

3-吲哚羧酸酯类化合物合成方法的研究进展

薛红 董玉 冯磊 李海波
李津 张志伟*

(河北科技大学化学与制药工程学院 石家庄 050018)

摘要 吲哚衍生物因其可以亲和多种受体而被认为是设计药物先导化合物的优势结构。其中, 3-吲哚羧酸酯类化合物是广泛存在于天然产物及药物分子中的重要结构单元, 如盐酸阿比多尔、托烷司琼、PD 0298029、Grandilodine A 等均为 3-吲哚羧酸酯类药物分子或天然产物。基于此, 近年来关于 3-吲哚羧酸酯类化合物及其衍生物的合成不断地被报道, 金属催化的以及非金属条件下的合环反应用来构建吲哚中的吡咯环是近年来研究的热点, 而在吲哚 C-3 位直接进行官能团化合成酯基官能团同样具有较高的效率。在相关研究的基础上, 按照上述分类方法, 综述了近年来 3-吲哚羧酸酯类化合物的合成研究进展。

关键词 3-吲哚羧酸酯; 金属催化合环; 碳氢官能团化; 无过渡金属反应; 合成进展

Research Progress in the Synthesis of 3-Indolecarboxylates

Xue, Hong Dong, Yu Feng, Lei Li, Haibo Li, Jin Zhang, Zhiwei*

(College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018)

Abstract Indole derivatives have been considered as “privileged scaffolds” in drug discovery since they are capable of binding many receptors with high affinity. 3-Indolecarboxylates are widespread structure motifs in many natural products and drug molecules, such as arbidol, tropisetron, PD 0298029, and grandilodine A, etc. Consequently, synthetic studies toward 3-indolecarboxylates have been reported in recent years. Elegant cyclization strategies have been developed via transition-metal catalyzed or transition-metal-free reactions, and direct functionalization at C-3 position for synthesis of ester functional groups was also extremely attractive. Based on our studies toward synthesis of 3-indolecarboxylates, the recent developments of synthesis of 3-indolecarboxylates by different synthetic methods in view of the types of substrates are reviewed.

Keywords 3-indolecarboxylate; metal-catalyzed cyclization; C—H functionalization; transition metal-free reaction; recent development

在天然产物和药物分子中, 吲哚环是最广泛存在的杂环结构单元之一^[1]。大部分含有吲哚环的化合物具有一定的生物活性, 因此吲哚环被认为是药物分子设计的“优势结构”。其中, 3-吲哚羧酸酯类化合物是广泛存在于天然产物及药物分子中的重要结构单元^[2], 如药物分子盐酸阿比多尔(**1**, 抗流感病毒药)^[3]、托烷司琼(**2**, 选择性 5-羟色胺受体拮抗剂)^[4]、PD 0298029 (**3**, 毒蕈碱乙酰胆碱受体 M4 的选择性拮抗剂)^[5]、天然产物 Grandilodine A (**4**, 用于逆转 VCR KB 细胞中的多药耐药性)^[6]等均为此类化合物(图 1)。

鉴于吲哚尤其是 3-吲哚羧酸酯类化合物的重要性,

吲哚环的构建以及吲哚的选择性官能团化受到了化学家们广泛的关注, 许多简便、高效的合成方法逐渐被开发出来^[7]。金属催化的以及非金属条件下的合环反应用来构建吲哚中的吡咯环是近年来研究的热点, 而在吲哚 C-3 位直接进行官能团化合成酯基官能团也显示出较高的合成效率。本文在本课题组相关研究的基础上, 按照上述分类方法, 综述了近年来 3-吲哚羧酸酯类化合物的合成研究进展。通过合环反应构建吲哚环以及直接在吲哚 C-3 位进行官能团化的方法均以所使用的金属催化剂或其它试剂来分类描述。

* Corresponding author. E-mail: zhangzw@hebust.edu.cn

Received December 6, 2017; revised January 6, 2018; published online January 18, 2018.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21302039) and the Natural Science Foundation of Hebei Province (No. B2016208124).

