

不对称氢化杂环亚胺合成四氢吡咯/吲哚[1,2-*a*]并吡嗪

胡书博^{a,b} 陈木旺^a 翟小勇^a 周永贵^{*a}

(^a中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

(^b中国科学院大学 北京 100049)

摘要 报道了一种铱催化 3,4-二氢吡咯并吡嗪和 3,4-二氢吲哚[1,2-*a*]并吡嗪的不对称氢化合成相应的 1,2,3,4-四氢吡咯/吲哚[1,2-*a*]并吡嗪化合物的方法。该催化体系适用于芳基取代的底物和烷基取代的底物, 反应收率高达 99%, 对映选择性过量值最高为 95%。该反应操作简单, 原子经济性好。

关键词 不对称氢化; 杂环亚胺; 四氢吡咯/吲哚[1,2-*a*]并吡嗪

Synthesis of Tetrahydropyrrolo/indolo[1,2-*a*]pyrazines by Enantioselective Hydrogenation of Heterocyclic Imines

Hu, Shu-Bo^{a,b} Chen, Mu-Wang^a Zhai, Xiao-Yong^a Zhou, Yong-Gui^{*a}

(^a Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

(^b University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract 1,2,3,4-Tetrahydropyrrolo[1,2-*a*]pyrazines are an important motif due to their biological activities and widely existing in natural products. Notably, the substituent and the absolute configuration are important for the medicinal efficacy. Thus, the synthesis of chiral tetrahydropyrrolo[1,2-*a*]pyrazines has attracted much attention of scientists. Most synthetic methods utilized chiral starting materials or auxiliaries. Kinetic resolution was an alternative way to give chiral tetrahydropyrrolo[1,2-*a*]pyrazines. The first catalytic asymmetric synthetic method was developed in 2011 by Li and Antilla through a chiral phosphoric acid-catalyzed asymmetric intramolecular aza-Friedel-Crafts reaction of aldehydes with *N*-aminoethylpyrroles in high enantiocontrol level. Subsequently, the sequential aerobic oxidation-asymmetric intramolecular aza-Friedel-Crafts reaction between *N*-aminoethylpyrroles and benzyl alcohols for the synthesis of tetrahydropyrrolo[1,2-*a*]pyrazines was realized using chiral bifunctional heterogeneous materials composed of Au/Pd nanoparticles and chiral phosphoric acids. The asymmetric hydrogenation as an efficient way has been successfully applied to synthesize the kind of chiral amines. In 2012, Our group achieved the asymmetric hydrogenation of 1-substituted pyrrolo[1,2-*a*]pyrazines via a substrate activation strategy. Recently, we reported the direct asymmetric hydrogenation of 3-substituted pyrrolo[1,2-*a*]pyrazines in up to 96% *ee* values. Considering their impressive significance, herein, we successfully hydrogenated 3,4-dihydropyrrolo[1,2-*a*]pyrazines and 3,4-dihydroindolo[1,2-*a*]pyrazines with up to 99% yield and 95% *ee*. The reaction features mild condition, high enantioselectivity and high atom-economy. The typical procedure for asymmetric hydrogenation is as follows: A mixture of [Ir(COD)Cl]₂ (3.0 mg, 0.0045 mmol) and the ligand Cy-WalPhos (6.6 mg, 0.0099 mmol) was stirred in toluene (1.0 mL) at room temperature for 5 min in the glove box. Then the solution was transferred to the vial containing the substrate 3,4-dihydropyrrolo[1,2-*a*]pyrazines (0.3 mmol) together with toluene (2.0 mL). The vial was taken to an autoclave and the hydrogenation was conducted at 40 °C as well as at a hydrogen pressure of 500 psi for 48 h. After carefully releasing the hydrogen, the autoclave was opened and the toluene was evaporated *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography to afford the corresponding chiral tetrahydropyrrolo[1,2-*a*]pyrazines.

