

2H-吡咯的简易合成方法：金催化与路易斯酸催化的组合应用

李新玲^a 王佳琪^a 李龙^a 尹应武^{*,a} 叶龙武^{*,a,b}^a 厦门大学化学化工学院 厦门 361005^b 中国科学院上海有机化学研究所金属有机国家重点实验室 上海 200032

摘要 报道了利用金催化与铜催化相结合合成 5-氨基-2H-吡咯的方法。首先通过均相金催化异恶唑与炔酰胺反应生成 α -亚胺金卡宾中间体，再经[3 + 2]环加成反应合成并分离出 5-氨基-3H-吡咯，然后通过铜催化的去酰基化和基团迁移反应来实现 3H-吡咯向 2H-吡咯的转化。该方法不但操作简单、反应条件温和、官能团兼容性良好，而且还能进行克量级放大。这项研究为合成具有重要生物活性的 5-氨基-2H-吡咯化合物提供了广谱实用的合成方法。

关键词 吡咯；金催化；铜催化； α -亚胺金卡宾；[3 + 2]环加成

Facile Synthesis of 2H-Pyrroles: Combination of Gold Catalysis and Lewis Acid Catalysis

Li, Xin-Ling^a Wang, Jia-Qi^a Li, Long^a Yin, Ying-Wu^{*,a} Ye, Long-Wu^{*,a,b}^a College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005^b State Key Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032

Abstract A two-step synthesis of 5-amino 2H-pyrroles using gold and copper catalysis was presented. Firstly, 5-amino 3H-pyrroles were synthesized by gold-catalyzed formal [3 + 2] cycloaddition between ynamides and isoxazoles via α -imino gold carbene intermediate. The following Lewis acid-triggered decarbonylation and group migration results in the formation of 5-amino 2H-pyrroles. Other notable features of this method include the simple procedure, the mild reaction conditions and compatibility with a broad range of functional groups. Thus, this protocol provides a practical and general solution for the synthesis of 5-amino 2H-pyrroles. Accordingly, isoxazole **2** (2.0 equiv., 0.6 mmol) and Ph₃PAuNTf₂ (5 mol%) were added to a suspension of the ynamide **1** (1.0 equiv., 0.3 mmol) in DCM (3.0 mL) at room temperature. The reaction mixture was then stirred at r.t. and the progress of the reaction was monitored by TLC. The reaction typically took 2 h. Upon completion, the mixture was quenched with pyridine, concentrated and purified by chromatography on silica gel, using an eluent of petroleum ether/ethyl acetate (5/1, V/V), to afford 3H-pyrrole **3**. Then, 3H-pyrrole **3** and Cu(OTf)₂ (10 mol%) were dissolved in DCM (3 mL) and stirred at room temperature for 6 h. The residue was purified by column chromatography on silica gel, using an eluent of petroleum ether/ethyl acetate (3/1, V/V), to afford the desired 2H-pyrrole **4**. Under this condition, a variety of differently substituted ynamides **1** and isoxazoles **2** work well to provide the corresponding 2H-pyrroles **4a** ~ **4l** in moderate to good overall yields. But *N*-(4-methoxybenzyl)-*N*-(phenylethynyl)methanesulfonamide **1a** reacts with 4-(3-bromophenyl)-3,5-dimethylisoxazole **2d** poorly under this condition, affording product **4h** in only 33% yield. These results indicate that this method has certain universality, but the reaction is influenced by the substituents to some extent. Notably, the scalability and preparative utility of the developed methodology was exemplified by the fact that the desired product **4a** was obtained without a significant loss in yield when the reaction was scaled up to 5 mmol. Also a plausible mechanism is proposed and we tend to believe that the reaction is featured by an α -imino gold carbene intermediate.

