有机化学 DOI: 10.6023/cjoc201902022 研究论文
Chinese Journal of Organic Chemistry ARTICLE

可见光催化环丙基胺与 1,2-二酮衍生物的[3+2]环加成反应

代雪梅 1[a] 李延军 2[a] 张少南 3[a] 龚磊*,[a]
([a] 福建省化学生物学重点实验室 能源材料化学协同创新中心 厦门大学化学化工学院 厦门 361005)

摘要 本文报道了一种可见光催化环丙基胺与 1，2-二芳基乙二酮衍生物的[3+2]环加成反应，合成了一系列 α-氨基呋喃衍生物，该反应条件温和，产率良好，操作简单。这一方法为潜在生物活性分子骨架 α-氨基呋喃衍生物的合成提供了一条高效便捷的路径。

关键词 光氧化还原；环丙基胺；1，2-二酮衍生物；[3+2]环加成反应

Visible-Light-Induced [3+2] Annulation of Cyclopropylamines with 1,2-diketone Derivatives

Dai, Xuemei[a] Li, Yijun 2[a] Zhang, Shaonan 3[a] Gong, Lei*,[a]
([a] *Key Laboratory of Chemical Biology of Fujian Province, iChEM, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005*)

Abstract Hererin we report a visible-light-induced [3+2] annulation of arylcyclopropylamines and 1,2-diarylethanediones. A range of α-amino tetrahydrofuran derivatives were synthesized in moderate to good isolated yields under mild reaction conditions. This method would provide an efficient and convenient approach to α-amino tetrahydrofurans which are potentially important buiding blocks in bioactive compounds.

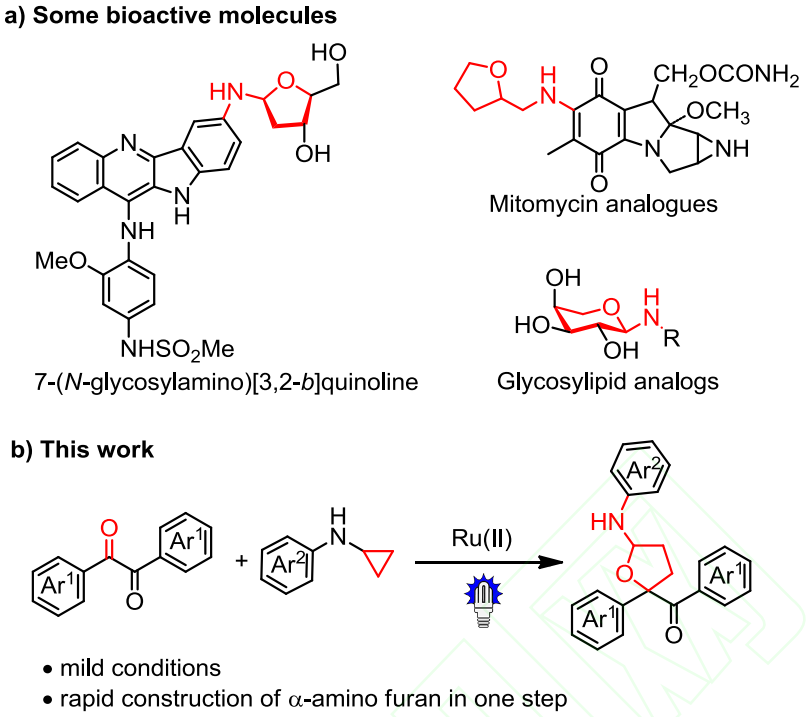
Keywords photoredox; cyclopropylamines; 1,2-diketone derivatives; [3+2] annulation

α-氨基氧杂五、六元环在许多药物分子和生物活性分子中广泛存在[1]，如丝裂霉素[2]是一种抗肿瘤药物，而许多核苷分子和糖脂分子含有 α-氨基氧杂六元环基本结构[3] (Scheme 1a)。因此，发展高效、便捷的方法制备 α-氨基含氧杂环是具有重要意义的研究方向。其中，α-氨基呋喃衍生物的合成方法非常有限，通常是通过相应卤代物或醇的亲核取代或不饱和氧杂五元环的氢胺基化来进行，然而，这些方法大多条件苛刻、操作繁琐，在实际应用中受到了较大的限制[1] [4]。

近年来，可见光催化因反应温和、易于操作等优点在有机合成中取得了广泛的应用[5] [6]。在可见光氧化还原中，胺类物质往往充当着电子给体的角色，因此在光催化循环中胺往往被单电子氧化成氮自由基正离子，在不同的条件下发生不同的反应。氮自由基正离子可以进一步失去质子形成亲核性的 α-氨基烷基自由基，接着再与不饱和碳碳键发生自由基加成[7]；α-氨基烷基自由基还可以再失去 1 个电子形成亚胺正离子，从而参与后续的反应 [8]；若氮的 α 位被环丙基取代，氮自由基正离子会开环得到 β-碳自由基亚胺正离子发生后续反应 [9]。

本工作选择了环丙基胺和 1,2-二酮衍生物作为反应底物，在可见光催化下经自由基开环进而发生[3+2]环加成反应，条件温和，原子经济性好，操作简单，产率良好，具有一定的底物适用性，并首次在可见光条件下实现了环丙基胺与碳杂原子不饱和键的自由基加成，一步构建 α-氨基呋喃衍生物，为这类潜在生物活性分子骨架提供了一条高效便捷的合成路径。

* Corresponding author(s). E-mail: gongl@xmu.edu.cn
Received February 21, 2019; revised March 27, 2019; published online April 11, 2019.
Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21572184), the Natural Science Foundation of Fujian Province of China (No. 2017J06006), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 20720160027).
国家自然科学基金(No.21572184)，福建省自然科学基金(No.2017J06006)，中央高校基本科研业务费(No.20720160027)资助项目.



图式1 可见光催化环丙基胺与1,2-二酮衍生物的[3+2]环加成

Scheme 1 [3+2] Cycloaddition of cyclopropylamines and 1,2-diketone derivatives

1 结果与讨论

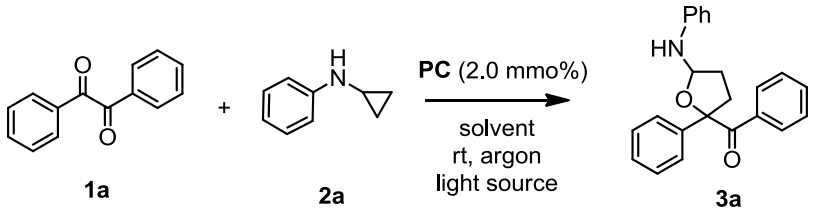
在最初的研究中，我们选择了 1, 2-二苯基乙二酮(**1a**)和 *N*-苯基环丙基胺(**2a**)作为模型底物、$Ru(bpy)_3(PF_6)_2$ 作为可见光催化剂，在 24 W 蓝光 LED 灯照射 12 h 对反应条件进行了系统筛选(Table 1)。如 entries 1～8 所示，溶剂对反应产率有着极大的影响：在氯仿(entry 1)、 四氢呋喃(entry 2)、二氯甲烷(entry 4)、DMF(entry 6)、甲苯(entry 7)及 DMSO(entry 8)中仅能观测到痕量的产物生成，而在甲醇(entry 3)和乙腈(entry 5)中，则分别以 80%和 53%的产率得到产物 **3a**。然后，我们以甲醇为溶剂，考察了可见光催化剂对反应的影响(entries 9～12)，结果表明 $Ru(bpy)_3(PF_6)_2$ 展现了最佳催化效果，而使用同样载量的其它铱、钌可见光催化剂如 $[Ir(ppy)_2(dtbbpy)][PF_6]$ (entry 9)、*fac*-$Ir(ppy)_3$(entry 10)、$Ru(bpz)_3[PF_6]_2$(entry 11)则给出较低的产率，使用有机可见光催化剂 $Mes\text{-}Acr^+$时反应基本无法进行 (entry 12)。光源的筛选实验表明：用 24 W 白光 CFL 灯代替蓝光 LED 灯照射使得反应产率有一定程度地下降(61%， entry 13)， 用 15 W 紫外灯作为光源时则没有观察到 **3a** 的形成(entry 14)，而在无光照时反应也无法进行(entry15)。