Keywords asymmetric hydrogenation; heterocyclic imines; tetrahydropyrrolo/indolo[1,2-*a*]pyrazines

1 引言

1,2,3,4-四氢吡咯[1,2-*a*]并吡嗪广泛存在于天然产物^[1]和生物活性分子^[2]中, 是一类重要的结构单元。诸如 cyclooroidin, hanishin (图 1, **A**, R=Et), longamide B (**A**, R=H), phakellstatin, dibromophakellin 等天然产物均

含有该结构单元^[1]。另外, 四氢吡咯[1,2-*a*]并吡嗪的衍生物表现出广泛的药理活性, 如抗衰老、抗过敏、抗心律不齐、抗病毒以及醛糖还原酶抑制活性等^[2]。需要特别指出的是, 活性分子 **B**^[2i]和 **C**^[2s]中四氢吡咯[1,2-*a*]并吡嗪结构单元上的取代基和绝对构型对其药理活性有着非常重要的影响。因此, 手性四氢吡咯[1,2-*a*]并吡嗪

* E-mail: ygzhou@dicp.ac.cn

Received November 2, 2017; accepted December 28, 2017.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21532006, 21690074), the Chinese Academy of Sciences (No. QYZDJ-SSW-SLH035) and Dalian Bureau of Science and Technology (No. 2016RD07).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21532006, 21690074)、中国科学院前沿科学项目(No. QYZDJ-SSW-SLH035)和大连市科技局(No. 2016RD07)资助。

衍生物的合成引起了有机合成工作者的广泛兴趣。

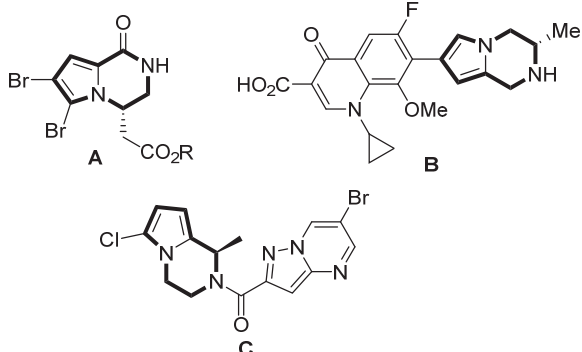
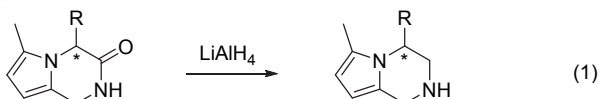


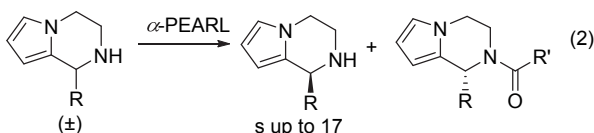
图1 含四氢吡咯[1,2-*a*]吡嗪结构的天然产物和生物活性分子
Figure 1 Representative natural products and bioactive molecules with the tetrahydropyrrolo[1,2-*a*]pyrazine skeleton

Previous work

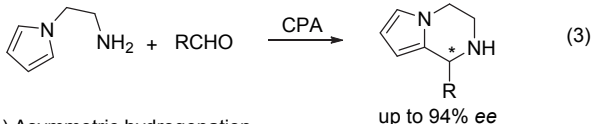
(1) Substrate-induced reaction



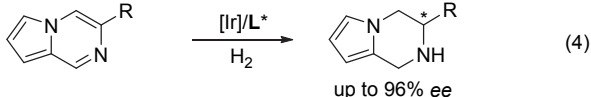
(2) Kinetic resolution



(3) Asymmetric aza-Friedel-Crafts reaction



(4) Asymmetric hydrogenation



This work:

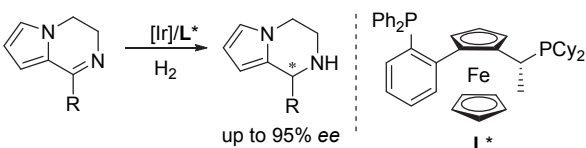


图2 手性 1,2,3,4-四氢吡咯[1,2-*a*]吡嗪的合成方法
Figure 2 Methods for the syntheses of chiral 1,2,3,4-tetrahydropyrrolo[1,2-*a*]pyrazines

