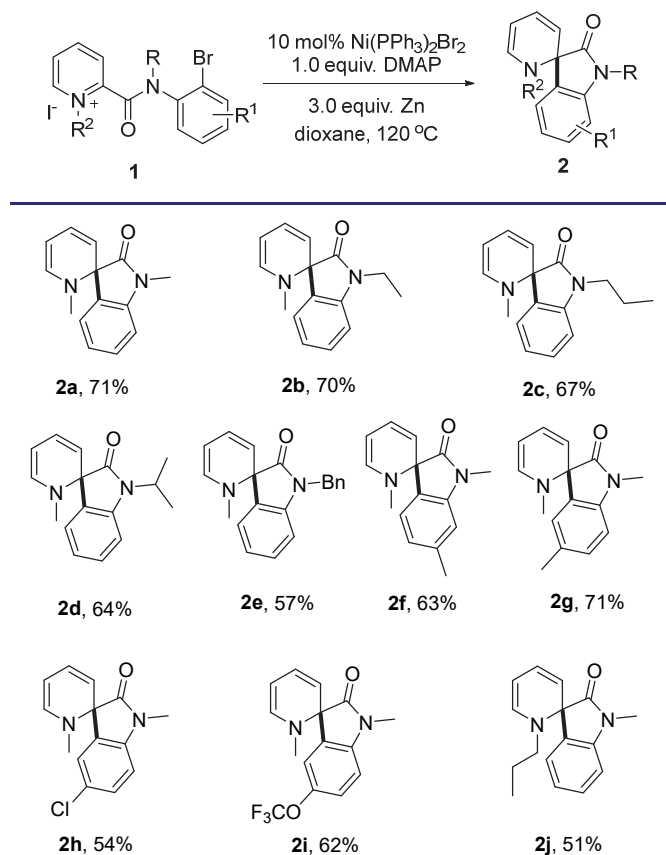
^a Reaction conditions: **1a** (0.2 mmol), catalyst (0.02 mmol), ligand (0.024 mmol) and Zn (0.6 mmol) in solvent at 120 °C for 12 h. ^b Isolated yield. ^c At 100 °C. ^d **1a'** (0.2 mmol) was used instead of **1a**. ^e 0.048 mmol of DMAP. ^f 0.2 mmol of DMAP. ^g 0.6 mmol of Mn or Mg powder was used instead of Zn. ^h Without Zn powder.

建立上述较优反应条件后, 对反应底物的普适性进行了考察. 首先在酰胺氮原子上引入不同的取代基 **R**, 发现随着取代基碳链的增长, 产物的收率具有降低的趋势, *N*-乙基底物的反应以 70% 的收率获得产物 **2b**, 当取代基分别为丙基(**2c**)和异丙基(**2d**)时, 产物收率分别降低为 67% 和 64%. 进一步, 当取代基为苄基时, 产物 **2e** 的收率下降至 57%. 此外, 还对溴苯环上的取代基效应进行了考察, 甲基、氯以及三氟甲氧基等基团均能在反应中耐受, 以 54%~71% 的收率获得相应的产物 **2f**~**2i**, 其中带有吸电子基团氯及三氟甲氧基的产物收率相对稍低. 此外, 还探索了丙基取代的吡啶鎓盐的反应, 相比甲基鎓盐, 产物 **2j** 的收率可能由于空间位阻的影响而降低至 51%.

在实现镍催化吡啶鎓盐的去芳构化芳基加成反应后, 利用该催化体系对喹啉鎓盐的反应进行了研究. 由

表 2 吡啶鎓盐的底物范围^a

Table 2 Substrate scope of the pyridinium



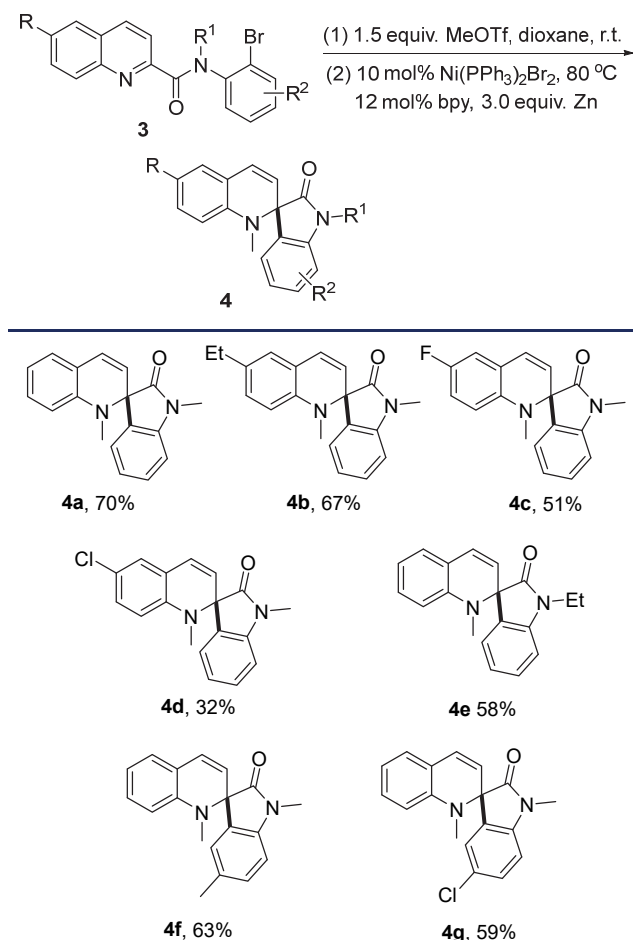
^a Reaction conditions: **1** (0.2 mmol), Ni(PPh₃)₂Br₂ (10 mol%), DMAP (1.0 equiv.) and Zn (3.0 equiv.) in dioxane at 120 °C for 12 h.