国家自然科学基金(No. 21302039)及河北省自然科学基金(No. B2016208124)资助项目。

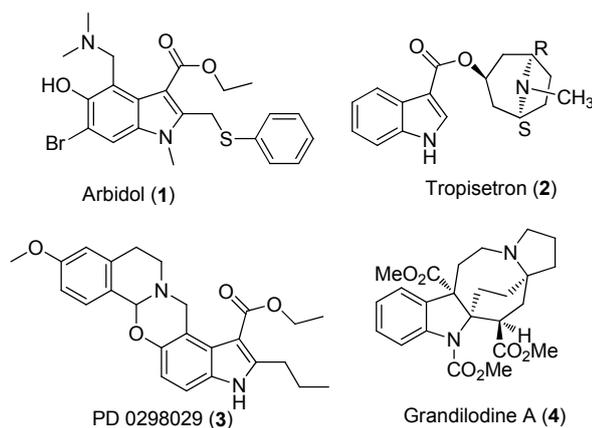


图1 3-吲哚羧酸酯类药物分子和天然产物

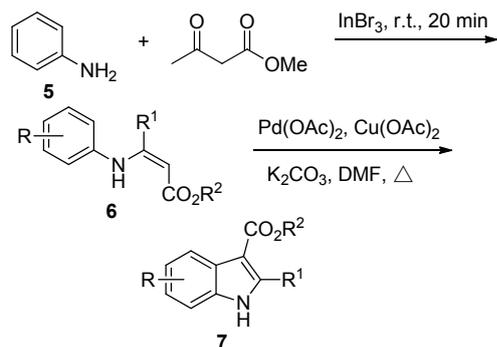
Figure 1 Drug molecules and natural products containing 3-indolecarboxylates

1 通过环化反应合成 3-吲哚羧酸酯类化合物

1.1 过渡金属催化的反应

1.1.1 钯化合物为催化剂

2008年, Glorius 等^[8]报道了由市售的苯胺类化合物通过 Pd 催化的分子内的 C—H 氧化偶联来合成 3-吲哚羧酸酯类化合物的方法(Scheme 1)。在三溴化钯催化作用下, 苯胺(5)与乙酰乙酸甲酯于室温搅拌可快速得到相应的烯胺羧酸酯 6, 然后再以醋酸钯为催化剂、醋酸铜为氧化剂进行环化反应得到相应的 3-吲哚羧酸酯类化合物 7, 并提出了可能的反应机理。该方法产率较高, 应用广泛。对某些底物, 提高反应温度后, 反应时间会相应缩短, 产率也会随之变高。

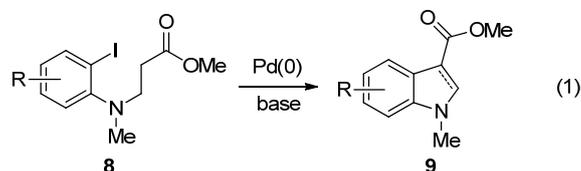


图式1 烯胺羧酸酯 6 用来合成 3-吲哚羧酸酯 7

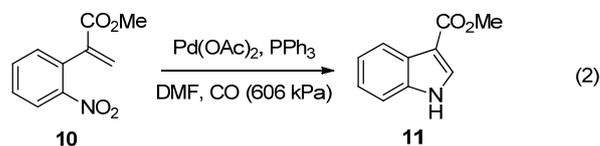
Scheme 1 Synthesis of 3-indolecarboxylate 7 from enamine ester 6

同年, Sole 等^[9]报道了零价钯催化的 β -(2-碘苯基)酯 8 的分子内 α -芳基化反应合成 3-吲哚羧酸酯类化合物 9 的新方法(Eq. 1)。对芳环上连有不同取代基的底物均作了尝试, 发现在芳环上连有吸电子基团(氯原子、氟原子、甲酯等)时比在芳环上连有给电子(甲氧基)的或电中

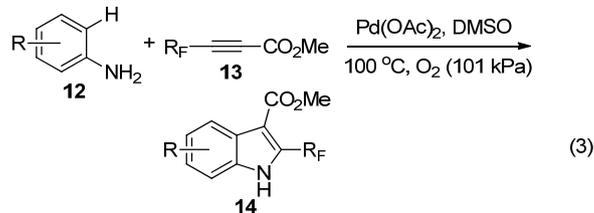
性(氢原子或甲基)基团时反应的产率要低。通常情况下, 在 3-单取代的化合物中, 不会得到中间体二氢吲哚, 反应直接得到相应的吲哚衍生物; 而在少数情况下, 会生成二氢吲哚, 但其迅速被氧化为吲哚。



同年, Soderberg 等^[10]首先由 2-(2-硝基苯基)乙酸甲酯与 1,3,5-三噁烷反应制得 2-(2-硝基苯基)丙烯酸甲酯(10)(收率为 83%), 然后在醋酸钯和三苯基膦作用下, 以一氧化碳为还原剂制备了 3-吲哚甲酸甲酯(11)(收率为 91%, Eq. 2)。