过去,合成该分子的方法主要是通过底物诱导的策略^[3],比如通过对手性的二氢吡咯[1,2-*a*]吡嗪还原可以实现手性的四氢吡咯[1,2-*a*]吡嗪化合物的合成(图2, Eq. 1)^[3c]. 使用聚合物负载的手性酰基异羟肟酸拆分试剂进行动力学拆分提供了另外一种合成途径(Eq. 2)^[4]. 直到2011年,首例催化不对称合成四氢吡咯[1,2-*a*]吡嗪的方法才被 Li 和 Antilla 报道,该反应利用手性磷酸催化 2-(1*H*-吡咯-1-基)乙胺与醛发生分子内氮杂傅

克反应,取得了优异的反应活性和对映选择性(Eq. 3)^[5]. 最近, Kobayashi 小组^[6]发展了一种非均相手性双功能催化剂,由金属纳米粒子和手性磷酸组成,实现了苯醇的有氧化-氮杂傅克反应合成四氢吡咯[1,2-*a*]吡嗪的串联一锅反应,对映选择性最高为 95%. 不对称氢化作为一种简单、直接、原子经济性的合成方法,广泛应用于手性胺的合成^[7]. 2014年, Zhou 小组^[8]采用底物活化的策略,实现了对 1-取代吡咯[1,2-*a*]吡嗪苯溴盐底物的不对称氢化,得到一系列的四氢吡咯[1,2-*a*]吡嗪衍生物,反应体系中需要加入当量的碱中和反应产生的酸来抑制产物的消旋化. 随后,该小组成功实现了 3-取代吡咯[1,2-*a*]吡嗪的直接不对称氢化,值得注意的是,该体系不需要进行底物活化就能以最高 96%的 *ee* 值得到目标分子(Eq. 4)^[9]. 考虑到四氢吡咯[1,2-*a*]吡嗪结构单元在天然产物和生物活性分子中的重要性,并受到我们小组在不对称氢化反应的研究启发,发展一种简单、直接的不对称氢化合成四氢吡咯[1,2-*a*]吡嗪的方法仍非常具有意义. 在这里,我们报道了通过直接不对称氢化 3,4-二氢吡咯[1,2-*a*]吡嗪合成 1,2,3,4-四氢吡咯[1,2-*a*]吡嗪的新方法,反应的对映选择性高达 95%. 该催化体系也适用于 3,4-二氢吡咯[1,2-*a*]吡嗪的不对称氢化,最高取得 94%的 *ee* 值.