于喹啉底物与碘甲烷反应后未能获得可分离的喹啉鎓盐, 因此尝试将喹啉底物原位烷基化, 不分离其活泼鎓盐, 直接进行镍催化的去芳构化芳基加成反应. 研究发现在以 MeOTf 为甲基化试剂时, 室温下即可发生甲基化, 将喹啉转化为鎓盐, 随后在微调的催化条件下[10 mol% Ni(PPh₃)₂Br₂ 为催化剂, 12 mol% 2,2'-联吡啶为配体, 3.0 equiv. 锌粉为还原剂, 1,4-二氧六环溶剂, 80 °C] 顺利发生反应, 获得一系列含二氢喹啉的螺环吡啶酮类化合物. 对喹啉鎓盐的芳基加成反应的底物普适性也进行了考察(表 3). 相比标准产物 **4a** 70% 的收率, 在喹啉 6-位引入取代基 **R** 时, 反应收率均有降低, 吸电子基氟和氯的产物(**4c** 和 **4d**)收率明显低于供电子乙基的产物(**4b**)的收率. 酰胺氮原子上除甲基取代基外, 引入乙基取代基时产物 **4e** 的收率也降至 58%. 此外, 溴苯环上带有供电子甲基时, 产物 **4f** 的收率为 63%, 而吸电子基氯的产物 **4g** 的收率则降低至 59%.

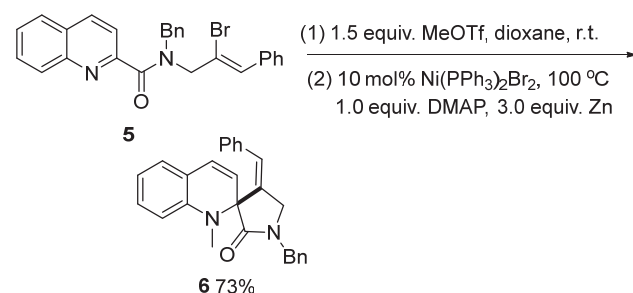
我们还合成了喹啉的烯基溴化物 **5**, 并将之作为底物在镍催化下发生去芳构化烯基加成反应, 以 73% 的收率顺利获得螺环化产物 **6** (Scheme 2).

表 3 喹啉鎓盐去芳构化芳基化反应的底物范围^a

Table 3 Substrate scope of the dearomative arylation of quinoliniums



^a Reaction conditions: **3** (0.2 mmol), MeOTf (1.5 equiv.), Ni(PPh₃)₂Br₂ (10 mol%), bpy (12 mol%) and Zn (3.0 equiv.) in dioxane at 80 °C for 12 h.

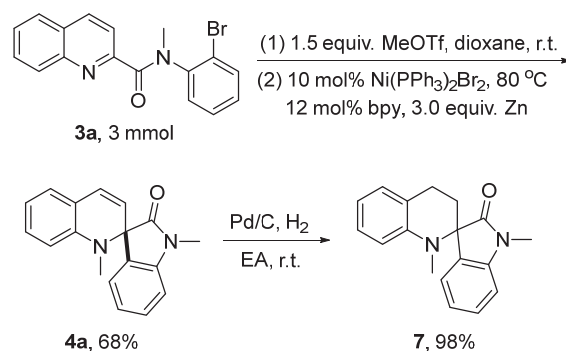


图式 2 镍催化喹啉鎓盐分子内去芳构化烯基加成反应

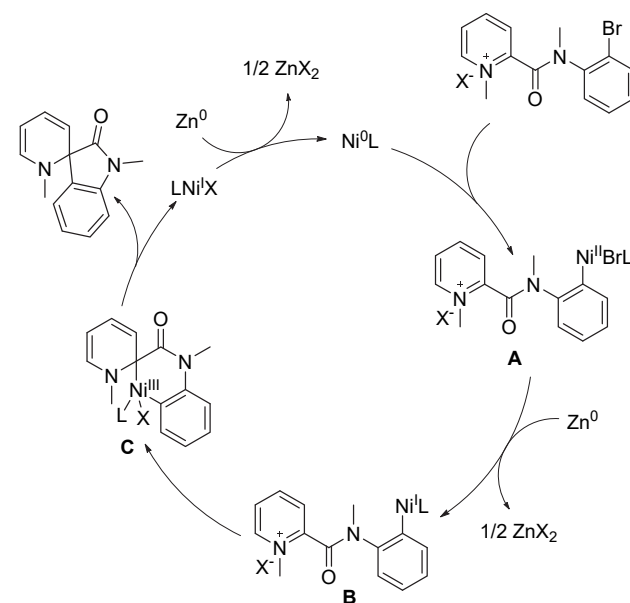
Scheme 2 Nickel-catalyzed intramolecular alkenylative dearomatization of quinoliniums