Keywords pyrrole; gold catalysis; copper catalysis; α -imino gold carbene; [3 + 2] cycloaddition

1 引言

广泛存在于天然产物中的吡咯化合物是一类非常重要的药物中间体和生物活性分子，因此，它们在药物化学中有着十分重要的应用^[1]。其中，5-氨基-2H-吡咯是一类具有良好应用潜力的功能骨架^[2]，例如，含有 5-氨

基-2H-吡咯骨架的酶抑制剂可通过抑制 BACE(β -分泌酶抑制剂)的活性，降低 β -淀粉样肽生成速率，减少 β -淀粉样肽在脑血管的沉积，从而起到治疗和预防淀粉样血管病和唐氏综合征、阿尔茨海默病、帕金森病等神经系统疾病的效用(图 1)。因此，有关 2H-吡咯类化合物的合成是有机合成化学和药物化学领域中的重要研究方

* E-mail: longwuyue@xmu.edu.cn; ywyin@xmu.edu.cn; Tel.: 0592-2185833

Received September 1, 2015; published October 8, 2015.

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 (No. 21272191), the Natural Science Foundation of Fujian Province for Distinguished Young Scholars (No. 2015J06003), and National Found for Fostering Talents of Basic Science (No. J1310024).

项目受国家自然科学基金(No. 21272191)、福建省杰出青年科学基金(No. 2015J06003)、国家基础科学人才培养基金(No. J1310024)资助。

向。但是, 目前关于 2*H*-吡咯合成的研究却鲜有报道, 且往往具有底物普适性差、反应条件苛刻、合成效率低等缺点, 从而很大程度限制了 2*H*-吡咯这类重要结构骨架的进一步应用^[3]。因此, 发展新的策略和方法来高效构筑 2*H*-吡咯骨架是十分必要的。

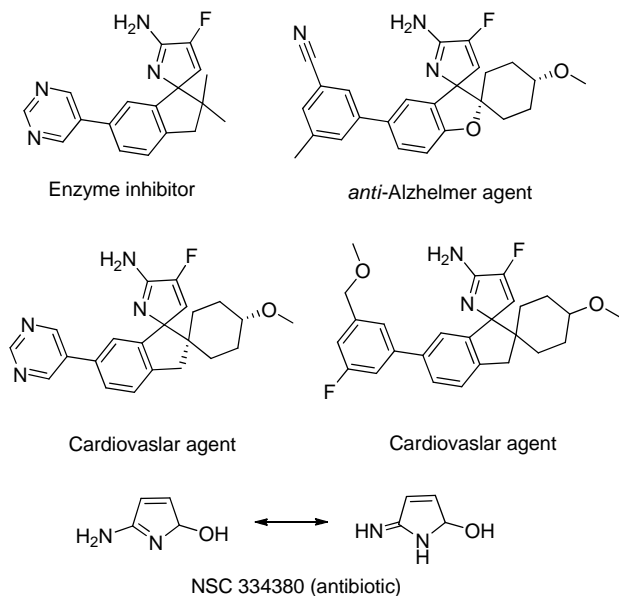


图1 具有生物活性的 5-氨基-2*H*-吡咯化合物
Figure 1 Biologically active 5-amino 2*H*-pyrroles

在本课题组前期的研究工作中, 我们通过均相金催化异恶唑与炔酰胺[3 + 2]环加成反应^[4,5], 合成了多取代 1*H*-吡咯和多取代的 *N*-乙酰基吡咯化合物^[6]。这些研究工作不仅从理论和实验上论证该类反应是历经 α -亚氨基金卡宾这一关键中间体过程^[7,8], 而且为合成 5-氨基吡咯提供了符合原子经济理念的路线。特别是, 在对反应机理的研究中, 我们还发现 5-氨基-3*H*-吡咯作为反应关键中间体能够被分离和检测。但进一步研究发现该类 3*H*-吡咯化合物不够稳定, 因此, 我们希望以此作为研究的切入点, 将 3*H*-吡咯转化成更为稳定的有用产物。本文将在以上工作基础上报道一种结合金与路易斯酸催化的 5-氨基-2*H*-吡咯的两步合成方法^[9]。这种合成方法可以在温和条件下(室温)实现去乙酰基化和基团迁移, 且具有很好的底物普适性, 从而为与 2*H*-吡咯相关的药物研发提供了一种更为简洁和高效的思路。