2 结果与讨论

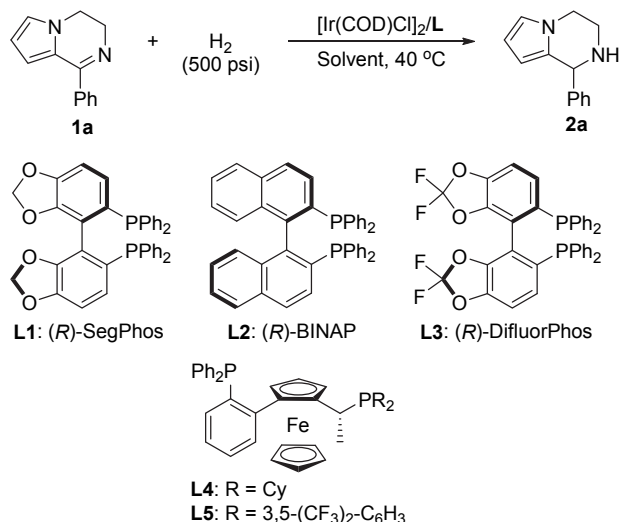
2.1 反应条件的优化

以 1-苯基-3,4-二氢吡咯[1,2-*a*]吡嗪(**1a**)为模型底物进行不对称氢化反应研究,实验结果如表 1 所示. 首先,以 1 mol% [Ir(COD)Cl]₂ 为催化剂, (*R*)-SegPhos 为配体,原位制备手性铱催化剂后,在四氢呋喃溶剂中,500 psi 氢气,40 °C 条件下反应 24 h,反应以 74%的转化率得到 1,2,3,4-四氢吡咯[1,2-*a*]吡嗪 **2a**,但是产物的对映体过量值仅有 13% (Entry 1). 考虑到卤素添加剂对铱活化后可以有效提高其在不对称氢化反应中的活性和对映选择性^[10],随后,我们尝试在反应中加入 10 mol% 的碘用来活化铱催化剂,结果表明,虽然反应活性明显提高,但是反应的对映选择性降至 7% (Entry 2). 可能是由于碘的加入,体系中生成少量的氢碘酸,使产物消旋化,导致产物的 *ee* 值下降^[8]. 鉴于这一初步结果,我们不加入卤素添加剂,考察了不同的溶剂对反应的影响. 在 1,4-二氧六环、甲苯、苯、二氯甲烷溶剂中,氢化反应虽然都能获得中等偏上的转化率,但是相应产物的 *ee* 值并不理想(Entries 3~6). 而当使用甲醇作为溶剂时,反应基本不能进行(Entry 7). 综合考虑反应活性和对映选择性,我们选取甲苯为最佳溶剂. 随后,继续对手性配体进行筛选(Entries 8~11). 结果表明,使用简单的轴手性富电子双膦配体(*R*)-BINAP 和缺电子双膦配体(*R*)-DifluorPhos,反应的转化率和对其对映选择性均有提高,但是 *ee* 值仍保持在中等水平(Entries 8, 9). 紧接着我们

考察了面手性双膦配体对反应的影响. 令我们高兴的是, 采用富电子面手性双膦配体 Cy-WalPhos **L4**, 反应的 *ee* 值提高到 89%, 但是反应未进行完全(Entry 10). 随后增加催化剂用量以及延长反应时间至 48 h, 反应就可以完全转化, 并且 *ee* 值能够保持在 90% (Entry 13). 因此, 反应最优条件为: 以 1.5 mol% $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2/3.3$ mol% **L4** 为催化剂, 在甲苯溶剂中, 500 psi 氢气, 40 °C 条件下反应 48 h.

表 1 反应条件的优化

Table 1 Optimization of reaction conditions



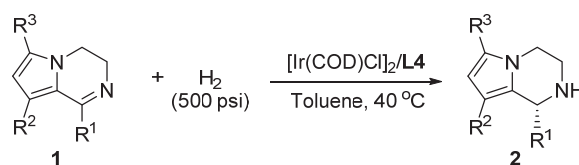
| Entry ^a | Solvent | L | Conv. ^b /% | <i>ee</i> ^c /% |
|--------------------|---------|-----------|-----------------------|---------------------------|
| 1 | THF | L1 | 74 | 13 |
| 2 ^d | THF | L1 | >95 | 7 |
| 3 | Dioxane | L1 | 82 | 30 |
| 4 | Toluene | L1 | 78 | 40 |
| 5 | Benzene | L1 | 77 | 39 |
| 6 | DCM | L1 | 67 | 3 |
| 7 | MeOH | L1 | 8 | 4 |
| 8 | Toluene | L2 | 78 | 47 |
| 9 | Toluene | L3 | 90 | 48 |
| 10 | Toluene | L4 | 91 | 89 |
| 11 | Toluene | L5 | 64 | 32 |
| 12 ^e | Toluene | L4 | 92 | 91 |
| 13 ^f | Toluene | L4 | >95 | 90 |

^a Reaction conditions: **1a** (0.2 mmol), $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (1 mol%), **L** (2.2 mol%), H₂ (500 psi), solvent (3.0 mL), 24 h, 40 °C. ^b Determined by ¹H NMR spectroscopy. ^c Determined by HPLC analysis. ^d I₂ (10 mol%). ^e $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (1.5 mol%), **L4** (3.3 mol%). ^f $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (1.5 mol%), **L4** (3.3 mol%), 48 h.