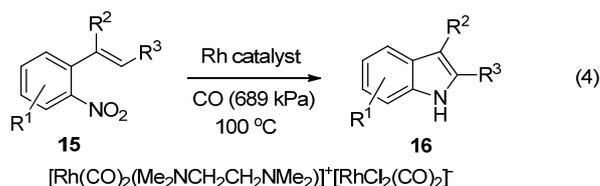


2015年, 张辉和曹卫国等^[11]由苯胺 12 和炔烃 13 进行分子内的交叉脱氢偶联反应(CDC)制备 2-全氟烷基-3-吲哚甲酸甲酯 14 (Eq. 3)。该方法条件温和高效, “一锅法”制备, 在钯催化的 CDC 反应中只需要氧气作为最终的氧化剂。



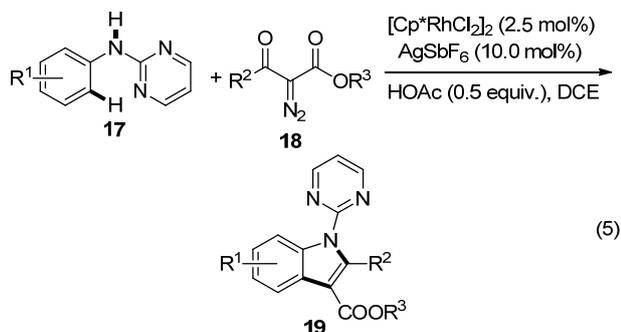
1.1.2 铑化合物为催化剂

2011年, Alper 等^[12]发现了一种以一氧化碳为还原剂, 以离子二胺铑配合物为催化剂的 2-乙烯基硝基芳烃 15 的 *N*-环化反应来合成吲哚衍生物 16 的方法(Eq. 4)。这一催化体系可以直接用来合成 3-吲哚羧酸酯类化合物。该方法具有产率高、底物适用范围广等优点。



2016年, 林爱俊和姚和权等^[13]由 *N*-(2-噻啉基)苯胺

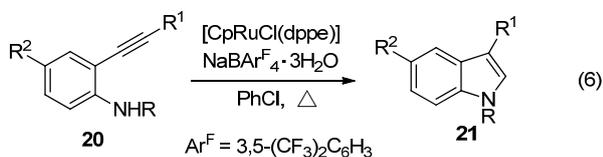
17 和 2-重氮基乙酰乙酸酯 18 合成出了一系列的 1-咪唑基-吡啶-3-羧酸酯 19 (Eq. 5). 在这一催化体系中, 对于区域选择性的合成出咪唑-3-羧酸酯, 咪唑基起着至关重要的作用. 在所得产物中, 再次利用咪唑基的导向作用, 可以进行咪唑 C(7)位的官能化反应. 另外, 在温和的反应条件下, 可以很容易的脱除掉导向基团咪唑基得到游离的 N-H 咪唑羧酸酯.



同年, 王柏全等^[14]几乎同时报道了合成咪唑基-3-吡啶羧酸酯 19 (Eq. 5)的方法, 所用原料同为 *N*-(2-咪唑基)苯胺 17 和 2-重氮基乙酰乙酸酯 18, 不同的是, 王柏全小组直接用 Cp*Rh(MeCN)₃](SbF₆)₂ 作为催化剂, 不需再加入额外的 AgSbF₆, 其催化效率相当, 所得产物的产率也基本相同. 两个小组均用氘作为标记, 考察了反应的决速步骤和反应过程, 推测了可能的反应机理.

1.1.3 钌化合物为催化剂

2017年, Mutoh 和 Saito 等^[15]报道了一种钌催化的炔烃分子内环化反应, 这也是首次关于过渡金属催化的 2-炔基苯胺 20 通过 1,2-碳迁移合成 3-取代咪唑 21 的报道 (Eq. 6). 该反应条件温和, 收率较高, 具有较好的底物普适性. 文中提出了可能的反应机理, 关于反应过程中 1,2-碳迁移的具体机理还在进一步研究中.