此外, 完成了克级规模的反应, 并对反应产物进行了氢化还原(Scheme 3). 3.0 mmol 的喹啉底物 **3a** 在上述建立的较优条件下顺利发生反应, 可以 68% 的收率获得产物 **4a**. 产物 **4a** 在 Pd/C 催化氢化下以 98% 的收率生成烯烃还原产物 **7**.

基于文献研究^[19], 提出了如 Scheme 4 所示可能的

图式 3 产物 **4a** 的克级规模合成及氢化Scheme 3 Gram-scale synthesis and the hydrogenation of product **4a**

反应机理. 首先零价镍与底物中芳基溴化物的碳溴键氧化加成形成二价镍中间体 **A**, 该中间体随后被锌粉还原为一价镍中间体 **B**, 中间体 **B** 的鎓盐氧化加成生成六元环中间体 **C**, 最后经还原消除得到产物并释放出一价镍, 一价镍在锌粉还原下再生零价镍, 从而完成催化循环.



图式 4 可能的反应机理

Scheme 4 Possible mechanism

2 结论

以溴化镍为催化剂, 发展了溴代芳烃与吡啶/喹啉鎓盐的分子内 Grignard 型加成反应, 在还原剂作用下实现了吡啶/喹啉鎓盐的分子内去芳构化芳基化反应, 以中等至较好的收率合成了一系列在 3-位具有螺环二氢吡啶或二氢喹啉结构的吡啶酮化合物. 相比文献中利用亲核性芳基金属试剂参与的分子间反应, 溴代芳烃对吡啶/喹啉等缺电子氮杂芳烃的鎓盐直接加成, 实现还原

偶联过程, 反应条件温和, 具有更高的原子经济性和更好的步骤经济性, 为缺电子氮杂芳烃的去芳构化反应提供了新的路径。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

实验所用溶剂使用前均按照处理溶剂的标准方法进行。¹H NMR 和 ¹³C NMR 在 Bruker AVANCE III 500 或 600 MHz 型核磁共振仪上测定, 溶剂为 CDCl₃, 内标为 TMS; HRMS 在 ThermoScientific LTQ Orbitrap XL 或 Agilent 6210 TOF LC/MS 质谱仪上测定。熔点在 Büchi B-545 熔点仪上测量, 温度未校正。柱层析使用 200~300 目硅胶, 展开剂为石油醚(b.p. 60~90 °C)和乙酸乙酯。所有实验药品均为市售分析纯试剂。

3.2 实验方法

3.2.1 分子内镍催化吡啶芳基化去芳构化反应的一般操作

在安培管中依次加入原料 **1** (0.2 mmol)、10 mol% Ni(PPh₃)₂Br₂、1.0 equiv. 的 4-二甲氨基吡啶和 3.0 equiv. 锌粉。置换三次氮气后, 通过注射器加入 2 mL 无水 1,4-二氧六环, 反应液在 120 °C 下反应 12 h。反应完成后冷却至室温, 并用乙酸乙酯稀释体系, 真空旋转蒸发仪除去溶剂, 以石油醚/乙酸乙酯(*V*:*V*=5:1)为洗脱液通过柱层析分离得到产物。

1,1'-二甲基-1'-*H*-螺[二氢吡啶-3,2'-吡啶]-2-酮(**2a**): 黄色固体, 收率 71%。m.p. 126~127 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.34 (t, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.28 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.09 (t, *J*=7.5 Hz, 1H), 6.88 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 6.64 (s, 1H), 6.04 (t, *J*=3.5 Hz, 1H), 5.79 (s, 1H), 4.74 (s, 1H), 3.69 (s, 3H), 3.23 (s, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 174.9, 144.3, 128.5, 127.6, 126.5, 125.1, 123.6, 122.7, 108.4, 108.1, 106.9, 44.7, 34.4, 26.3; HRMS (ESI) calcd for C₁₄H₁₄N₂O_{Na} [*M*+Na]⁺ 249.0998, found 249.0995。