2 结果与讨论

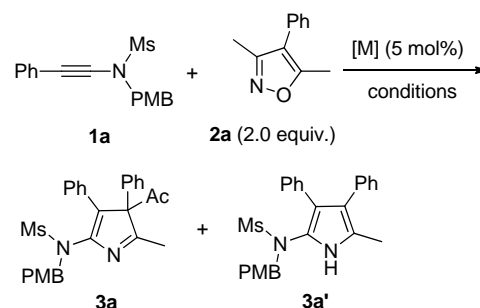
2.1 反应条件的建立及优化

为了筛选最佳反应条件, 我们以 *N*-(4-甲氧基苄基)-*N*-(苯乙炔基)甲磺酰胺 **1a** 与 3,5-二甲基-4-苯基异恶唑 **2a** 为模板底物, 以 1,2-二氯乙烷(DCE)为溶剂, 在 80 °C 加热条件下反应半个小时, 首先考察了一系列贵金属催化剂对第一步反应的影响。如表 1 所示, AgNTf₂

和 PtCl₂ 对该反应没有催化作用(表 1, Entries 7~8); 除 BrettPhosAuNTf₂ 外(表 1, Entry 4), 其它各种金催化剂都对反应有一定的催化作用。其中 Ph₃PAuNTf₂ 表现出最佳的催化效果, 能以 80% 的核磁产率得到 3*H*-吡咯化合物 **3a** (表 1, Entry 2), 因此, Ph₃PAuNTf₂ 被选定为最佳催化剂。进一步我们也考察了反应温度和溶剂对产率的影响, 发现将反应温度降低至室温, 改用二氯甲烷(DCM)作为溶剂, 延长反应时间至 2 h, 能够以最优产率(85% 分离产率)得到产物 **3a** (表 1, Entry 9)。至此我们得到了最佳反应条件: **1a** (0.3 mmol, 1.0 equiv.), **2a** (0.6 mmol, 2.0 equiv.), Ph₃PAuNTf₂ (5 mol%), DCM (3 mL), room temperature, 2 h。

表 1 化合物 **3a** 的合成反应条件优化^a

Table 1 Reaction conditions optimization for the synthesis of compound **3a**^a



Entry	Metal catalyst	Conditions	Yield ^b /%	
			3a	3a'
1	IPrAuNTf ₂	DCE, 80 °C, 0.5 h	50	7
2	Ph ₃ PAuNTf ₂	DCE, 80 °C, 0.5 h	80	< 5
3	Cy-JohnPhosAuNTf ₂	DCE, 80 °C, 0.5 h	57	17
4	BrettphosAuNTf ₂	DCE, 80 °C, 0.5 h	< 5	< 5
5	(ArO) ₃ PAuNTf ₂ ^c	DCE, 80 °C, 0.5 h	60	12
6	Au(III) ^d	DCE, 80 °C, 0.5 h	20	7
7	PtCl ₂	DCE, 80 °C, 0.5 h	< 5	< 5
8	AgNTf ₂	DCE, 80 °C, 2 h	< 5	< 5
9	Ph ₃ PAuNTf ₂	DCM, r.t., 2 h	92(85) ^e	< 5

^a Reaction run in vials with DCE or DCM; [**1a**] = 0.1 mol·L⁻¹. ^b Measured by ¹H NMR using 1,3-dimethoxy-2-methylbenzene as the internal standard. ^c Ar = 2,4-di-*tert*-butylphenyl. ^d Dichloro (2-picolinato) gold (III). ^e Isolated yield. Ms = methanesulfonyl. PMB = *p*-methoxybenzyl.