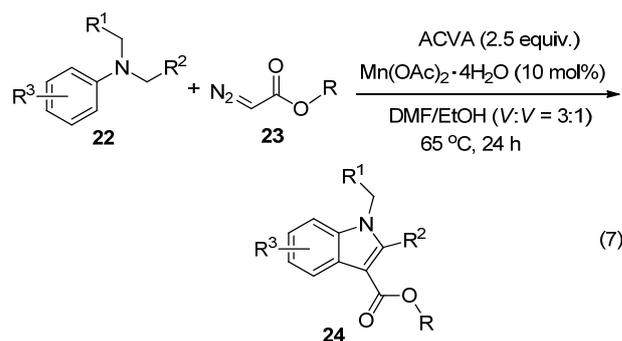


1.1.4 锰化合物为催化剂

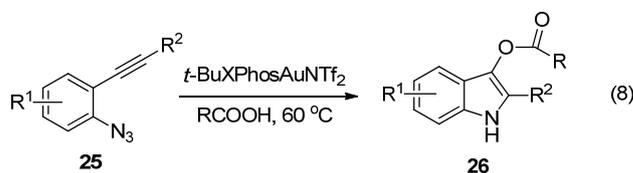
2017年, 万小兵等^[16]以 *N,N*-二甲基甲酰胺和乙醇的混合溶液为溶剂, 偶氮二氰基戊酸为引发剂, 由芳胺衍生物 22 和重氮化合物 23 在四水合醋酸锰催化作用下发生自由基-卡宾偶联反应(RCC 反应)合成出 3-咪唑羧酸酯类化合物 24 (Eq. 7). 该方法条件温和、操作简便、所使用的催化剂价格较低.

1.1.5 金化合物为催化剂

2015年, 张小祥等^[17]在阳离子金催化剂 *t*-BuX-

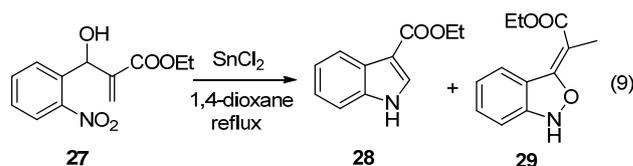


PhosAuNTf₂ 的催化条件下, 成功实现了 2-炔基叠氮 25 与羧酸合成 3-咪唑酯 26 的串联反应 (Eq. 8). 该反应条件温和、底物普适性广、收率良好. 并推测了可能的反应过程, 反应涉及金催化 2-炔基叠氮产生 α -亚胺金卡宾与羧酸的串联反应.



1.2 Lewis 酸催化的反应

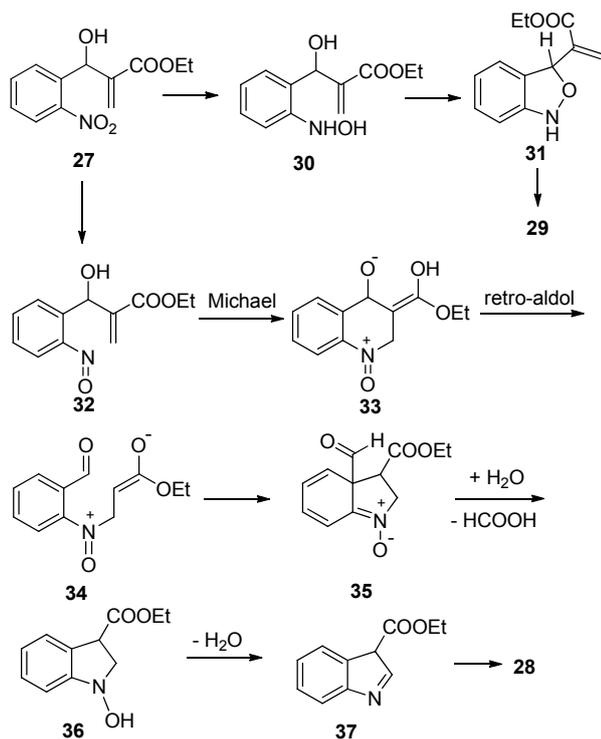
2007年, Kim 等^[18]以 Baylis-Hillman 的产物 27 为原料, 利用 SnCl₂ 为还原试剂, 1,4-二氧六环为溶剂, 在加热回流条件下, 完成了化合物 28 的合成 (Eq. 9). 但该反应的产率不高, 产率为 40%~50%, 会生成副产物 29. 通过改变反应的溶剂、温度以及 SnCl₂ 的用量, 产率都没有得到提高. 并推测了反应机理.



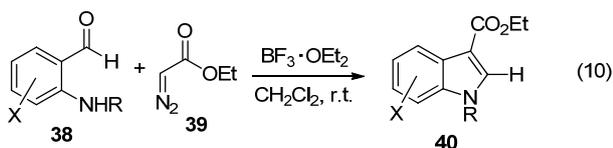
其可能的反应机理为 (Scheme 2): 首先 SnCl₂ 将 27 中的硝基还原为羟胺 30, 再发生苯位的取代合环得到中间体 31, 双键重排即可生产副产物 29.

原料 27 还原为亚硝基中间体 32, 再经 Michael 加成、逆 aldol 过程得到活泼中间体 34, 34 中的烯醇负离子在亚硝酰阳离子的吸电子作用下与芳环发生合环反应得到中间体 35, 再经分子内的氧化还原、脱羧得到化合物 36, 脱水、双键转移即可得到目标产物 28.