1-乙基-1'-甲基-1'-*H*-螺[二氢吡啶-3,2'-吡啶]-2-酮(**2b**): 黄色固体, 收率 70%。m.p. 80~81 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.32 (t, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.26 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.06 (t, *J*=7.5 Hz, 1H), 6.89 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 6.62 (t, *J*=2.5 Hz, 1H), 6.04 (t, *J*=3.0 Hz, 1H), 5.81~5.80 (m, 1H), 4.72 (s, 1H), 3.80~3.75 (m, 2H), 3.65 (s, 3H), 1.27 (t, *J*=7.0 Hz, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 174.5, 143.3, 128.4, 127.8, 126.6, 125.3, 123.6, 122.6, 108.5, 108.2, 106.9, 44.8, 34.8, 34.4, 12.6; HRMS (ESI) calcd for C₁₅H₁₇N₂O [*M*+H]⁺ 241.1335, found 241.1330。

1'-甲基-1-丙基-1'-*H*-螺[二氢吡啶-3,2'-吡啶]-2-酮(**2c**): 黄色油状物, 收率 67%。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.33 (t, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.28 (d, *J*=6.5 Hz, 1H), 7.08 (t, *J*=7.0 Hz, 1H), 6.91 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 6.65 (t, *J*=2.0 Hz, 1H), 6.06 (t, *J*=3.0 Hz, 1H), 5.81~5.80 (m, 1H), 4.75 (s, 1H), 3.71~3.68 (m, 5H), 1.78~1.71 (m, 2H), 0.98 (t, *J*=7.5 Hz, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 174.9, 143.8, 128.4, 127.7, 126.7, 125.2, 123.5, 122.5, 108.4, 106.9, 44.7, 41.7, 34.4, 20.8, 11.4; HRMS (ESI) calcd for C₁₆H₁₉N₂O [*M*+H]⁺ 255.1492, found 255.1494。

1-异丙基-1'-甲基-1'-*H*-螺[二氢吡啶-3,2'-吡啶]-2-酮(**2d**): 黄色油状物, 收率 64%。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.29 (t, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.24 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.04 (t, *J*=7.5 Hz, 2H), 6.61 (t, *J*=2.5 Hz, 1H), 6.04 (t, *J*=3.0 Hz, 1H), 5.83~5.82 (m, 1H), 4.69 (s, 3H), 4.66~4.61 (m, 1H), 3.61 (s, 3H), 1.49 (d, *J*=4.5 Hz, 3H), 1.48 (d, *J*=4.5 Hz, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 174.6, 142.9, 128.1, 128.0, 126.7, 125.3, 123.5, 122.1, 109.8, 108.6, 106.9, 45.0, 43.9, 34.3, 19.3, 19.2; HRMS (ESI) calcd for C₁₆H₁₉N₂O [*M*+H]⁺ 255.1492, found 255.1495。

1-苄基-1'-甲基-1'-*H*-螺[二氢吡啶-3,2'-吡啶]-2-酮(**2e**): 黄色油状物, 收率 57%。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.30~7.24 (m, 6H), 7.26 (dd, *J*=8.0, 4.1 Hz, 1H), 7.21 (t, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.03 (t, *J*=7.5 Hz, 1H), 6.78 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 6.64 (t, *J*=2.0 Hz, 1H), 6.05 (t, *J*=3.0 Hz, 1H), 5.80~5.79 (m, 1H), 4.90 (s, 2H), 4.83 (s, 1H), 3.69 (s, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 175.0, 143.4, 135.8, 128.8, 128.4, 127.6, 127.6, 127.4, 126.6, 125.2, 123.6, 122.7, 109.1, 108.4, 107.0, 44.7, 43.9, 34.4; HRMS (ESI) calcd for C₂₀H₁₈N₂O_{Na} [*M*+Na]⁺ 325.1311, found 325.1303。

1,1',6-三甲基-1'-*H*-螺[二氢吡啶-3,2'-吡啶]-2-酮(**2f**): 白色固体, 收率 63%。m.p. 109~110 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.16 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 6.91 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 6.72 (s, 1H), 6.65 (t, *J*=2.0 Hz, 1H), 6.05 (t, *J*=3.0 Hz, 1H), 5.80~5.79 (m, 1H), 4.71 (s, 1H), 3.70 (s, 3H), 3.22 (s, 3H), 2.44 (s, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 175.2, 144.4, 138.6, 126.8, 124.8, 124.5, 123.5, 123.2, 109.0, 108.3, 106.8, 44.5, 34.4, 26.3, 21.8; HRMS (ESI) calcd for C₁₅H₁₇N₂O [*M*+H]⁺ 241.1335, found 241.1333。

1,1',5-三甲基-1'-*H*-螺[二氢吡啶-3,2'-吡啶]-2-酮(**2g**): 黄色油状物, 收率 71%。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.14 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 6.89 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 6.70 (s, 1H), 6.643 (d, *J*=2.0 Hz, 1H), 6.03 (d, *J*=2.5 Hz, 1H),

5.77 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 4.69 (s, 1H), 3.68 (s, 3H), 3.20 (s, 3H), 2.41 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 175.2, 144.4, 138.7, 126.9, 124.8, 124.5, 123.5, 123.2, 109.1, 108.3, 106.9, 44.5, 34.4, 26.3, 21.8; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{ONa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 263.1155, found 263.1151.