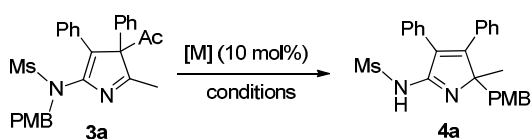
在该合成策略的第二步反应中, 我们设想用路易斯酸催化 5-氨基-3*H*-吡咯转化为更为稳定的有用产物。之前的实验结果表明 3*H*-吡咯化合物不够稳定, 如果不控制反应时间和淬灭条件, 3*H*-吡咯会在第一步金催化 [3 + 2] 环加成反应中直接生成 1*H*-吡咯。因此, 我们考虑加入有机碱来淬灭该反应, 从而使第一步反应产物停留在 3*H*-吡咯这一阶段, 研究发现吡啶最为有效。

接着, 我们选取第一步金催化反应分离得到的 5-氨基-3*H*-吡咯 **3a** 作为模型底物来进行路易斯酸催化下的反应条件筛选。首先以相对廉价的 Cu(OTf)₂ (10 mol%)

为催化剂, 二氯甲烷为溶剂, 室温下反应 6 h 后, 以 85% 产率(76% 分离产率)得到相应的 5-氨基-2*H*-吡咯产物 **4a** (表 2, Entry 4). 在此基础上, 继续研究了不同催化剂和溶剂对反应产率的影响. 实验优化结果如表 2 所示, 除了 Sc(OTf)₃, 其它三氟甲磺酸盐都可以催化该类反应 (表 2, Entries 1~4). 值得一提的是, 除了 Cu(OTf)₂, 其它二价铜盐对该反应没有催化作用(表 2, Entries 5~6). 此外, 反应溶剂的考察表明在甲苯和四氢呋喃(THF)中反应效果均不好(表 2, Entries 7~8). 至此, 这一步反应的最优条件: **3a** (0.3 mmol, 1.0 equiv.), Cu(OTf)₂ (10 mol%), DCM (3 mL), room temperature, 6 h.

表 2 化合物 **4a** 的合成反应条件优化^a

Table 2 Reaction conditions optimization for the synthesis of compound **4a**^a



Entry	Metal catalyst	Conditions	Yield ^b /%
1	Sc(OTf) ₃	DCM, r.t., 6 h	< 5
2	Yb(OTf) ₃	DCM, r.t., 6 h	35
3	Zn(OTf) ₂	DCM, r.t., 6 h	54
4	Cu(OTf) ₂	DCM, r.t., 6 h	85(76) ^c
5	CuCl ₂	DCM, r.t., 6 h	< 5
6	CuSO ₄	DCM, r.t., 6 h	< 5
7	Cu(OTf) ₂	toluene, r.t., 6 h	32
8	Cu(OTf) ₂	THF, r.t., 6 h	< 5

^a Reaction run in vials; [**3a**] = 0.1 mol·L⁻¹. ^b Measured by ¹H NMR using diethyl phthalate as the internal standard. ^c Isolated yield.

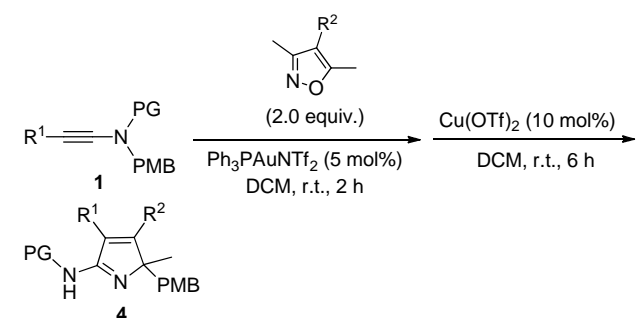
2.2 反应底物普适性的考察

在上述最佳反应条件下, 我们对反应的底物普适性进行了考察. 如表 3 所示, 对于各种取代的炔酰胺 **1**, 该类反应几乎都能很好地进行, 以中等到良好的产率(两步总产率: 43%~77%)得到相应的 5-氨基-2*H* 吡咯化合物. 对于 4 位碳的苯环上的取代基是吸电子基团的异恶唑, 反应的分离产率相对较低(表 3, Entries 6~8), 我们推测其原因很可能是吸电子基使与苯环共轭的吡咯环电子密度降低, 从而不利于分子内基团的迁移反应(请详见 Scheme 1). 另外, 对于 4 位碳上为苯乙烯基取代时, 该类反应也能较好进行, 以 43% 的产率(两步总产率)得到预想的 5-氨基-2*H*吡咯化合物 **4j** (表 3, Entry 10). 此外, 一些重要官能团, 如炔酰胺上不同保护基 Ts 和 Bs 对反应体系表现出良好的兼容性(表 3, Entries 11~12). 需要指出的是, 当 R¹ 或 R² 为烷基时, 该类反应会有大量副产物生成, 产率很低(< 20%). 为了进一步验证该方法的实用性, 我们对反应的克量级放大实验也进行了尝试. 令人满意的是, 在仅用 2.5 mol%