2010年, Fournier 等^[19]由 2-氨基苯甲醛 38 和重氮基乙酸乙酯 39 在路易斯酸作用下, 完成了 3-咪唑甲酸乙酯 40 的制备 (Eq. 10). 该反应条件温和, 产率高, 反应底



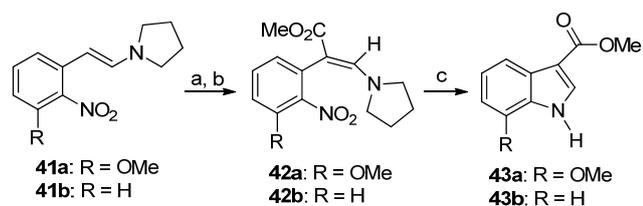
图式 2 二氯化锡促进的成环反应机理

Scheme 2 Mechanism of SnCl_2 -promoted cyclization reaction

物易得。该反应中，苯胺中氮原子上的保护基可以为苄基、对甲氧基苄基和甲基等烷基保护基。当芳环上有吸电子基团时反应产率较高。此反应芳环上取代基为溴和碘时，可以通过交叉偶联反应进行官能团取代来得到更多的重要化合物。

1.3 其他

1995年, Mahavir 等^[20]首先通过烯胺 41 的官能团化, 然后再通过氢化, 合成了一系列 3 位取代的吲哚衍生物 43 (Scheme 3)。这一方法是 Leimgruber-Batcho 合成方法的新应用。

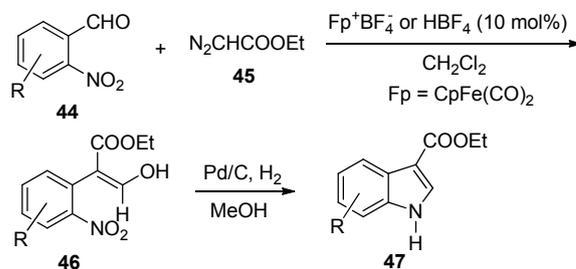


Reagents and conditions: (a) COCl_2 , Et_3N , toluene, $-20\text{ }^\circ\text{C}$ to r.t.; (b) MeOH, $-10\text{ }^\circ\text{C}$ to r.t.; (c) H_2 , 10% Pd/C, MeOH, EtOAc, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, r.t.

图式 3 Leimgruber-Batcho 合成方法的新应用

Scheme 3 New application of Leimgruber-Batcho synthesis

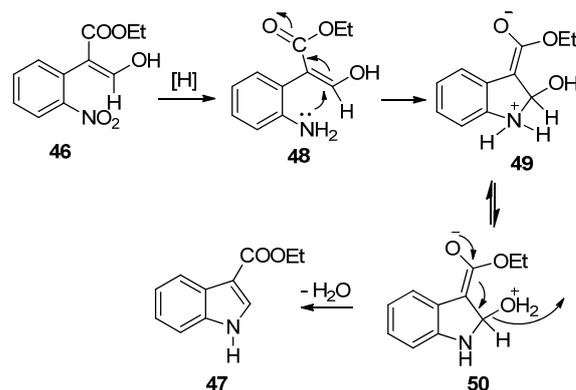
2006年, Hossain 等^[21]由易得的邻硝基苯甲醛 44 通过两步反应合成了吲哚-3-羧酸乙酯 47 (Scheme 4)。该方法中涉及的成环反应与传统的 Reissert 吲哚合成方法相似。该方法高效、简单、区域选择性好, 并且收率较高。



图式 4 由邻硝基苯甲醛合成吲哚-3-羧酸乙酯

Scheme 4 Synthesis of indole-3-carboxylic acid ethyl ester from *o*-nitrobenzaldehyde

提出了第二步的反应机理(Scheme 5): 硝基化合物 46 经催化氢化还原为苯胺 48, 经 Michael 加成得到吡咯环中间体 49, 分子内氢转移再经脱水即可得到吲哚-3-羧酸乙酯 47。