5-氯-1,1'-二甲基-1'*H*-螺[二氢吡啶-3,2'-吡啶]-2-酮 (**2h**): 黄色油状物, 收率 54%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.32~7.25 (m, 2H), 6.79 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.64 (t, $J=2.5$ Hz, 1H), 6.04 (t, $J=3.0$ Hz, 1H), 5.79~5.78 (m, 1H), 4.72 (s, 1H), 3.67 (s, 3H), 3.20 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 174.4, 142.9, 129.2, 128.5, 128.1, 125.7, 125.5, 123.8, 109.0, 108.5, 107.0, 44.7, 34.4, 26.5; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClN}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 261.0789, found 261.0792.

1,1'-二甲基-5-(三氟甲氧基)-1'*H*-螺[二氢吡啶-3,2'-吡啶]-2-酮 (**2i**): 黄色油状物, 收率 62%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.25~7.19 (m, 2H), 6.85 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 6.65 (t, $J=2.5$ Hz, 1H), 6.04 (t, $J=3.0$ Hz, 1H), 5.75~5.74 (m, 1H), 4.75 (s, 1H), 3.71 (s, 3H), 3.22 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 174.6, 144.8, 143.0, 129.0, 125.5, 123.9, 121.8, 119.2, 108.5, 108.3, 107.1, 44.7, 34.4, 26.5; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 311.1002, found 311.1006.

1-甲基-1'-丙基-1'*H*-螺[二氢吡啶-3,2'-吡啶]-2-酮 (**2j**): 黄色油状物, 收率 51%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.33 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.25 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.07 (t, $J=7.0$ Hz, 1H), 6.87 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.70 (t, $J=2.5$ Hz, 1H), 6.06 (t, $J=3.0$ Hz, 1H), 5.74~5.73 (m, 1H), 4.73 (s, 1H), 4.05~3.99 (m, 1H), 3.84~3.79 (m, 1H), 3.22 (s, 3H), 1.82~1.74 (m, 2H), 0.91 (t, $J=7.5$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 174.9, 144.3, 128.5, 127.9, 126.1, 125.1, 122.7, 121.9, 108.1, 108.0, 107.1, 48.8, 44.6, 26.4, 24.6, 11.4; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{ONa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 277.1311, found 277.1304.

3.2.2 分子内镍催化喹啉芳基化去芳构化反应的一般操作

在安培管中加入原料 **3** (0.2 mmol), 置换三次氮气后, 通过注射器加入 2 mL 的无水的 1,4-二氧六环溶剂和 1.5 equiv. 的三氟甲烷磺酸甲酯, 室温下搅拌 1 h, 随后加入 10 mol% $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$ 、12 mol% 2,2'-联吡啶和 3.0 equiv. 锌粉. 在 80 $^\circ\text{C}$ 下反应 12 h. 反应完成后冷却至室温, 并用乙酸乙酯稀释体系, 真空旋转蒸发仪除去溶剂, 以石油醚/二氯甲烷/乙酸乙酯 ($V:V:V=4:2:0.1$) 为洗脱液通过柱层析分离得到产物.

1,1'-二甲基-1'*H*-螺[二氢吡啶-3,2'-喹啉]-2-酮 (**4a**):

黄色固体, 收率 70%. m.p. 205~206 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.36 (d, $J=7.0$ Hz, 1H), 7.33 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.13 (t, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.07 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 6.94 (d, $J=7.0$ Hz, 1H), 6.87 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.67 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 6.56 (d, $J=9.5$ Hz, 1H), 6.56 (d, $J=7.0$ Hz, 1H), 5.19 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 3.25 (s, 3H), 2.49 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 176.1, 144.1, 141.3, 131.9, 129.8, 129.7, 127.4, 127.3, 124.9, 123.5, 121.6, 119.7, 117.4, 109.9, 108.4, 70.7, 33.1, 26.4; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{ONa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 299.1155, found 299.1152.

6'-乙基-1,1'-二甲基-1'*H*-螺[二氢吡啶-3,2'-喹啉]-2-酮 (**4b**): 黄色固体, 收率 67%. m.p. 118~119 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.37~7.32 (m, 2H), 7.08 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 6.97 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.86 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.80 (s, 1H), 6.57 (d, $J=9.5$ Hz, 1H), 6.50 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 5.21 (d, $J=9.5$ Hz, 1H), 3.25 (s, 3H), 2.56~2.52 (m, 2H), 2.48 (s, 3H), 1.22 (d, $J=7.5$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 176.2, 142.1, 141.4, 133.1, 131.9, 129.6, 129.0, 127.5, 126.9, 124.9, 123.4, 121.7, 119.7, 109.9, 108.4, 70.6, 33.1, 27.7, 26.4, 15.8; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 305.1648, found 305.1644.