2.2 氢化反应的底物范围

在确定了最佳反应条件之后, 我们对二氢吡咯[1,2-*a*]吡啶的底物范围进行了拓展, 如表 2 所示. 将反应的规模从 0.2 mmol 提高至 0.3 mmol, 反应的活性和对映选择性基本保持(表 1, Entry 13 vs 表 2, Entry 1). 首先, 我们考察了位阻效应对该氢化反应的影响. 结果表明, 位阻越大其对映选择性越好(Entries 2~4). 而取代基的电子效应对反应的活性和对映选择性影响不大: 在

苯基取代基的 4-位引入卤素(F, Cl 和 Br)、三氟甲基以及甲基, 反应均能反应完全, 并且反应的对映选择性都比较好(88%~90% *ee*, Entries 4~8). 特别地, 在底物中苯基的 3,5-位引入甲基(**1j**)相较于仅在 3-位引入一个甲基(**1i**), 相应产物的 *ee* 值高出 5 个百分点(Entries 9, 10). 除了对芳基取代的底物进行考察以外, 我们对烷基取代底物, 如环己基, 也进行了考察, 反应可以取得较好的对映选择性(86% *ee*, Entry 11). 在二氢吡咯[1,2-*a*]吡啶的 6-位引入溴或者芳基取代基, 随着引入基团位阻增加, 产物的 *ee* 值有所提高(Entries 12~14). 同时在 6-位和 8-位引入溴, 该氢化反应仍能取得比较好的收率和对映选择性(Entry 15). 值得一提的是, 卤素的引入, 为进一步的化学转化提供了可能的反应位点.

表 2 3,4-二氢吡咯[1,2-*a*]吡啶底物的拓展Table 2 Substrate scope of 3,4-dihydropyrrolo[1,2-*a*]pyridines

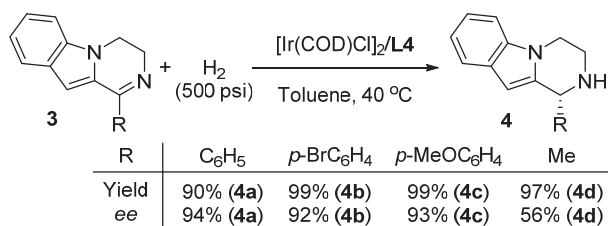
| Entry ^a | R ¹ | R ² | R ³ | Yield ^b /% | <i>ee</i> ^c /% |
|--------------------|---|----------------|-----------------------------------|-----------------------|---------------------------|
| 1 | Ph | H | H | 98 (2a) | 91 (+) |
| 2 | 2-FC ₆ H ₄ | H | H | 95 (2b) | 95 (+) |
| 3 | 3-FC ₆ H ₄ | H | H | 97 (2c) | 94 (+) |
| 4 | 4-FC ₆ H ₄ | H | H | 93 (2d) | 90 (+) |
| 5 ^d | 4-ClC ₆ H ₄ | H | H | 92 (2e) | 89 (R) |
| 6 | 4-BrC ₆ H ₄ | H | H | 95 (2f) | 89 (+) |
| 7 | 4-F ₃ CC ₆ H ₄ | H | H | 95 (2g) | 88 (+) |
| 8 | 4-MeC ₆ H ₄ | H | H | 92 (2h) | 90 (+) |
| 9 | 3-MeC ₆ H ₄ | H | H | 93 (2i) | 90 (+) |
| 10 | 3,5-Me ₂ C ₆ H ₃ | H | H | 98 (2j) | 95 (+) |
| 11 | Cy | H | H | 92 (2k) | 86 (+) |
| 12 | Ph | H | Br | 94 (2l) | 89 (-) |
| 13 | Ph | H | Ph | 91 (2m) | 93 (-) |
| 14 | Ph | H | 4-MeC ₆ H ₄ | 95 (2n) | 94 (-) |
| 15 | Ph | Br | Br | 97 (2o) | 94 (-) |

^a Reaction conditions: **1** (0.3 mmol), $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (1.5 mol%), **L4** (3.3 mol%), H₂ (500 psi), toluene (3.0 mL), 40 °C, 48 h. ^b Isolated yields. ^c Determined by HPLC analysis. ^d The absolute configuration of the known compound **2e** was assigned to be *R* by comparison of the specific rotation values with the reported data in Ref. 5 and the remaining configurations were assumed by analogy.