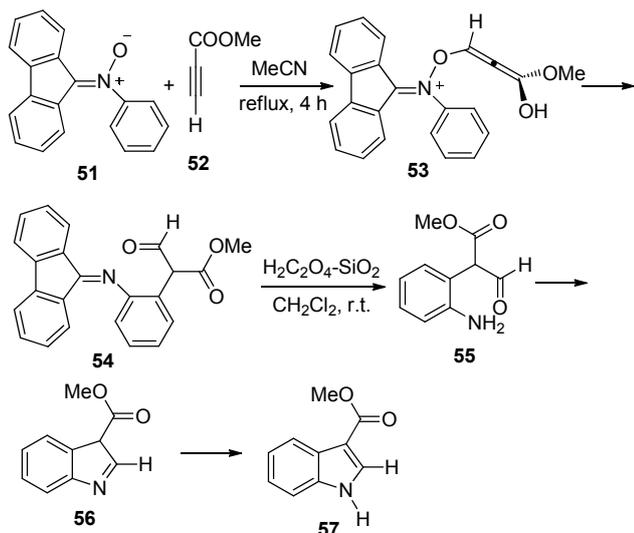


图式 5 成环反应机理

Scheme 5 Mechanism of cyclization reaction

2015年, Radhamani 和 Prathapan 等^[22a]由易得的硝酮 51 和缺电子的乙炔 52 制备了 3-取代吲哚 57 (Scheme 6)。具体的反应过程为: 化合物 51 与化合物 52 首先发生加成反应生成化合物 53, 再经迁移重排生成化合物 54, 化合物 54 在酸催化下亚胺水解得到化合物 55, 再发生分子内的胺-羰基脱水缩合生成化合物 56, 化合物 56 经重排反应得到吲哚 C(3)位酯化的产物 57。该方法底物拓展性较好, 当化合物 51 中与氮原子相连的苯环上或者化合物 52 的炔基端碳有取代基时, 可以在吲哚环的其他位置引入取代基。

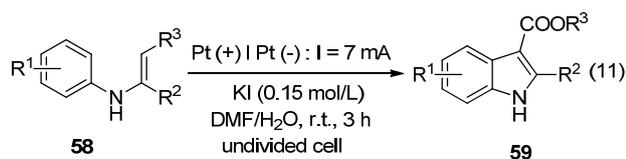
2017年, 雷爱文等^[22b]开发了电催化 *N*-芳基烯胺 58 的分子内脱氢环化反应合成 3-吲哚羧酸酯 59 的新方法



图式 6 由硝酮制备 3-取代吲哚

Scheme 6 Preparation of 3-substituted indoles from nitron

(Eq. 11). 反应过程中由碘化钾作为电解质, 官能团耐受性较好. 该方法属于环境友好型的合成方法, 在无化学氧化剂、无过渡金属存在下, 产物的收率依然很高.

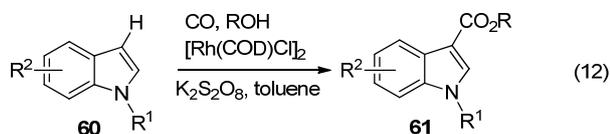


2 吲哚 C(3)位直接进行官能团化合成 3-吲哚羧酸酯类化合物

3-吲哚羧酸酯类化合物最传统的合成方法是由吲哚-3-羧酸或者吲哚-3-酰氯与醇反应来制备^[23]. 近年来, 金属催化或非金属条件下的吲哚C(3)-H活化成为更加高效的合成 3-吲哚羧酸酯的方法, 该方法以一氧化碳、四溴化碳、氯甲酸酯等为酯羰基的 C 来源.

2.1 铑化合物为催化剂

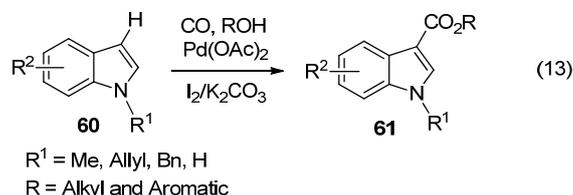
2011 年, 夏春谷和李福伟等^[24]以双(1,5-环辛二烯氯化铑)为催化剂, 以过硫酸钾为氧化剂, 由吲哚 **60** 与一氧化碳、醇在甲苯中反应生成 3-吲哚羧酸酯类化合物 **61** (Eq. 12). 对于多种取代的吲哚, 直链或是环状醇均能够在此条件下反应. 该方法反应条件温和, 具有很高的区域选择性. 并提出了可能的反应机理, 催化剂双(1,5-环辛二烯氯化铑)首先被氧化为三价铑, 然后在吲



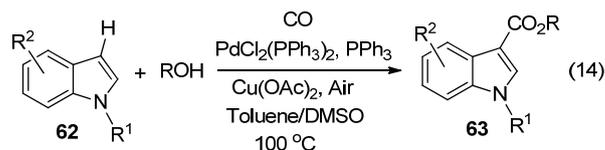
哚 3 位进行亲电子金属化反应, 形成 C—Rh 键, 随后, CO 插入到 C—Rh 键中, 再与醇配位; 最后经过还原消除得到产物 **61**, 并再生了催化剂.