值得一提的是，在不加入可见光催化剂时进行光照反应仍可进行，但产率较低(27%，entry 16)。紫外可见吸收(UV-Vis)分析表明：1, 2-二苯基乙二酮在蓝光区域有一定程度的吸收，可能作为光敏性物质参与背景反应，但效率不高（见 ESI）。此外，该反应在空气下仍能发生，以 54%的产率生成产物 **3a** (entries 17)，但 5 当量自由基抑制剂 TEMPO 的加入则使反应无法进行(entry 18)。

根据以上结果，我们确定了该反应的最佳条件为：氩气和室温条件下，2 mol% $Ru(bpy)_3(PF_6)_2$ 作为可见光催化剂，甲醇为溶剂，24 W 蓝光 LED 灯为光源。

表 1 反应条件优化 [a]

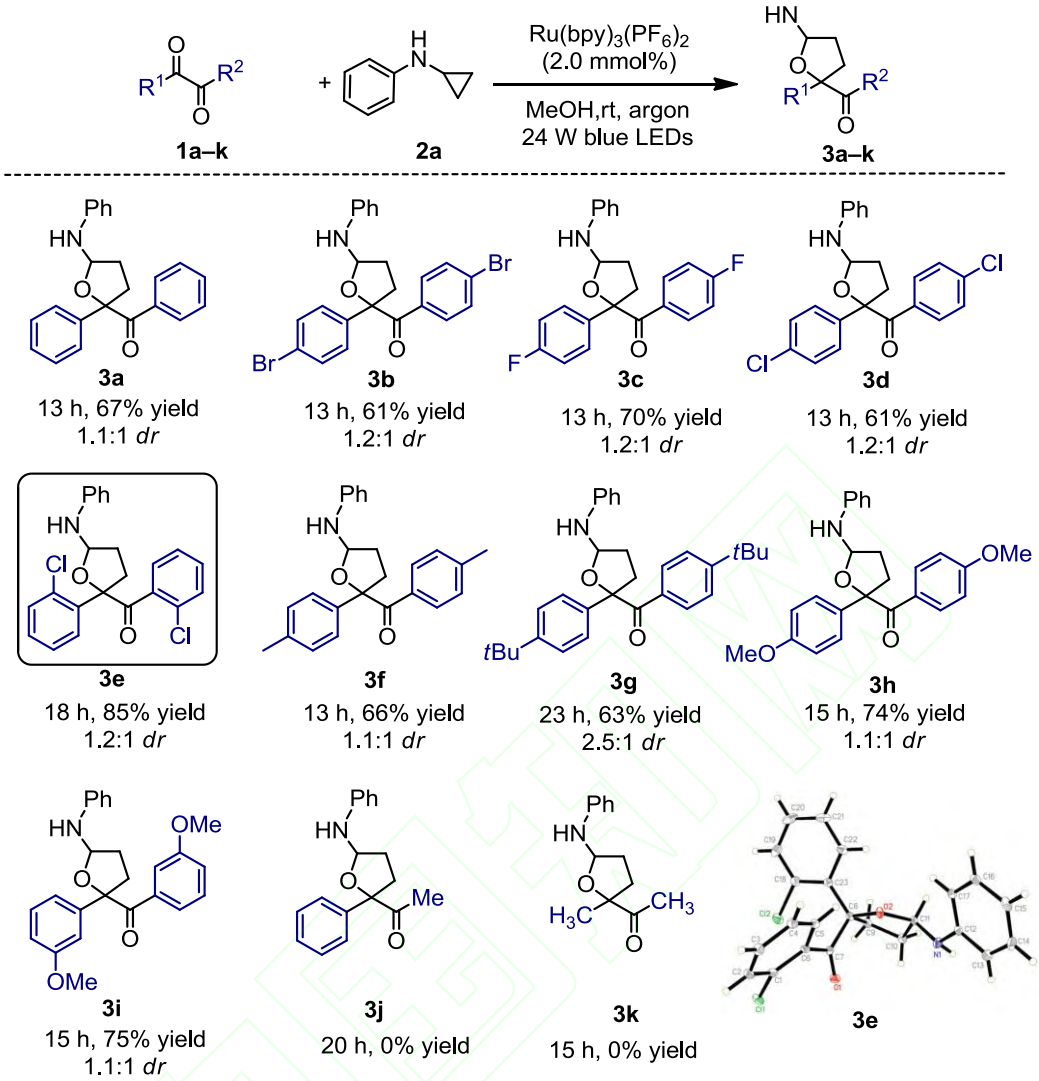
Table 1 Optimization of reaction conditions



entry	PC	light source	solvent	additives	time (h)	yield[b]
1	$Ru(bpy)_3[PF_6]_2$	blue LEDs	$CHCl_3$	none	12	trace
2	$Ru(bpy)_3[PF_6]_2$	blue LEDs	THF	none	12	0
3	$Ru(bpy)_3[PF_6]_2$	blue LEDs	CH_3OH	none	12	80
4	$Ru(bpy)_3[PF_6]_2$	blue LEDs	DCM	none	12	trace
5	$Ru(bpy)_3[PF_6]_2$	blue LEDs	CH_3CN	none	12	53
6	$Ru(bpy)_3[PF_6]_2$	blue LEDs	DMF	none	12	trace
7	$Ru(bpy)_3[PF_6]_2$	blue LEDs	toluene	none	12	trace
8	$Ru(bpy)_3[PF_6]_2$	blue LEDs	DMSO	none	12	trace
9	$[Ir(ppy)_2(dtbbpy)][PF_6]$	blue LEDs	CH_3OH	none	12	37
10	*fac*-$Ir(ppy)_3$	blue LEDs	CH_3OH	none	12	12
11	$Ru(bpz)_3[PF_6]_2$	blue LEDs	CH_3OH	none	12	7
12	Mes-Acr^+	blue LEDs	CH_3OH	none	12	4
13	$Ru(bpy)_3[PF_6]_2$	white CFL	CH_3OH	none	12	61
14	$Ru(bpy)_3[PF_6]_2$	Uv lamps	CH_3OH	none	12	0
15	$Ru(bpy)_3[PF_6]_2$	none	CH_3OH	none	12	0
16	none	blue LEDs	CH_3OH	none	12	27
17	$Ru(bpy)_3[PF_6]_2$	blue LEDs	CH_3OH	air	12	54
18	$Ru(bpy)_3[PF_6]_2$	blue LEDs	CH_3OH	TEMPO	12	0

[a]Reaction conditions: **1a** (0.10 mmol), **2a** (0.30 mmol), solvent (1.0 mL), indicated light source, under argon. [b]Determined by ^1H NMR analysis using 1, 3,5-trimethoxybenzene as the internal standard. THF = tetrahydrofuran; DCM = dichloromethane; DMF = dimethylformamide; DMSO = dimethyl sulfoxide; TEMPO = 2,2,6,6-tetramethylpiperidinooxy; dtbbpy = 4,4′-di-tert-butyl-2,2′-dipyridyl; ppy = (2-pyridinyl)phenyl; bpz = 2,2'-bipyrazine.