6'-氟-1,1'-二甲基-1'*H*-螺[二氢吡啶-3,2'-喹啉]-2-酮 (**4c**): 黄色固体, 收率 51%. m.p. 144~145 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.33 (t, $J=7.0$ Hz, 2H), 7.07 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 6.88~6.81 (m, 2H), 6.70~6.68 (m, 1H), 6.50 (d, $J=9.5$ Hz, 1H), 6.46~6.43 (m, 1H), 5.29 (d, $J=9.5$ Hz, 1H), 3.24 (s, 3H), 2.46 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 175.9, 155.9 (d, $J=233.9$ Hz), 141.4, 140.5, 131.4, 129.8, 126.6, 124.8, 123.6 (d, $J=20.1$ Hz), 115.5, 115.3, 113.8, 113.7, 110.6 (d, $J=7.4$ Hz), 108.5, 70.5, 33.4, 26.4; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{FN}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 295.1241, found 295.1239.

6'-氯-1,1'-二甲基-1'*H*-螺[二氢吡啶-3,2'-喹啉]-2-酮 (**4d**): 黄色油状物, 收率 32%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.35 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), 7.11~7.06 (m, 2H), 6.92~6.88 (m, 2H), 6.51 (d, $J=9.5$ Hz, 1H), 6.47 (d, $J=9.0$ Hz, 1H), 5.26 (d, $J=9.5$ Hz, 1H), 3.26 (s, 3H), 2.48 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 175.7, 142.7, 141.4, 131.5, 129.9, 129.1, 126.8, 126.4, 124.9, 123.6, 123.1, 122.3, 121.2, 111.1, 108.6, 70.6, 33.3, 26.5; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ClN}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 311.0946, found 311.0947.

1-乙基-1'-甲基-1'*H*-螺[二氢吡啶-3,2'-喹啉]-2-酮

(4e): 黄色固体, 收率 58%. m.p. 134~135 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.35 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.31 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.11 (t, $J=7.0$ Hz, 1H), 7.04 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 6.93 (d, $J=7.0$ Hz, 1H), 6.87 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.66 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 6.55 (d, $J=9.5$ Hz, 1H), 6.54 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 5.18 (d, $J=9.5$ Hz, 1H), 3.81~3.77 (m, 2H), 2.48 (s, 3H), 1.30 (t, $J=7.0$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 175.6, 144.1, 140.3, 132.1, 129.8, 129.6, 127.3, 127.3, 125.1, 123.3, 121.6, 119.7, 117.4, 109.9, 108.6, 70.5, 34.9, 33.0, 12.6; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 291.1492, found 291.1491.

1,1'-三甲基-1'-H-螺[二氢吡啶-3,2'-喹啉]-2-酮(4f): 黄色油状物, 收率 63%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.17 (s, 1H), 7.12 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 6.75 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 6.66 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 6.56~6.50 (m, 2H), 5.17 (d, $J=9.5$ Hz, 1H), 3.22 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 2.29 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 176.1, 144.1, 138.9, 133.3, 132.0, 129.9, 129.8, 127.4, 127.1, 125.6, 121.6, 119.6, 117.2, 109.8, 108.2, 70.8, 33.1, 26.5, 21.0; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{ONa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 313.1311, found 313.1308.

5-氯-1,1'-二甲基-1'-H-螺[二氢吡啶-3,2'-喹啉]-2-酮(4g): 黄色固体, 收率 59%. m.p. 123-124 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.35~7.31 (m, 2H), 7.16 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 6.96 (d, $J=7.0$ Hz, 1H), 6.81 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 6.70 (t, $J=7.0$ Hz, 1H), 6.61~6.57 (m, 2H), 5.17 (d, $J=9.5$ Hz, 1H), 3.25 (s, 3H), 2.51 (d, $J=5.9$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 175.7, 139.8, 133.4, 130.0, 129.7, 129.0, 127.7, 127.5, 125.3, 120.7, 117.7, 110.0, 109.5, 70.8, 33.2, 26.6; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl-N}_2\text{ONa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 333.0765, found 333.0759.

3.2.3 镍催化喹啉烯基化去芳构化反应的一般操作

在安培管中加入原料 **5** (0.2 mmol), 置换三次氮气后, 通过注射器加入 2 mL 的无水 1,4-二氧六环溶剂和 1.5 equiv. 的三氟甲烷磺酸甲酯, 在室温下搅拌 1 h, 随后加入 10 mol% $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$ 、1.0 equiv. 的 4-二甲氨基吡啶和 3.0 equiv. 锌粉. 100 °C 下反应 12 h. 反应完成后冷却至室温, 并用乙酸乙酯稀释体系, 真空旋转蒸发仪除去溶剂, 粗产品通过柱层析分离得到相应产物.

(Z)-1-苄基-4-苄基-1'-甲基-1'-H-螺[吡咯烷-3,2'-喹啉]-2-酮(6): 黄色油状物, 收率 73%. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.40~7.31 (m, 8H), 7.03 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 6.95~6.85 (m, 4H), 6.66 (s, 1H), 6.54 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 6.50 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 5.96 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 5.37 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 4.63 (d, $J=14.4$ Hz, 1H), 4.58 (d, $J=$

14.4 Hz, 1H), 4.05~4.02 (m, 1H), 3.84~3.81 (m, 1H), 2.32 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 170.9, 144.5, 135.8, 135.5, 135.0, 129.9, 129.2, 129.0, 128.8, 128.4, 128.0, 127.4, 127.3, 127.1, 127.0, 119.5, 118.4, 116.2, 108.6, 72.2, 49.9, 47.2, 33.3; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 393.1961, found 393.1954.