2.2 钯化合物为催化剂

夏春谷和李福伟等^[24,25]发现, 上述方法(Eq. 12)具有一定的缺点, 例如, 铑催化剂价格昂贵、N-未保护的吲哚底物生成 3-吲哚羧酸酯类化合物的收率较低. 2012 年, 该小组^[25]又报道了以醋酸钯为催化剂, 在碘/碳酸钾存在下, 由吲哚及其衍生物 **60** 与一氧化碳、醇在 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中反应得到相应的 3-吲哚羧酸酯类化合物 **61** (Eq. 13). 该方法底物拓展性好、产率较高. 利用该方法可以由简单易得的吲哚和托品来合成具有生物活性的托烷司琼及其衍生物.

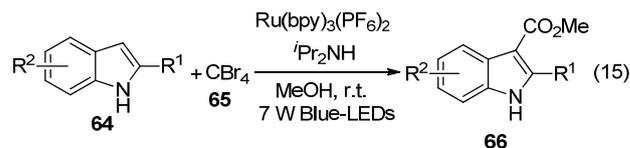


2011 年, 雷爱文小组^[26]以二(三苯基膦)氯化铑、三苯基膦和醋酸铜为催化剂, 甲苯和二甲基亚砜为混合溶剂, 以空气为氧化剂, N-甲基吲哚及取代的吲哚 **62** 与脂肪族伯醇或仲醇、一氧化碳发生反应制备相应的吲哚-3-羧酸酯衍生物 **63** (Eq. 14). 当吲哚的 N—H 未经取代时, 在此反应条件下, 得到的是相应的氨基酸酯的产物. 该方法区域选择性好, 且氧化剂空气属于环境友好型氧化剂.



2.3 可见光为催化剂, 四溴化碳为酯羰基的来源

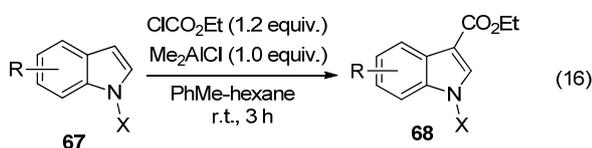
2015 年, Ceroni 等^[27]以四溴化碳 **65** 和甲醇为溶剂, 由可见光诱导直接进行位点选择性的吲哚的 C—H 官能团化反应(Eq. 15). 该反应所需条件温和, 7 W 蓝色 LED 光照射下室温数小时即可完成反应.



2.4 二甲基氯化铝促进的傅克酰化反应合成 3-吲哚羧酸酯

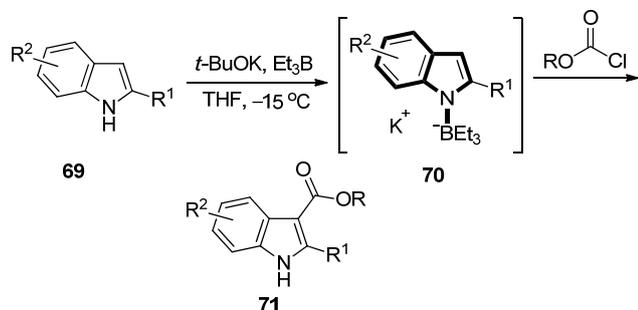
2016 年, Tanaka 和 Hattori 等^[28]以甲苯和正己烷为混

合溶剂, 在二甲基氯化铝存在下, 由取代的吲哚 **67** 与氯甲酸乙酯反应得到了一系列 3-吲哚甲酸乙酯的衍生物 **68** (Eq. 16)。吲哚环氮原子的保护基可以为甲基、三异丙基硅烷基和苄基, 该方法对于吲哚环的 2 位和 5 位有取代基的底物收率较高。



2.5 三乙基硼促进的亲电反应合成 3-吲哚羧酸酯

2016 年, 本课题组^[29]以吲哚 **69** 为原料, 通过碱性条件下与三乙基硼反应制得活泼的吲哚 N-B 中间体 **70**, 再与亲电试剂氯甲酸酯反应可快速得到一系列 3-吲哚羧酸酯类化合物 **71** (Scheme 7)。该反应收率最高可达 93%, 底物拓展性好, 氯甲酸甲酯、氯甲酸烯丙酯、氯甲酸苄酯与吲哚及取代的吲哚均能够在温和的条件下反应。更重要的是, N-B 中间体 **70** 是非常活泼的中间体, 极大地提高了吲哚 C-3 位的反应活性和选择性, N-B 键的存在还可以作为氮原子临时的保护基, 不仅避免了氮原子上可能的竞争反应, 反应结束后常规的后处理就可以得到氮原子上无取代的吲哚羧酸酯类化合物, 显示出了较高的合成效率。



图式 7 三乙基硼促进的亲电反应合成 3-吲哚羧酸酯

Scheme 7 Synthesis of 3-indolecarboxylates via BEt_3 -promoted electrophilic reaction