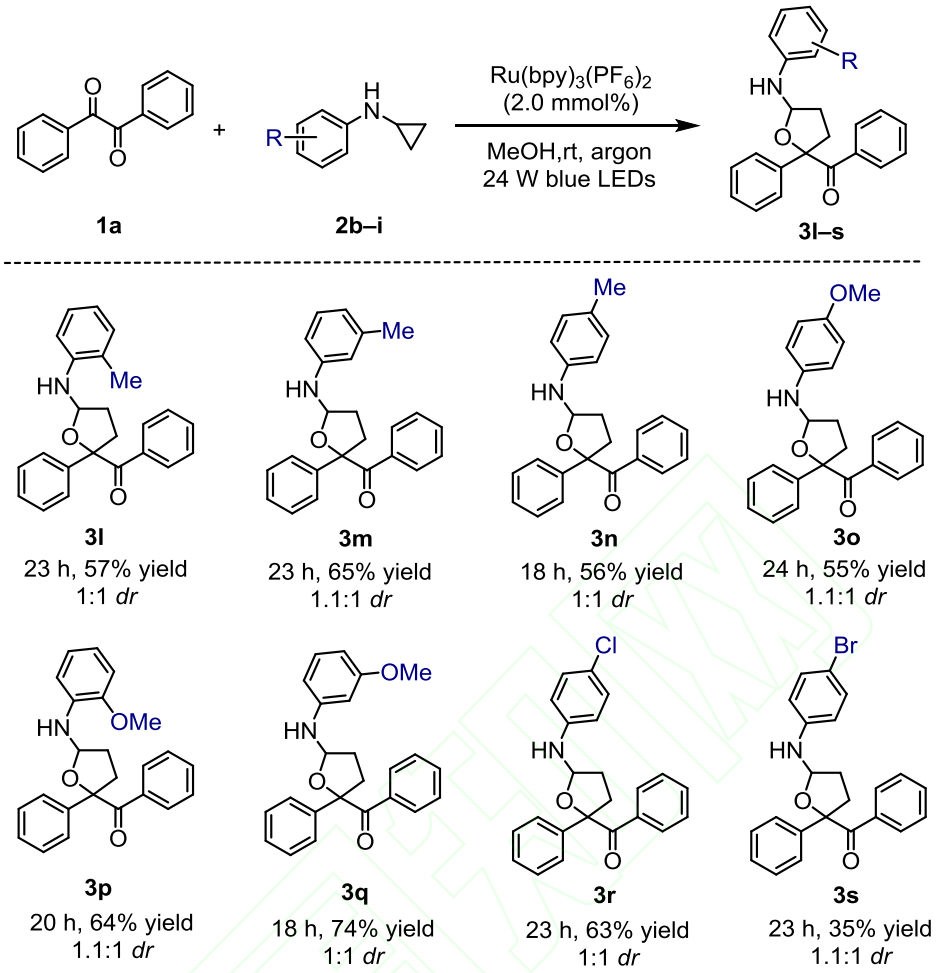
在最佳反应条件下，我们对底物适用性进行了研究。如Scheme 2所示， 1, 2-二芳基乙二酮底物对于芳环取代基具有良好的兼容性，底物芳基含吸电子基团溴、氟、氯时产率为61～85%(产物**3b**～**e**)，卤素官能团的兼容也为产物的进一步转化提供了更多机会。值得一提的是，邻位氯代底物给出最高产率85%(产物**3e**)，产物结构也得到了单晶衍射的进一步证明(详见ESI)。此外，富电子底物同样适用于该反应，如甲基、叔丁基、甲氧基取代1, 2-二芳基乙二酮均能以良好的分离产率(63～75%)得到相应产物(产物**3f**～**i**)。遗憾的是，1-苯基-1, 2-丙二酮和2, 3-丁二酮并不适用，没有得到相应产物(**3j**, **3k**)。



图式2 1,2-二酮衍生物底物范围 （化合物**3j**结构中的OMe修改为Me)

Scheme 2 Reaction scope of the 1, 2-diketones derivatives

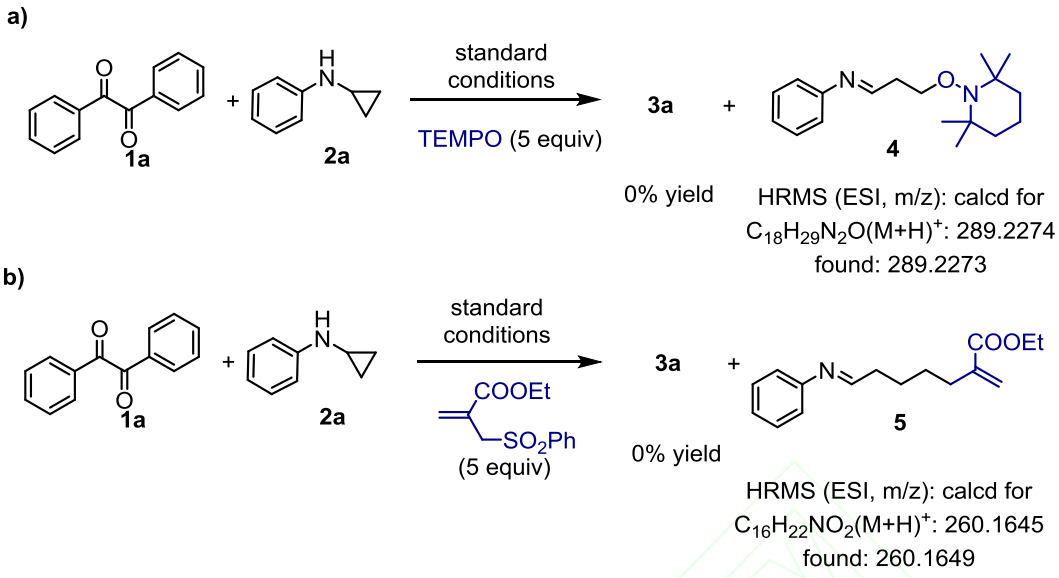
Scheme 3 展示了芳基环丙基胺底物范围：苯环邻、间、对位被甲基或甲氧基取代的芳基环丙基胺均适用于该反应，以良好的分离产率(55～74%)获得相应产物(**3l**～**q**)，对位吸电子取代基(Cl, Br)产率相对较低，以 63%、35%的分离产率获得产物(**3r**, **3s**)。此外，以上反应均存在非对映异构体，产物 dr 值从 1：1 到 2.5：1 不等。我们认为较低的非对映选择性与呋喃产物 α-位较小的空间位阻差异相关(芳基与芳酰基)。



图式3 环丙基胺底物范围

Scheme 3 Reaction scope of the cyclopropylamines

我们对反应机理进行了初步的验证，如 scheme 4 所示，在 **1a**+**2a**→**3a** 标准条件的反应中加入 5 当量 TEMPO，产物 **3a** 未生成，但高分辨质谱成功检测到了开环自由基与 TEMPO 的加合产物 **4** [HRMS (ESI, m/z) calcd for $C_{18}H_{29}N_2O$ $(M+H)^+$: 289.2274, found: 289.2273](Scheme 4a)；而加入 5 当量 2-苯磺酰甲基丙烯酸乙酯作为自由基捕获剂，产物 **3a** 同样未生成，但检测到了开环自由基与 2-苯磺酰甲基丙烯酸乙酯的自由基加成产物 **5** [HRMS (ESI, m/z) calcd for $C_{16}H_{22}NO_2$ $(M+H)^+$: 260.1645, found: 260.1649] (Scheme 4b)。以上实验充分证明了反应的自由基历程及开环自由基的存在。