3.2.4 化合物 4a 烯烃还原

在 Schlenk 管中依次加入化合物 **4a** (0.2 mmol) 和质量分数为 10% 的 Pd/C. 通过注射器加入 2 mL 的乙酸乙酯, 在氮气/氢气条件下置换三次后安装上氢气球, 反应液在室温下反应 12 h. 反应完成后过滤除去 Pd/C, 并用乙酸乙酯稀释体系, 真空旋转蒸发仪除去溶剂, 粗产品通过柱层析分离得到 1,1'-二甲基-3',4'-二氢-1'-H-螺[二氢吡啶-3,2'-喹啉]-2-酮(7), 黄色油状物, 收率 98%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.33 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.19 (d, $J=6.5$ Hz, 1H), 7.15 (t, $J=6.5$ Hz, 1H), 7.05 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 6.89 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 6.73 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 3.27 (s, 3H), 3.09~3.04 (m, 1H), 2.98~2.92 (m, 1H), 2.53 (s, 3H), 2.27~2.21 (m, 1H), 1.99~1.94 (m, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 177.9, 145.3, 142.6, 131.9, 129.0, 128.3, 127.5, 123.8, 122.9, 122.8, 117.1, 111.7, 108.3, 66.6, 34.5, 32.4, 26.4, 23.5; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{ONa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 301.1311, found 301.1306.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **1a~1j**, **2a~2j**, **3a~3g**, **4a~4g**, **5**, **6** 和 **7** 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 原始谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Kouznetsov, V. V.; Arenas, D. R. M.; Arvelo, F.; Forero, J. S. B.; Sojo, F.; Munoz, A. *Lett. Drug Des. Discovery* **2010**, *7*, 632.
(b) Rottmann, M.; McNamara, C.; Yeung, B. S. K.; Lee, M. C. S.; Zou, B.; Russell, B.; Seitz, P.; Plouffe, D. M.; Dharia, N. V.; Tan, J.; Cohen, S. B.; Spencer, K. R.; Gonzalez-Paez, G.; Lakshminarayana, S. B.; Goh, A.; Suwanarusk, R.; Jegla, T.; Schmitt, E. K.; Beck, H.-P.; Brun, R.; Nosten, F.; Renia, L.; Dartois, V.; Keller, T. H.; Fidock, D. A.; Winzeler, E. A.; Diagana, T. T. *Science* **2010**, *329*, 1175.
(c) Yeung, B. S. K.; Zou, B.; Rottmann, M.; Lakshminarayana, S. B.; Ang, S. H.; Leong, S. Y.; Tan, J.; Wong, J.; Keller-Maerki, S.; Fischli, C.; Goh, A.; Schmitt, E. K.; Krastel, P.; Francotte, E.; Kuhen, K.; Plouffe, D.; Henson, K.; Wagner, T.; Winzeler, E. A.; Petersen, F.; Brun, R.; Dartois, V.; Diagana, T. T.; Keller, T. H. *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 5155.
(d) Lesma, G.; Landoni, N.; Sacchetti, A.; Silvani, A. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 4474.
(e) Ding, Q.; Liu, J.-J.; Zhang, Z. *WO 2007104714*, **2007**.
- [2] (a) Kim, J.; Park, S. Y.; Jung, M.; Jang, W. C.; Ko, H. M. *Tetrahedron Lett.* **2022**, *88*, 153512.
(b) Jang, W. C.; Jung, M.; Ko, H. M. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 1510.
(c) Wang, C.-H.; Reilly, J.; Brand, N.; Schwartz, S.; Alluri, S.; Chan, T.-M.; Buevich, A. V.; Ganguly, A. K. *Tetrahedron Lett.*