Ph₃PAuNTf₂ 和 5 mol% Cu(OTf)₂ 的催化下反应也能够顺利进行, 以 60% 的分离产率得到目标产物 **4a** (表 3, Entry 1). 最后, 我们通过对产物 **4a** 的 X-射线单晶衍射进一步确认了该类反应产物的分子结构(图 2).

表 3 底物范围考察^a

Table 3 Substrate scope^a



Entry	Product	4	Yield
1		4a	64% 60% ^b
2		4b	69%
3		4c	56%
4		4d	51%
5		4e	77%
6		4f	48%
7		4g	45%
8		4h	33%
9		4i	74%

续表

Entry	Product	4	Yield
10		4j	43%
11		4k	67%
12		4l	61%

^a Reactions run in vials; [1a] = 0.30 mol·L⁻¹; isolated yields (2 steps) are reported. ^b 5.0 mmol scale, 2.5 mol% Ph₃PAuNTf₂ and 5 mol% Cu(OTf)₂ were used. Ts = *p*-toluenesulfonyl. Bs = 4-bromobenzenesulfonyl. PG = protecting group.

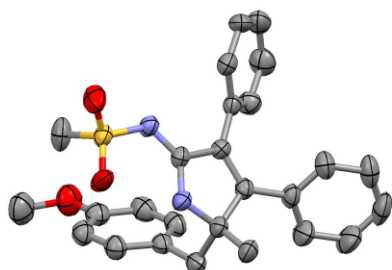
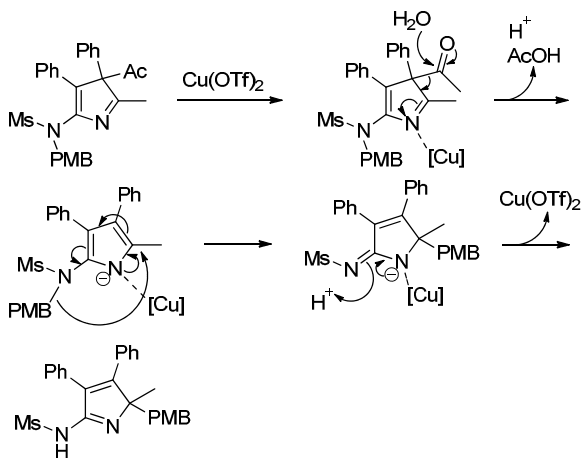


图2 化合物4a的单晶结构

Figure 2 Structure of compound 4a in its crystal

最后, 我们对这类 5-氨基-2H 吡咯形成的机理进行了初步推测. 第一步是历经金卡宾途径生成 3H-吡咯化合物, 第二步很可能涉及到去酰基化和分子内基团迁移反应的机理. 如 Scheme 1 所示, 首先 Cu(OTf)₂ 通过配位作用活化 3H-吡咯, 然后水分子进攻酰基脱去一分子醋酸形成 1H-吡咯中间体, 随后吡咯环上氮的孤对电子诱

图式1 可能的催化循环机理
Scheme 1 Plausible mechanism

发 PMB 基团的分子内迁移生成最终的 2H-吡咯产物. 更进一步的详细机理还有待深入研究.

3 结论

金卡宾化学与路易斯酸结合催化的合成方法是一种新的合成策略. 通过对反应催化剂、溶剂、温度等反应条件的优化实现了 5-氨基-2H-吡咯的高效合成. 该方法学不仅操作简单、反应条件温和、官能团兼容性良好, 而且还能进行克量级放大. 该反应为合成一系列含有 5-氨基-2H-吡咯骨架的药物及生物活性分子提供了一类高效且实用的合成新方法. 该反应的详细机理以及产物的进一步转化利用正在研究之中.