图式4 自由基捕获实验

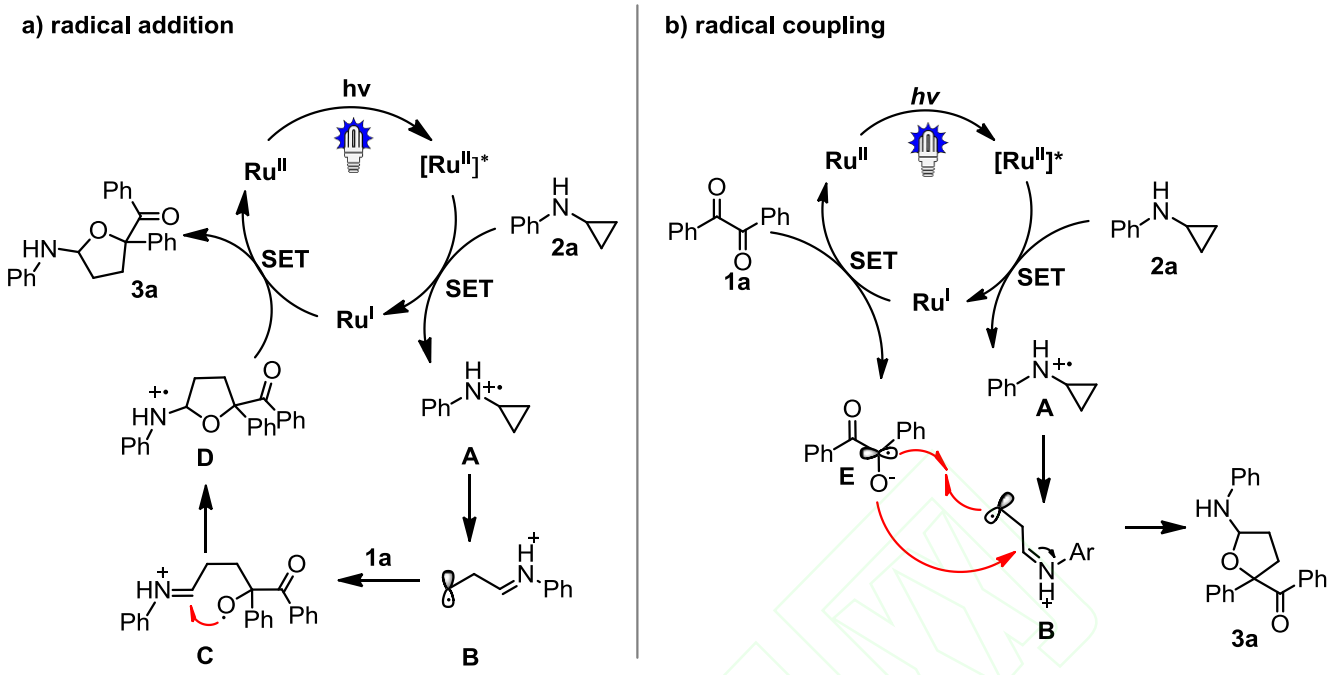
Scheme 4 Radical trapping experiments

根据上述结果和前人工作[9a][10][11]，我们对反应机理进行了推测，认为这一[3+2] 环加成反应是通过自由基加成(Scheme 5a)和自由基偶联 (Scheme 5b)两种路径来进行的。

自由基加成机理(Scheme 5a)：以 **1a** 和 **2a** 的反应为例，催化剂 $\mathbf{Ru^{II}}$ 经可见光照射后跃迁到激发态 $\mathbf{[Ru^{II}]^*}$，再被环丙基胺 **2a** 还原猝灭，生成还原态的光催化剂 $\mathbf{Ru^{I}}$，同时 **2a** 被单电子氧化成氮自由基正离子 **A**；**A** 自发开环形成 β-碳自由基亚胺正离子 **B**；**B** 再对 **1a** 中的碳氧双键加成，生成 σ-碳自由基亚胺正离子 **C**；**C** 发生分子内关环形成亚胺自由基正离子 **D**，进而被还原态的光催化剂 $\mathbf{Ru^{I}}$ 单电子还原，生成[3+2]加成产物 **3a**，而 $\mathbf{Ru^{I}}$ 被单电子氧化成催化剂 $\mathbf{Ru^{II}}$，完成光催化循环。

自由基偶联机理(Scheme 5b)：**2a** 被激发态的光催化剂 $\mathbf{[Ru^{II}]^*}$ 单电子氧化成氮自由基正离子 **A,**同时激发态光催化剂被单电子还原成 $\mathbf{Ru^{I}}$；**A** 自发开环形成 β-碳自由基亚胺正离子 **B**；**1a** 与 $\mathbf{Ru^{I}}$ 发生单电子转移，生成自由基负离子 **E**，根据文献报道：[$\boldsymbol{E}_{1/2}^{\mathrm{rex}}$**(1a)** = -0.92 V[10]；$\boldsymbol{E}_{1/2}^{\mathrm{II/I}}$**(Ru)** = −1.33 V[11]]，表明 $\mathbf{Ru^{I}}$ 对 **1a** 的单电子还原是热力学有利的过程；最后，**E** 和 **B** 发生自由基偶联得到产物 **3a**。

我们认为在该反应中两种机理都有可能存在，是相互竞争的。



图式5 可能的反应机理

Scheme 5 A proposed reaction mechanis

2 结论

本工作发展了可见光催化环丙基胺与 1,2-二酮衍生物的[3+2]环加成反应，首次在可见光条件下实现了环丙基胺与碳杂原子不饱和键的自由基加成，并一步构建 α-氨基呋喃衍生物，条件温和，操作简单，产率良好，反应具有高原子经济性和一定的底物适用性，为潜在生物活性分子 α-氨基呋喃衍生物提供了一条高效便捷的合成路径。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

1, 2-二芳基乙二酮衍生物**1g**[12], *N*-芳基环丙基胺**2a**～**i**[13]根据相应的参考文献合成得到，其余试剂均从商业渠道上购买得到(TCI, Aldrich, Energy, Alfa, Adamas-beta® and J&K)，未经纯化直接使用。^{1}H NMR 及^{13}C NMR 核磁谱在Bruker AM (400 MHz) , Bruker AM (500 MHz) , Bruker AM (850 MHz)测得，样品溶于氘代氯仿于常温下测试, TMS为内标. 使用NMR标准如下：$CDCl_3$ = 7.26 ppm (^{1}H NMR), 77.2 ppm (^{13}C NMR); $(CD_3)_2CO$ = 2.05 ppm (^{1}H NMR), 29.7 and 206.4 ppm (^{13}C NMR). IR光谱在NicoletAvatar 330 FT-IR型红外光谱仪上测得；高分辨质谱在Bruker En Apex Ultra 7.0 T FT-MS仪器上测得；UV-vis吸收光谱在10.0 mm的石英比色皿中用Shimadzu UV-2550测得。

3.2 实验方法

在带有搅拌子干燥的10 mL Schlenk 管中加入**1** (0.20 mmol)、**2** (0.60 mmol)、$Ru(bpy)_3(PF_6)_2$ (0.004 mmol) 和 2.0 mL 甲醇，冻抽三次换氩气。恢复至室温，置于24W 蓝光LED灯约3 cm处，在恒温柜(25℃)中反应。通过TLC检测**1**消失，脱溶，经柱色谱分离得到相应的产物，洗脱剂：*V*(石油醚)∶*V*(乙酸乙酯) ∶*V*(三乙胺) =100:10:1。

苯基-(2-苯基-5-苯胺基四氢呋喃-2-基)甲酮(**3a**): 无色油状液体，46.0 mg, 产率 67%. d.r. = 1.1:1. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.00～8.08 (m, 1H), 7.84～7.90 (m, 1H), 7.51 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.15～7.34 (m, 6H), 7.02～7.07 (m, 2H), 6.67～6.85 (m, 2H), 6.59 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 5.42～5.83 (m, 1H), 4.46 (d, *J* = 9.1 Hz, 0.52H), 4.01 (d, *J* = 8.5 Hz, 0.48H), 3.17～3.49 (m, 1H), 2.22～2.48 (m, 1H), 1.88～2.18 (m, 1H), 1.74～1.83(m, 1H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 200.4, 199.3, 145.9, 145.7, 142.9, 142.3, 134.7, 132.7, 132.1, 131.0, 130.8, 129.4, 129.0, 128.8, 128.7, 128.1, 127.7, 127.6, 127.5, 124.8, 124.5, 119.2, 119.0, 114.6, 114.5, 92.6, 91.9, 87.7, 87.0, 37.3, 36.7, 33.0, 32.0. IR (film): ν (cm^{-1}) 3057, 2922,

1676, 1604, 1507, 1259, 1033, 752, 700. HRMS (ESI, m/z) calcd for $C_{23}H_{21}NO_2Na$ $(M+Na)^+$: 366.1465, found: 366.1457.