随后, 为了进一步考察该催化体系的普适性, 我们将该体系应用于三元并环亚胺 **3** 的不对称氢化反应中, 结果如图 3 所示. 二氢吡咯[1,2-*a*]吡啶 **3** 的 1-位为芳基取代基时, 反应的对映选择控制保持在较高的水平(92%~94%). 然而, 当 1-位取代基为甲基时, 可能是由于空间位阻的影响, 反应只能取得中等的 *ee* 值(56%).

3 结论

本文实现了二氢吡咯[1,2-*a*]吡啶的直接不对称氢化方法合成手性 1-取代四氢吡咯[1,2-*a*]吡啶, 最高取

图3 3,4-二氢吲哚[1,2-*a*]并吡嗪底物的拓展Figure 3 Substrate scope of 3,4-dihydropyrazino[1,2-*a*]indoles

得98%的收率和95%的 ee 值。该催化体系在三元并环亚胺 3,4-二氢吲哚[1,2-*a*]并吡嗪的不对称氢化反应中仍具有较好的普适性,对映体过量值高达 94%。反应条件温和,操作简单,原子经济性好。但该催化体系在 1-烷基取代的底物中,对映选择性控制不太理想,所以我们将在今后的研究中进一步改进。

4 实验部分

在手套箱中,向含有[Ir(COD)Cl]₂ (3.0 mg, 0.0045 mmol, 1.5 mol%)和 Cy-WalPhos L4 (6.6 mg, 0.0099 mmol, 3.3 mol%)的反应瓶中加入 1.0 mL 甲苯。反应 5 min 后,用 2.0 mL 甲苯将其转移至含有底物 3,4-二氢吲哚[1,2-*a*]并吡嗪底物(0.30 mmol)的反应瓶中。搅拌 5 min 使其混匀后,将反应体系转移至高压反应釜中,充入氢气(500 psi)。在 40 °C 条件下搅拌反应 48 h。冷却反应釜至室温后,缓慢释放氢气。随后减压除去甲苯后直接硅胶柱层析,得到手性的四氢吲哚[1,2-*a*]并吡嗪化合物。