4 实验部分

5-氨基-3H-吡咯的合成: 向反应瓶依次加入炔酰胺 1 (0.3 mmol)、异恶唑 2 (0.6 mmol)、Ph₃PAuNTf₂ (5 mol%) 以及 DCM (3 mL), 随后混合体系在室温条件下搅拌并用 TLC 跟踪反应. 反应完毕后用吡啶淬灭反应. 反应液减压浓缩后得到的混合物进行柱层析分离纯化, 得到对应的 5-氨基-3H-吡咯. **5-氨基-2H-吡咯的合成:** 将第一步所得产物全部溶解于 DCM (3 mL), 并向反应液加入 Cu(OTf)₂ (10 mol%), 室温搅拌 6 h, 用与第一步同样的分离纯化的方法处理反应液得到 5-氨基-2H-吡咯产物.

References

- [1] For recent reviews, see: (a) Estévez, V.; Villacampa, M.; Menéndez, J. C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4633. (b) Rane, R.; Sahu, N.; Shah, C.; Karpoomath, R. *Curr. Top. Med. Chem.* **2014**, *14*, 253. (c) Young, I. S.; Thornton, P. D.; Thompson, A. *Nat. Prod. Rep.* **2010**, *27*, 1801. (d) Thirumalairajan, S.; Pearce, B. M.; Thompson, A. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1797. (e) Fan, H.; Peng, J.; Hamann, M. T.; Hu, J.-F. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 264. (f) Weinreb, S. M. *Nat. Prod. Rep.* **2007**, *24*, 931.
- [2] (a) Roos, K.; Viklund, J.; Meuller, J.; Kaspersson, K.; Svensson, M. *J. Chem. Inf. Model.* **2014**, *54*, 818. (b) Minidis, A.; Rahm, F.; Viklund, J. *PCT Int. Appl. WO 2013054108A1*, **2013**. (c) Chow, K.; Gil, D. W.; Donello, J. E.; Wang, L.; Corpuz, E. G.; Fang, W. K.; Sinha, S. C.; Dibas, M. I. *PCT Int. Appl. WO 2011044229A1*, **2011**. (d) Saito, S.; Takaaki, K.; Kobayashi, J. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5693.
- [3] For recent examples on the synthesis of 2H-pyrroles, see: (a) Zhuo, C.-X.; Cheng, Q.; Liu, W.-B.; Zhao, Q.; You, S.-L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8475. (b) Zhou, Y.; Zhuo, C.-X.; Gu, Q.; You, S.-L. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 912. (c) Zhuo, C.-X.; Zhou, Y.; You, S.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6590. (d) Lin, J.; Cheng, Y.; Kang, T.; He, L.; Liu, Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 735. (林敬, 程宇, 康泰然, 何龙, 刘全忠, *有机化学*, **2014**, *34*, 735). (e) Zhuo, C.-X.; Liu, W.-B.; Wu, Q.-F.; You, S.-L. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 205. (f) Ghavtadze, N.; Fröhlich, R.; Würthwein, E.-U. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 3656. (g) Cai, C.-J.; Hu, B.-C.; Lu, C.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, *25*, 1311. (蔡超君, 胡炳成, 吕春绪, *有机化学*, **2005**, *25*, 1311).
- [4] For recent reviews on ynamide reactivity, see: (a) Wang, X.-N.; Yeom, H.-S.; Fang, L.-C.; He, S.; Ma, Z.-X.; Kedrowski, B. L.; Hsung, R. P. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 560. (b) DeKorver, K. A.; Li, H.; Lohse, A. G.; Hayashi, R.; Lu, Z.; Zhang, Y.; Hsung, R. P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5064. (c) Evano, G.; Coste, A.; Jouvin, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2840.
- [5] For our recent study on the ynamide chemistry, see: (a) Shen, C.-H.; Pan, Y.; Yu, Y.-F.; Wang, Z.-S.; He, W.; Li, T.; Ye, L.-W. *J. Organo-*