(4-溴苯基)-(2-(4-溴苯基)-5-苯胺基四氢呋喃-2-基)甲酮(**3b**): 无色油状液体，61.1 mg，产率 61%. d.r. = 1.2:1. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.90 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.69 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.46 (dd, *J* = 8.7, 2.3 Hz, 2H), 7.33～7.42 (m, 3H), 7.23 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.17 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.03～7.10 (m, 1H), 6.66～6.89 (m, 2H), 6.52～6.60 (m, 1H), 5.47～5.83 (m, 1H), 4.46 (d, *J* = 9.0 Hz, 0.45H), 4.00 (d, *J* = 8.1 Hz, 0.55H), 3.16～3.48 (m, 1H), 2.25～2.49 (m, 1H), 1.85～2.17 (m, 1H), 1.74～1.85 (m, 1H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 199.2, 197.7, 145.6, 145.3, 141.8, 140.9, 133.1(2), 132.5, 132.2, 132.1, 132.0, 131.5, 131.1, 129.6, 129.1, 128.3, 127.6, 126.6, 126.2, 121.9, 121.8, 119.5, 119.3, 114.4(2), 92.2, 91.4, 87.6, 87.4, 37.1, 36.6, 32.9, 31.9. IR (film): ν (cm^{-1}) 3408, 2923, 1676, 1604, 1485, 1257, 1008, 819, 750. HRMS (ESI, m/z) calcd for $C_{23}H_{19}Br_2NO_2Na$ $(M+Na)^+$: 521.9675, found: 521.9675.

(4-氟苯基)-(2-(4-氟苯基)-5-苯胺基四氢呋喃-2-基)甲酮(**3c**): 无色油状液体，53.1 mg，产率 70%. d.r. = 1.2:1. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.05～8.16 (m, 1H), 7.86～7.95 (m, 5.7 Hz, 1H), 7.43～7.51 (m, 2H), 7.23 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.93～7.10 (m, 4H), 6.67～6.80 (m, 3H), 6.59 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 5.45～5.90 (m, 1H), 4.49 (d, *J* = 9.0 Hz, 0.45H), 4.03 (d, *J* = 8.3 Hz, 0.55H), 3.17～3.51 (m, 1H), 2.26～2.51 (m, 1H), 1.86～2.19 (m, 1H), 1.72～1.86 (m, 1H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 198.8, 197.4, 166.5, 166.1, 164.5, 164.1, 163.3(2), 161.3(2), 145.7, 145.4, 138.6, 138.5, 137.8(2), 133.8(2), 133.5, 133.4, 130.8(4), 129.5, 129.4, 129.0, 126.6, 126.5, 126.2(2), 119.4, 119.2, 115.9, 115.8, 115.7, 115.6, 115.3, 115.2(2), 114.9, 114.7, 114.4(2), 92.2, 91.4, 87.5, 87.2, 37.3, 36.8, 32.9, 31.9. IR (film): ν (cm^{-1}) 3403, 2925, 1671, 1603, 1507, 1234, 1156, 836, 752. HRMS (ESI, m/z) calcd for $C_{23}H_{19}F_2NO_2Na$ $(M+Na)^+$: 402.1276, found: 402.1267.

(4-氯苯基)-(2-(4-氯苯基)-5-苯胺基四氢呋喃-2-基)甲酮(**3d**): 无色油状液体，50.3 mg，产率 61%. d.r. = 1.2:1. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.99 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.79 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.43 (t, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.27～7.33 (m, 2H), 7.21～7.26 (m, 2H), 7.04～7.09 (m, 1H), 6.99～7.04 (m, 1H), 6.67～6.90 (m, 2H), 6.57 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 5.48～5.83 (m, 1H), 4.47 (d, *J* = 9.0 Hz, 0.45H), 4.01 (d, *J* = 8.2 Hz, 0.54H), 3.15～3.50 (m, 1H), 2.27～2.49 (m, 1H), 1.86～2.17 (m, 1H), 1.75～1.84 (m, 1H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 199.1, 197.5, 145.6, 145.3, 141.3, 140.4, 139.4, 138.7, 133.7(2), 132.7, 132.7, 132.4, 132.1, 129.6, 129.1(2), 129.0, 128.5, 128.1, 126.3, 125.9, 119.5, 119.3, 114.4(2), 92.2, 91.4, 87.6, 87.4, 37.2, 36.7, 32.9, 31.9. IR (film): ν (cm^{-1}) 3404, 2924, 1677, 1604, 1506, 1258, 1091, 823, 751. HRMS (ESI, m/z) calcd for $C_{23}H_{19}Cl_2NO_2Na$ $(M+Na)^+$: 434.0685, found: 434.0682.

(2-氯苯基)-(2-(2-氯苯基)-5-苯胺基四氢呋喃-2-基)甲酮(**3e**): 白色固体，70.1 mg，产率 85%. d.r. = 1.2:1. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.76～7.90 (m, 1H), 7.07～7.42 (m, 8H), 6.72～7.00 (m, 4H), 5.87 (s, 0.44H), 5.72 (s, 0.56H), 4.43 (s, 1H), 3.55～3.72 (m, 1H), 2.32～2.64 (m, 1H), 1.78～2.25 (m, 2H). ^{13}C NMR (214 MHz, $CDCl_3$) δ 196.9, 195.4, 145.7, 145.6, 141.3, 140.8, 135.4, 135.3, 133.4, 133.0, 131.6, 131.3(2), 131.2, 131.1, 131.0, 130.4, 130.3, 130.1, 130.0, 129.6, 129.4, 129.1, 129.0, 127.9, 127.1(2), 126.9, 125.4, 125.4, 119.4, 114.8, 114.4, 90.3, 90.1, 88.6, 87.9, 34.1, 33.2, 32.9, 32.5. IR (film): ν (cm^{-1}) 3410, 1701, 1637, 1604, 1508, 1432, 1011, 748, 693. HRMS (ESI, m/z) calcd for $C_{23}H_{19}Cl_2NO_2Na$ $(M+Na)^+$: 434.0685, found: 434.0682.

(4-甲基苯基)-(2-(4-甲基苯基)-5-苯胺基四氢呋喃-2-基)甲酮(**3f**): 无色油状液体，49.0 mg，产率 66%. d.r. = 1.1:1. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.00 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.83 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.41 (dd, *J* = 8.3, 2.1 Hz, 2H), 7.19～7.24 (m, 1H), 7.05～7.16 (m, 4H), 6.70～6.91 (m, 3H), 6.62 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 5.45～5.86 (m, 1H), 4.47 (d, *J* = 9.1 Hz, 0.53H), 4.02 (d, *J* = 8.7 Hz, 0.47H), 3.18～3.48 (m, 1H), 2.18～2.47 (m, 7H), 1.90～2.17 (m, 1H), 1.74～1.84 (m, 1H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 200.0, 198.8, 145.9, 145.8, 143.4, 142.8, 140.2, 139.6, 137.1, 132.2, 132.1, 131.2, 131.0, 129.5, 129.4(2), 128.9, 128.8, 128.4, 124.8, 124.4, 119.2, 118.9, 114.7, 114.5, 92.6, 92.0, 87.5, 86.9, 37.3, 36.6, 33.0, 32.0, 21.8, 21.6, 21.2(2). IR (film): ν (cm^{-1}) 3441, 2919, 1665, 1605, 1509, 1261, 1180, 750, 693. HRMS (ESI, m/z) calcd for $C_{25}H_{25}NO_2Na$ $(M+Na)^+$: 394.1778, found: 394.1767.