References

- [1] (a) Al-Mourabit, A.; Zancanella, M. A.; Tilvi, S.; Romo, D. *Nat. Prod. Rep.* **2011**, *28*, 1229; (b) Papeo, G.; Gómez-Zurita Frau, M. A.; Borghi, D.; Varasi, M. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8635.
- [2] (a) Peresada, V. P.; Medvedev, O. S.; Likhosherstov, A. M.; Skoldinov, A. P. *Khim. Farm. Zh.* **1987**, *21*, 1054; (b) Seredenin, S. B.; Voronina, T. A.; Likhosherstov, A. M.; Peresada, Y. P.; Molodavkin, G. M.; Halikas, J. A. *US 5378846*, **1995**; (c) Seredenin, S. B.; Voronina, T. A.; Beshimov, A.; Peresada, V. P.; Likhosherstov, A. M. *RU 2099055*, **1997**; (d) Negoro, T.; Murata, M.; Ueda, S.; Fujitani, B.; Ono, Y.; Kuromiya, A.; Komiyama, M.; Suzuki, K.; Matsumoto, J.-I. *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 4118; (e) Likhosherstov, A. M.; Filippova, O. V.; Peresada, V. P.; Kryzhanovskii, S. A.; Vititnova, M. B.; Kaverina, N. V.; Reznikov, K. M. *Pharm. Chem. J.* **2003**, *37*, 6; (f) Merla, B.; Christoph, T.; Oberboersch, S.; Schiene, K.; Bahrenberg, G.; Frank, R.; Kuehnert, S.; Schroeder, W. *WO 2008046582*, **2008** [*Chem. Abstr.* **2008**, *148*, 472076]; (g) Henrich, M.; Weil, T.; Müller, S.; Nagel, J.; Gravius, A.; Kauss, V.; Zemribo, R.; Erdmane, E. *WO 2009095254*, **2009** [*Chem. Abstr.* **2009**, *151*, 221195]; (h) Gahman, T. C.; Zhao, C.; Lang, H.; Massari, M. E. *US 20090062253*, **2009** [*Chem. Abstr.* **2009**, *150*, 283093]; (i) Zhu, B.; Marinelli, B. A.; Goldschmidt, R.; Foleno, B. D.; Hilliard, J. J.; Bush, K.; Macielag, M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 4933.
- [3] (a) Li, G.; Rowland, G. B.; Rowland, E. B.; Antilla, J. C. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4065; (b) Gualandi, A.; Cerisoli, L.; Monari, M.; Savoia, D. *Synthesis* **2011**, 909; (c) Bhowmik, S.; Kumar, A. K. S.; Batra, S. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 2251.
- [4] Kreituss, I.; Chen, K.-Y.; Eitel, S. H.; Adam, J.-M.; Wuitschik, G.; Fettes, A.; Bode, J. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 1553.
- [5] He, Y.; Lin, M.; Li, Z.; Liang, X.; Li, G.; Antilla, J. C. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4490.
- [6] Cheng, H.-G.; Miguélez, J.; Miyamura, H.; Yoo, W.-J.; Kobayashi, S. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 1356.
- [7] For some examples, see: (a) Glorius, F. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 4171; (b) Lu, S.-M.; Han, X.-W.; Zhou, Y.-G. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, *25*, 634 (in Chinese). (卢胜梅, 韩秀文, 周永贵, 有机化学, **2005**, *25*, 634.) (c) Zhou, Y.-G. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1357; (d) Kuwano, R. *Heterocycles* **2008**, *76*, 909; (e) Xie, J.; Zhou, Q. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1427 (in Chinese). (谢建华, 周其林, 化学学报, **2012**, *70*, 1427.) (f) Yu, Z.; Jin, W.; Jiang, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 6060; (g) Wang, D.-S.; Chen, Q.-A.; Lu, S.-M.; Zhou, Y.-G. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2557; (h) He, Y.-M.; Song, F.-T.; Fan, Q.-H. *Top. Curr. Chem.* **2014**, *343*, 145; (i) Nagano, T.; Imuro, A.; Yamaji, K.; Kita, Y.; Mashima, K. *Heterocycles* **2014**, *88*, 103; (j) Yuan, Q.; Zhang, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 274 (in Chinese). (袁乾家, 张万斌, 有机化学, **2016**, *36*, 274.) (k) Chen, Z.-P.; Zhou, Y.-G. *Synthesis* **2016**, *48*, 1769; (l) Zhang, Z.; Butt, N. A.; Zhang, W. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14769; (m) Wang, H.; Zheng, Y.; Pan, Z.; Fu, H.; Ling, F.; Zhong, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 301 (in Chinese). (王辉, 郑亿, 潘振涛, 傅鸿樑, 凌飞, 钟为慧, 有机化学, **2017**, *37*, 301.) (n) Liu, Y.; Du, H. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 771 (in Chinese). (刘勇兵, 杜海峰, 化学学报, **2014**, *72*, 771.) (o) Wang, D.; Hou, C.; Chen, L.; Liu, X.; An, Q.; Hu, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 1355. (in Chinese). (王东, 侯传金, 陈丽凤, 刘小宁, 安庆大, 胡向平, 有机化学, **2013**, *33*, 1355.) (p) Li, C.; Xiao, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13208; (q) Ding, Z.-Y.; Chen, F.; Qin, J.; He, Y.-M.; Fan, Q.-H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 5706; (r) Guo, C.; Sun, D.-W.; Yang, S.; Mao, S.-J.; Xu, X.-H.; Zhu, S.-F.; Zhou, Q.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 90; (s) Zhou, H.; Liu, Y.; Yang, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 2725.
- [8] Huang, W.-X.; Yu, C.-B.; Shi, L.; Zhou, Y.-G. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3324.
- [9] Hu, S.-B.; Chen, Z.-P.; Song, B.; Wang, J.; Zhou, Y.-G. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 2762.
- [10] (a) Xiao, D.; Zhang, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3425; (b) Wang, D.-W.; Wang, X.-B.; Wang, D.-S.; Lu, S.-M.; Zhou, Y.-G.; Li, Y.-X. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2780; (c) Ji, Y.; Shi, L.; Chen, M.-W.; Feng, G.-S.; Zhou, Y.-G. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10496.

(Lu, Y.)