- met. Chem.* **2015**, 795, 63. (b) Shu, C.; Wang, Y.-H.; Zhou, B.; Li, X.-L.; Ping, Y.-F.; Lu, X.; Ye, L.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 9567. (c) Li, L.; Zhou, B.; Wang, Y.-H.; Shu, C.; Pan, Y.-F.; Lu, X.; Ye, L.-W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 8245. (d) Li, L.; Zhou, B.; Ye, L.-W. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, 35, 655. (李龙, 周波, 叶龙武, *有机化学*, **2015**, 35, 655). (e) Li, L.; Shu, C.; Zhou, B.; Yu, Y.-F.; Xiao, X.-Y.; Ye, L.-W. *Chem. Sci.* **2014**, 5, 4057. (f) Pan, F.; Liu, S.; Shu, C.; Lin, R.-K.; Yu, Y.-F.; Zhou, J.-M.; Ye, L.-W. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 10726. (g) Shen, C.-H.; Li, L.; Zhang, W.; Liu, S.; Shu, C.; Xie, Y.-E.; Yu, Y.-F.; Ye, L.-W. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 9313.
- [6] (a) Xiao, X.-Y.; Zhou, A.-H.; Shu, C.; Pan, F.; Li, T.; Ye, L.-W. *Chem. Asian J.* **2015**, 10, 1854. (b) Zhou, A.-H.; He, Q.; Shu, C.; Yu, Y.-F.; Liu, S.; Zhao, T.; Zhang, W.; Lu, X.; Ye, L.-W. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 1265.
- [7] For recent selected reviews on gold carbene chemistry, see: (a) Qian, D.; Zhang, J. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 677. (b) Wang, Y.; Muratore, M. E.; Echavarren, A. M. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 7332. (c) Yeom, H.-S.; Shin, S. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 966. (d) Fensterbank, L.; Malacria, M. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 953. (e) Obradors, C.; Echavarren, A. M. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 902. (f) Zhang, L. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 877. (g) Hashmi, A. S. K. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 864. (h) Obradors, C.; Echavarren, A. M. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 16. (i) Zhang, Y.; Luo, S.; Zhu, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32, 2073. (张艳, 罗莎, 朱成建, *有机化学*, **2012**, 32, 2073). (j) Xiao, J.; Li, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7226. (k) Hashmi, A. S. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5232. (l) Luo, P.; Tang, R.; Zhong, P.; Li, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, 29, 1924. (罗培松, 汤日元, 钟平, 李金恒, *有机化学*, **2009**, 29, 1924).
- [8] For selected examples on the generation of α -imino gold carbenes, see: (a) Li, N.; Wang, T.-Y.; Gong, L.-Z.; Zhang, L. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 3585. (b) Zhu, L.; Yu, Y.; Mao, Z.; Huang, X. *Org. Lett.* **2015**, 17, 30. (c) Prechter, A.; Henrion, G.; dit Bel, P. F.; Gagosz, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4959. (d) Garzón, M.; Davies, P. W. *Org. Lett.* **2014**, 16, 4850. (e) Tokimizu, Y.; Oishi, S.; Fujii, N.; Ohno, H. *Org. Lett.* **2014**, 16, 3138. (f) Gronnier, C.; Boissonnat, G.; Gagosz, F. *Org. Lett.* **2013**, 15, 4234. (g) Chatzopoulou, E.; Davies, P. W.; *Chem. Commun.* **2013**, 49, 8617. (h) Yan, Z.-Y.; Xiao, Y.; Zhang, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8624. (i) Xiao, Y.; Zhang, L. *Org. Lett.* **2012**, 14, 4662. (j) Davies, P. W.; Cremonesi, A.; Dumitrescu, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8931. (k) Lu, B.; Luo, Y.; Liu, L.; Ye, L.; Wang, Y.; Zhang, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8358. (l) Wetzel, A.; Gagosz, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7354. (m) Li, C.; Zhang, L. *Org. Lett.* **2011**, 13, 1738. (n) Gorin, D. J.; Davis, N. R.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11260.
- [9] For a review on the combination of Au/acid catalysis, see: Zhang, S.; Wei, F.; Song, C.; Jia, J.; Xu, Z. *Chin. J. Chem.* **2014**, 32, 937.

(Cheng, B.; Fan, Y.)