(4-叔丁基苯基)-(2-(4-叔丁基苯基)-5-苯胺基四氢呋喃-2-基)甲酮(**3g**): 无色油状液体，57.4 mg，产率 63%. d.r. = 2.5:1. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ7.75～8.10 (m, 2H), 7.16～7.50 (m, 5H), 6.98～7.12 (m, 3H), 6.65～6.97 (m, 2H), 6.52～6.57 (m, 1H), 5.43～5.82 (m, 1H), 4.44 (d, *J* = 9.2 Hz, 0.30H), 3.95 (d, *J* = 8.6 Hz, 0.70H), 3.14～3.51 (m, 1H), 2.20～2.48 (m, 1H), 1.88～2.20 (m, 1H), 1.70～1.84 (m, 1H), 1.15～1.37 (m, 18H). ^{13}C NMR (214 MHz, $CDCl_3$) δ 200.7, 199.3, 156.3, 155.6, 150.3(2), 146.0, 145.7, 139.8, 139.2, 132.1(2), 131.1, 130.8, 129.5, 129.4, 128.9, 125.7, 125.6, 125.0,

124.6, 124.5, 124.3, 121.2, 119.1, 118.9, 118.0, 114.6, 92.7, 92.0, 87.2, 86.7, 37.4, 36.7, 35.2, 35.0, 34.6, 34.6, 33.0, 32.0, 31.5(2), 31.2(2). IR (film): ν (cm^{-1}) 3400, 2962, 1671, 1604, 1506, 1267, 1190, 749, 692. HRMS (ESI, m/z) calcd for $C_{31}H_{37}NO_2Na$ $(M+Na)^+$: 478.2717, found: 478.2714.

(4-甲氧基苯基)-(2-(4-甲氧基苯基)-5-苯胺基四氢呋喃-2-基)甲酮(**3h**): 无色油状液体，59.7 mg, 产率 74%. d.r. = 1.1:1. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.10 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 7.94 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 7.43 (dd, *J* = 8.8, 2.1 Hz, 2H), 7.19～7.24 (m, 1H), 7.05～7.10 (m, 1H), 6.76～6.88 (m, 5H), 6.58 (dd, *J* = 29.3, 8.2 Hz, 2H), 5.45～5.90 (m, 1H), 4.48 (d, *J* = 9.0 Hz, 0.53H), 4.03 (d, *J* = 8.8 Hz, 0.47H), 3.67～3.82 (m, 6H), 3.14～3.47 (m, 1H), 2.24～2.49 (m, 1H), 1.86～2.17 (m, 1H), 1.73～1.83 (m, 1H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 199.1, 197.8, 163.1, 162.7, 159.0(2), 146.0, 145.8, 135.3, 134.7, 133.5, 133.3, 129.4, 129.0, 127.6, 127.5, 126.1, 125.7, 119.2, 118.9, 114.7, 114.5, 114.1, 114.0, 113.3, 112.9, 92.4, 91.8, 87.3, 86.8, 55.5, 55.4, 55.3(2), 37.4, 36.6, 33.0, 32.0. IR (film): ν (cm^{-1}) 3395, 2933, 1665, 1602, 1509, 1254, 1172, 834, 753. HRMS (ESI, m/z) calcd for $C_{25}H_{25}NO_4Na$ $(M+Na)^+$: 426.1676, found: 426.1670.

(3-甲氧基苯基)-(2-(3-甲氧基苯基)-5-苯胺基四氢呋喃-2-基)甲酮(**3i**): 无色油状液体，60.5 mg, 产率 75%. d.r. = 1.1:1. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.62～7.68 (m, 1H), 7.46～7.52 (m, 1H), 7.14～7.25 (m, 3H), 6.97～7.11 (m, 4H), 6.69～6.86 (m, 3H), 6.60～6.65 (m, 1H), 5.52～5.83 (m, 1H), 4.47 (d, *J* = 8.9 Hz, 0.52H), 4.05 (d, *J* = 8.5 Hz, 0.47H), 3.75 (d, *J* = 40.6 Hz, 3H), 3.57 (d, *J* = 7.8 Hz, 3H), 3.23～3.48 (m, 1H), 2.24～2.49 (m, 1H), 1.91～2.21 (m, 1H), 1.75～1.87 (m, 1H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 199.9, 198.1, 160.1, 159.2, 158.8, 145.8, 145.7, 144.9, 144.0, 136.0, 135.8, 129.9, 129.8, 129.4, 129.0(2), 128.7, 123.7, 123.4, 119.9, 119.3, 119.2, 119.1, 117.0, 116.8, 114.9, 114.8, 114.6, 114.5, 113.5, 112.7, 110.3, 109.7, 92.7, 91.8, 87.6, 87.0, 55.4, 55.4, 55.2, 55.1, 37.2, 36.6, 32.9, 32.1. IR (film): ν (cm^{-1}) 3407, 2924, 1672, 1604, 1487, 1266, 1183, 750, 696. HRMS (ESI, m/z) calcd for $C_{25}H_{25}NO_4Na$ $(M+Na)^+$: 426.1676, found: 426.1673.

苯基(2-苯基-5-(邻甲苯基胺基)四氢呋喃-2-基)甲酮(**3l**): 无色油状液体，40.7 mg, 产率 57%. d.r. = 1:1. ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ7.97～8.09 (m, 1H), 7.81～7.92 (m, 1H), 6.95～7.60 (m, 10H), 6.56～6.89 (m, 2H), 5.46～5.88 (m, 1H), 4.26 (d, *J* = 9.2 Hz, 0.50H), 3.83 (d, *J* = 8.3 Hz, 0.51H), 3.18～3.54 (m, 1H), 1.66～2.59 (m, 6H). ^{13}C NMR (214 MHz, $CDCl_3$) δ 200.5, 199.4, 143.9, 143.6, 142.9, 142.2, 134.7, 134.6, 132.8, 132.2, 131.1, 130.7, 130.4, 130.0, 128.8, 128.7, 128.1, 127.6, 127.6, 127.3, 126.9, 124.8, 124.5, 122.8, 122.7, 119.0, 118.7, 112.9, 112.8, 92.6, 92.1, 87.3, 86.8, 37.5, 36.8, 33.2, 32.1, 17.7, 17.3. IR (film): ν (cm^{-1}) 3422, 2922, 1675, 1607, 1448, 1260, 1050, 863, 753. HRMS (ESI, m/z) calcd for $C_{24}H_{23}NO_2Na$ $(M+Na)^+$: 380.1621, found: 380.1618.