3 结语

综上所述, 现代合成技术的发展尤其是金属催化的 C—H 官能团化的迅速发展, 使得合成 3-吲哚羧酸酯类化合物更加的简便、高效。过渡金属 Pd、Rh、Ru、Mn、Au 以及路易斯酸等催化的 C—H 活化/合环反应均被成功地应用到了重要的 3-吲哚羧酸酯类化合物的合成中。而直接在吲哚 C-3 位进行金属催化或非金属条件下的官能团化来合成此类活性分子也有其合成优势。合成方法的多样性将极大地促进相关天然产物、药物分子以及活

性分子的合成效率。但在某些方法中, 仍然存在原料或催化剂价格昂贵、反应条件苛刻、反应收率较低以及官能团兼容性差等不利因素。这将促使化学家们努力探索更加高效、绿色、经济的合成方法, 以促进天然产物及药物分子的合成效率。

References

- [1] Somei, M.; Yamada, F. *Nat. Prod. Rep.* **2003**, *34*, 761.
- [2] Zhao, C.; Zhao, Y.; Chai, H.; Gong, P. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 2552.
- [3] Boriskin, Y. S.; Leneva, I. A.; Pecheur, E. I.; Polyak, S. J. *Curr. Med. Chem.* **2008**, *15*, 997.
- [4] Sheridan, R. P.; Korzekwa, K. R.; Torres, R. A.; Walker, M. J. *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 3173.
- [5] Augelli-Szafran, C. E.; Jaen, J. C.; Morelang, D. W.; Nelson, C. B.; Penvose-Yi, J. R.; Schwarz, R. D. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, *8*, 1991.
- [6] Schultz, E. E.; Pujanauski, B. G.; Sarpong, R. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 648.
- [7] Taber, D. F.; Tirunahari, P. K. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 7195.
- [8] Wurtz, S.; Rakshit, S.; Neumann, J. J.; Droge, T.; Glorius, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 7230.
- [9] Sole, D.; Serrano, O. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2476.
- [10] Söderberg, B. C. G.; Banini, S. R.; Turner, M. R.; Minter, A. R.; Arrington, S. K. *Synthesis* **2008**, 903.
- [11] Shen, D.; Han, J.; Chen, J.; Deng, H.; Shao, M.; Zhang, H.; Cao, W. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3283.
- [12] Okuro, K.; Gurnham, J.; Alper, H. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4715.
- [13] Jiang, H.; Gao, S.; Xu, J.; Wu, X.; Lin, A.; Yao, H. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 188.
- [14] Yu, K.; Liang, Y.; Li, B.; Wang, B. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 661.
- [15] Watanabe, T.; Mutoh, Y.; Saito, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7749.
- [16] Li, H.; Zhao, Y.; Ma, L.; Ma, M.; Jiang, J.; Wan, X. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5993.
- [17] Zhang, X.-X.; Sun, X.-P.; Zhang, H.-F.; Cui, X.-L.; Ma, M.-T. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 1469 (in Chinese). (张小祥, 孙小萍, 张海飞, 崔杏丽, 马猛涛, 有机化学, **2015**, *35*, 1469.)
- [18] Lee, K.-Y.; Lee, H.-S.; Kim, J.-N. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 333.
- [19] Levesque, P.; Fournier, P. A. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7033.
- [20] Mahavir, P.; Vecchia, L. L.; Kapa, P.; Oljan, R. *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 95.
- [21] Islam, M. S.; Brennan, C.; Wang, Q.; Hossain, M.-M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4675.
- [22] (a) Natarajan, R.; Rappai, J.; Unnikrishnan, P.; Radhamani, S.; Prathapan, S. *Synlett* **2015**, *26*, 2467. (b) Tang, S.; Gao, X.; Lei, A. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3354.
- [23] Peterson, P.; Iii, J. W.; Niemann, C. *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 303.
- [24] Lang, R.; Wu, J.; Shi, L.; Xia, C.; Li, F. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12553.
- [25] Lang, R.; Shi, L.; Li, D.; Xia, C.; Li, F. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4130.
- [26] Zhang, H.; Liu, D.; Chen, C.; Liu, C.; Lei, A. *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 9581.
- [27] Yang, Q.-Q.; Marchini, M.; Xiao, W.-J.; Ceroni, P.; Bandini, M. *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 18052.
- [28] Nemoto, K.; Tanaka, S.; Konno, M.; Onozawa, S. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 734.
- [29] Zhang, Z.-W.; Xue, H.; Li, H.; Kang, H.; Feng, J.; Lin, A. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3918.

(Cheng, F.)