- 2021, 51, 6213.
- [3] (a) Hajra, S.; Jana, B. *Org. Lett.* **2017**, 19, 4778.
(b) Yang, M.-C.; Peng, C.; Huang, H.; Yang, L.; He, X.-H.; Huang, W.; Cui, H.-L.; He, G.; Han, B. *Org. Lett.* **2017**, 19, 6752.
(c) Homquist, M.; Blay, G.; Muñoz, M. C.; Pedro, J. R. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357, 3857.
- [4] Nakamura, S.; Matsuzaka, K.; Hatanaka, T.; Funahashi, Y. *Org. Lett.* **2020**, 22, 2868.
- [5] Chang, Z.; Ye, C.; Fu, J.; Chigumbu, P.; Zeng, X.; Wang, Y.; Jiang, C.; Han, X. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 5516.
- [6] (a) Wang, Y.-H.; Tian, J.-S.; Tan, P.-W.; Cao, Q.; Zhang, X.-X.; Cao, Z.-Y.; Zhou, F.; Wang, X.; Zhou, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 1634.
(b) Wang, Y.; Ready, J. M. *Org. Lett.* **2012**, 14, 2308.
- [7] (a) Bianchini, G.; Ribelles, P.; Becerra, D.; Ramosa, M. T.; Menéndez, J. C. *Org. Chem. Front.* **2016**, 3, 412.
(b) Gao, H.; Sun, J.; Yan, C.-G. *Synthesis* **2014**, 46, 489.
(c) Zhang, H.-H.; Sun, X.-X.; Liang, J.; Wang, Y.-M.; Zhao, C.-C.; Shi, F. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 9539.
(d) Shi, F.; Xing, G.-J.; Zhu, R.-Y.; Tan, W.; Tu, S. *Org. Lett.* **2013**, 15, 128.
(e) Kouznetsov, V. V.; Forero, J. S. B.; Torres, D. F. A. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 5855.
- [8] Wang, X.-W.; Huang, W.-J.; Wang, H.; Wu, B.; Zhou, Y.-G. *Org. Lett.* **2022**, 24, 1727.
- [9] (a) Gao, Y.-T.; Jin, X.-Y.; Liu, Q.; Liu, A.-D.; Cheng, L.; Wang, D.; Liu, L. *Molecules* **2018**, 23, 2265.
(b) Ohmatsu, K.; Ando, Y.; Nakashima, T.; Ooi, T. *Chem* **2016**, 1, 802.
(c) Fuchs, J. R.; Funk, R. L. *Org. Lett.* **2005**, 7, 677.
- [10] (a) Mu, B.-S.; Zhang, Z.-H.; Wu, W.-B.; Yu, J.-S.; Zhou, J. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 685 (in Chinese).
(穆博帅, 张志豪, 武文彪, 余金生, 周剑, 化学学报, **2021**, 79, 685.)
(b) Bertuzzi, G.; Bernardi, L.; Fochi, M. *Catalysts* **2018**, 8, 632.
(c) Ding, Q.; Zhou, X.; Fan, R. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 4807.
(d) Ahamed, M.; Todd, M. H. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 5935.
- [11] (a) Pappoppula, M.; Cardoso, F. S. P.; Garrett, B. O.; Aponick, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 15202.
(b) Black, D. A.; Beveridge, R. E.; Arndtsen, B. A. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 1906.
(c) Sun, Z.; Yu, S.; Ding, Z.; Ma, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9300.
(d) Taylor, A. M.; Schreiber, S. L. *Org. Lett.* **2006**, 8, 143.
- [12] (a) Guo, Y.; Reis, M. C.; Kootstra, J.; Harutyunyan, S. R. *ACS Catal.* **2021**, 11, 8476.
(b) Fernandez-Ibanez, M. A.; Macia, B.; Pizzuti, M. G.; Minnaard, A. J.; Feringa, B. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 9339.
- [13] (a) Lutz, J. P.; Chau, S. T.; Doyle, A. G. *Chem. Sci.* **2016**, 7, 4105.
(b) Chau, S. T.; Lutz, J. P.; Wu, K.; Doyle, A. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 9153.
- [14] (a) Robinson, D. J.; Spurlin, S. P.; Gorden, J. D.; Karimov, R. R. *ACS Catal.* **2020**, 10, 51.
(b) Wang, Y.; Liu, Y.; Zhang, D.; Wei, H.; Shi, M.; Wang, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 3776.
(c) Nadeau, C.; Aly, S.; Belyk, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2878.
- [15] (a) Yang, P.; Wang, Q.; Cui, B.-H.; Zhang, X.-D.; Liu, H.; Zhang, Y.-Y.; Liu, J.-L.; Huang, W.-Y.; Liang, R.-X.; Jia, Y.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 1087.
(b) Lou, S.-J.; Luo, G.; Yamaguchi, S.; An, K.; Nishiura, M.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 20462.
- [16] Zhang, M.; Chen, B.; Ge, C.; Liu, R.; Gao, J.; Jia, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, 36, 1636 (in Chinese).
(张鸣颀, 陈斌, 葛晨, 刘人荣, 高建荣, 贾义霞, 有机化学, **2016**, 36, 1636.)
- [17] Zhang, M.; Liu, R.; Gao, J.; Jia, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, 37, 652 (in Chinese).
(张鸣颀, 刘人荣, 高建荣, 贾义霞, 有机化学, **2017**, 37, 652.)
- [18] (a) Zhu, Z.; Xiao, J.; Li, M.; Shi, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, 61, e2022013.
(b) Jiang, X.; Jiang, H.; Yang, Q.; Cheng, Y.; Lu, L.-Q.; Tunge, J. A.; Xiao, W.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 8347.
- [19] Heinz, C.; Lutz, J. P.; Simmons, E. M.; Miller, M. M.; Ewing, W. R.; Doyle, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 2292.

(Zhao, C.)