苯基(2-苯基-5-(间甲苯基胺基)四氢呋喃-2-基)甲酮(**3m**): 无色油状液体，46.5 mg, 产率 65%. d.r. = 1.1:1. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.04～8.15 (m, 1H), 7. 84～7. 95 (m, 1H), 7.50～7.58 (m, 2H), 7. 19～7. 48 (m, 5H), 6.92～7.13 (m, 2H), 6.32～6.70 (m, 3H), 5.42～5.83 (m, 1H), 4.44 (d, *J* = 9.2 Hz, 0.47H), 3.95 (d, *J* = 8.5 Hz, 0.53H), 3.14～3.54 (m, 1H), 2.27～2.47 (m, 1H), 2.22 (d, *J* = 19.1 Hz, 3H), 1.91～2.17 (m, 1H), 1.73～1.85 (m, 1H). ^{13}C NMR (214 MHz, $CDCl_3$) δ 200.4, 199.3, 145.7, 145.5, 142.7, 142.3, 139.1, 138.5, 134.6, 134.6, 132.6, 132.0, 130.9, 130.7, 129.1, 128.7, 128.7, 128.6, 127.9, 127.5, 127.4, 124.7, 124.3, 120.0, 119.8, 115.4, 115.0, 111.6(2), 92.3, 91.7, 87.7, 86.8, 37.2, 36.5, 32.8, 31.8, 21.6, 21.5. IR (film): ν (cm^{-1}) 3400, 2921, 1676, 1608, 1490, 1261, 1180, 859, 757. HRMS (ESI, m/z) calcd for $C_{24}H_{23}NO_2Na$ $(M+Na)^+$: 380.1621, found: 380.1617.

苯基(2-苯基-5-(对甲苯基胺基)四氢呋喃-2-基)甲酮(**3n**): 无色油状液体，40.0 mg, 产率 56%. d.r. = 1:1. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.02～8.06 (m, 1H), 7.86～7.91 (m, 1H), 7.49～7.53 (m, 2H), 7.18～7.34 (m, 5H), 7.04～7.10 (m, 1H), 6.97～7.02 (m, 1H), 6.84～6.89 (m, 1H), 6.62～6.68 (m, 1H), 6.49～6.54 (m, 1H), 5.41～5.80(m, 1H), 4.34 (d, *J* = 9.4 Hz, 0.51H), 3.88 (d, *J* = 8.9 Hz, 0.49H), 3.18～3.46 (m, 1H), 2.19～2.45 (m, 4H), 1.90～2.17 (m, 1H), 1.70～1.83 (m, 1H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 200.3, 199.4, 143.5, 143.4, 143.0, 142.5, 134.8, 134.7, 132.7, 132.1, 131.0, 130.9, 129.9, 129.5, 128.8, 128.7, 128.5, 128.3, 128.0, 127.7, 127.5, 124.8, 124.5, 114.9, 114.6, 92.5, 91.9, 88.4, 87.3, 37.4, 36.7, 33.0, 31.9, 20.6(2). IR (film): ν (cm^{-1}) 3405, 2918, 1674, 1616, 1519, 1260, 1181, 810, 756. HRMS (ESI, m/z) calcd for $C_{24}H_{23}NO_2Na$ $(M+Na)^+$: 380.1621, found: 380.1621.

苯基(2-苯基-5-(对甲氧基苯基胺基)四氢呋喃-2-基)甲酮(**3o**): 无色油状液体，41.1 mg, 产率 55%. d.r. = 1.1:1. ^{1}H NMR (850 MHz, $CDCl_3$) δ 8.03～8.09 (m, 1H), 7.86～7.94 (m, 1H), 7.42～7.54 (m, 2H), 7.28～7.32 (m, 2H), 7.16～7.28 (m, 3H), 7.08～7.12 (m, 1H), 7.01 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 6.88 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.65～6.70 (m, 1H), 6.48～6.58 (m, 1H),

5.42～5.82 (m, 1H), 4.37 (s, 0.52H), 3.90 (s, 0.47H), 3.19～3.47 (m, 1H), 2.30～2.43 (m, 1H), 2.25 (d, *J* = 59.1 Hz, 3H), 1.93～2.18 (m, 1H), 1.72～1.85 (m, 1H). ^{13}C NMR (214 MHz, $CDCl_3$) δ 200.3, 199.4, 143.5, 143.4, 143.0, 142.5, 134.8, 134.7, 132.7, 132.2, 131.0, 130.9, 129.9, 129.5, 128.8, 128.7, 128.5, 128.3, 128.0, 127.8, 127.5, 124.8, 124.5, 114.9, 114.6, 92.5, 91.9, 88.3, 87.3, 37.4, 36.7, 33.0, 31.9, 20.7, 20.6. IR (film): ν (cm^{-1}) 3405, 2918, 1674, 1616, 1519, 1260, 1181, 810, 756. HRMS (ESI, m/z) calcd for $C_{24}H_{23}NO_3Na$ $(M+Na)^+$: 396.1570, found: 396.1578.

苯基(2-苯基-5-(邻甲氧基苯基胺基)四氢呋喃-2-基)甲酮(**3p**): 无色油状液体，47.8 mg, 产率 64%. d.r. = 1.1:1. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.03～8.12 (m, 1H), 7.81～7.92 (m, 1H), 7.44～7.57 (m, 2H), 7.15～7.38 (m, 5H), 6.74～7.09 (m, 4H), 6.52～6.70 (m, 1H), 5.44～5.87 (m, 1H), 5.02 (d, *J* = 8.8 Hz, 0.52H), 4.61 (d, *J* = 8.3 Hz, 0.49H), 3.76 (d, *J* = 105.4 Hz, 3H), 3.20～3.56 (m, 1H), 1.88～2.52 (m, 3H). ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ 200.5, 199.4, 147.1, 146.9, 142.9, 142.3, 135.8, 135.4, 134.7(2), 132.7, 131.9, 131.1, 130.7, 128.8, 128.7, 128.1, 127.5(2), 127.4, 124.9, 124.5, 121.5, 121.0, 118.5, 118.2, 112.7, 112.5, 109.9, 109.5, 92.6, 92.0, 87.0, 86.7, 55.6, 55.3, 37.4, 36.8, 32.9, 32.0. IR (film): ν (cm^{-1}) 3423, 2924, 1676, 1601, 1513, 1224, 1180, 1027, 701. HRMS (ESI, m/z) calcd for $C_{24}H_{23}NO_3Na$ $(M+Na)^+$: 396.1570, found: 396.1566.

苯基(2-苯基-5-(间甲氧基苯基胺基)四氢呋喃-2-基)甲酮(**3q**): 无色油状液体，55.3 mg, 产率 74%. d.r. = 1:1. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.01～8.08 (m, 1H), 7.85～7.91 (m, 1H), 7.48～7.55 (m, 2H), 7.16～7.44 (m, 5H), 6.90～7.13 (m, 2H), 6.13～6.42 (m, 3H), 5.44～5.82 (m, 1H), 4.50 (d, *J* = 8.9 Hz, 0.48H), 4.04 (d, *J* = 8.3 Hz, 0.49H), 3.69 (d, *J* = 9.2 Hz, 3H), 3.18～3.48 (m, 1H), 2.22～2.45 (m, 1H), 1.89～2.19 (m, 1H), 1.71～1.85 (m, 1H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 200.4, 199.1, 160.9, 160.5, 147.3, 147.1, 142.9, 142.3, 134.7, 134.7, 132.7, 132.1, 131.0, 130.8, 130.2, 129.7, 128.8, 128.7, 128.0, 127.7, 127.5, 124.8, 124.5, 107.5, 107.3, 105.0, 104.3, 100.6, 100.2, 92.7, 91.9, 87.6, 87.0, 55.2, 55.2, 37.3, 36.7, 32.9, 32.0. IR (film): ν (cm^{-1}) 3397, 2933, 1676, 1600, 1494, 1211, 1162, 758, 702. HRMS (ESI, m/z) calcd for $C_{24}H_{23}NO_3Na$ $(M+Na)^+$: 396.1570, found: 396.1571.

苯基(2-苯基-5-(对氯苯基胺基)四氢呋喃-2-基)甲酮(**3r**): 无色油状液体，47.6 mg, 产率 63%. d.r. = 1:1. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ7.98～8.04 (m, 1H), 7.80～7.84 (m, 1H), 7.46～7.51 (m, 2H), 7.20～7.33 (m, 5H), 7.10～7.14 (m, 1H), 7.03～7.07 (m, 1H), 6.93～6.97 (m, 1H), 6.61～6.68 (m, 1H), 6.45～6.50 (m, 1H), 5.38～5.73 (m, 1H), 4.46 (d, *J* = 9.1 Hz, 0.49H), 4.01 (d, *J* = 8.2 Hz, 0.50H), 3.22～3.47 (m, 1H), 2.24～2.48 (m, 1H), 1.93～2.13 (m, 1H), 1.74～1.82 (m, 1H). ^{13}C NMR (214 MHz, $CDCl_3$) δ 200.5, 199.2, 144.4, 144.2, 142.7, 142.0, 134.6(2), 132.8, 132.2, 131.0, 130.7, 129.3, 128.9, 128.8, 128.7, 128.1, 127.7(2), 127.6, 124.7, 124.4, 124.0, 123.7, 115.6(2), 92.6, 92.0, 87.4, 86.8, 37.2, 36.6, 32.9, 31.9. IR (film): ν (cm^{-1}) 3398, 2927, 1676, 1560, 1493, 1259, 1180, 818, 701. HRMS (ESI, m/z) calcd for $C_{23}H_{20}ClNO_2Na$ $(M+Na)^+$: 400.1075, found: 400.1072.

苯基(2-苯基-5-(对溴苯基胺基)四氢呋喃-2-基)甲酮(**3s**): 无色油状液体，29.6 mg, 产率 35%. d.r. = 1.1:1. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ7.98～8.06 (m, 1H), 7.82 (dd, *J* = 8.4, 1.4 Hz, 1H), 7.43～7.53 (m, 2H), 7.20～7.35 (m, 6H), 7.04～7.12 (m, 2H), 6.58～6.64 (m, 1H), 6.42～6.46 (m, 1H), 5.38～5.76 (m, 1H), 4.49 (d, *J* = 9.0 Hz, 0.47H), 4.03 (d, *J* = 8.2 Hz, 0.53H), 3.23～3.48 (m, 1H), 2.24～2.49 (m, 1H), 1.94～2.14 (m, 1H), 1.76～1.84 (m, 1H). ^{13}C NMR (214 MHz, $CDCl_3$) δ 200.5, 199.1, 144.9, 144.7, 142.7, 142.0, 134.6(2), 132.8, 132.2(2), 131.6, 131.0, 130.7, 128.9, 128.8, 128.1, 127.8, 127.7, 127.6, 124.7, 124.4, 116.1(2), 111.2, 110.9, 92.7, 92.0, 87.3, 86.7, 37.2, 36.6, 32.9, 31.9. IR (film): ν (cm^{-1}) 3406, 2925, 1674, 1595, 1489, 1292, 1179, 815, 701. HRMS (ESI, m/z) calcd for $C_{23}H_{20}BrNO_2Na$ $(M+Na)^+$: 444.0570, found: 444.0569.

辅助材料(Supporting Information) 化合物**3**的 ^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR谱图、紫外可见吸收光谱、以及**3e**的晶体数据. 这些材料可以免费从本刊网站(http://sioc-journal.cn/)上下载.

References

[1] Cheng, X. H.; Hii, K. K. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5445.

[2] Kunz, K. R.; Iyengar, B. S.; Dorr, R. T.; Alberts, D. S.; Remers, W. A. *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 2281.

[3] Lockhoff , O.; Stadler, P. *Carbohydrate Research* **1998**, *314*, 13.

[4] Takeuchi, Y.; Chang, M. R.; Hashigaki, K.; Yamato, M. *Chem. Pharm. Bull*. **1991**, *39*, 1629.

[4] (a) Eliel, E. L.; Daignault, R. A. *J. Org. Chem*. **1965**, *30*, 2450-2451. (b) Glacet, C.; Veron, D. *Bull. Soc. Chim. Fr*. **1965**, 1789.

[5] For selected reviews on visible-light photoredox catalysis, see: (a) Narayanam, J. M. R.; Stephenson, C. R. J. *Chem. Soc. Rev*. **2011**, *40*, 102. (b) Xuan, J.; Xiao, W. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 6828. (c) Shi, L.; Xia, W. *Chem. Soc. Rev*. **2012**, *41*, 7687. (d) Xi, Y.; Yi, H.; Lei, A. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2387. (e) Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev*. **2013**, *113*, 5322. (f) Dai, X. J.; Xu, X. L.; Li, X. N. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 2406 (in Chinese) (戴小军,许孝良, 李小年. 有机化学, **2013**, *33*, 2406). (g) Guan, B. C.; Xu, X. L.; Wang, H; Li, X. N. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 1564 (in Chinese) (关保川, 许孝良, 王红, 李小年. 有机化学, **2016**, *36*, 1564). (h) Shaw, M. H.; Twilton, J.; MacMillan, D. W. C. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6898. (i) Skubi, K. L.; Blum, T. R.; Yoon. T. P. *Chem. Rev*. **2016**, *116*, 10035. (j) Nakajima, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. *Acc. Chem. Res*. **2016**, *49*, 1946. (k) Liu, W.; Zheng, X. Y.; Zeng, J. G.; Cheng, P. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 1 (in Chinese) (刘薇, 郑昕宇, 曾建国, 程辟. 有机化学, **2017**, *37*, 1). (l) Ruan, L. H.; Dong, Z. C.; Chen, C. X.; Wu, S.; Sun, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 2544 (in Chinese) (阮利衡, 董振诚, 陈春欣, 吴爽, 孙京. 有机化学, **2017**, *37*, 2544). (m) Dai, X. Q.; Zhu, Y. B.; Xu, X. L.; Weng, J. Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 577 (in Chinese) (戴小强, 朱亚波, 许孝良, 翁建全. 有机化学, **2017**, *37*, 577). (n) Xu, W. X.; Dai, X. Q; Xu, H. J.; Weng, J. Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 2807 (in Chinese) (徐雯秀, 戴小强, 徐涵靖, 翁建全. 有机化学, **2018**, *38*, 2807). (o) Bai, Q. F.; He, J. Y.; Zhu, X. Q.; Feng, G. F.; Jin, C. A. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 527 (in Chinese) (白其凡, 何静耀, 祝小青, 冯高峰, 金城安. 有机化学, **2019**, *39*, 527).

[6] For examples of visible-light photoredox catalysis, see: (a) Nicewicz, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Science* **2008**, *322*, 77. (b) DiRocco, D. A.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8094. (c) Rono, L. J.; Yayla, H. G.; Wang, D. Y.; Armstrong, M. F.; Knowles, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17735. (d) Alonso, R.; Bach, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 4368. (e) Huo, H. H.; Shen, X. D.; Wang, C. Y.; Zhang, L. L.; Rose, P.; Chen, L. A.; Harms, K.; Marsch, M.; Hilt, G.; Meggers, E. *Nature* **2014**, *515*, 100. (f) Espelt, L. R.; McPherson, I. S.; Wiensch, E. M. Yoon, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2452. (g) Ding, W.; Lu, L. Q.; Zhou, Q. Q.; Wei, Y.; Chen, J. R.; Xiao, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 63. (h) Ding, W.; Lu, L. Q.; Zhou, Q. Q.; Wei, Y.; Chen, J. R.; Xiao, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 63. (i) Zhou, Q. Q.; Liu, D.; Xiao, W. J.; Lu, L. Q. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 110 (in Chinese) (周泉泉, 刘丹, 肖文精, 陆良秋, 化学学报, **2017**, *75*, 110). (j) Wu, Z. J.; Wang, J. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 74 (in Chinese) (吴自俊, 汪舰, 化学学报, **2017**, *75*, 74). (k) Wu, J.; Li, J. W.; Li, H.; Zhu, C. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 2203 (in Chinese) (吴江, 李嘉雯, 李昊, 朱纯银. 有机化学, **2017**, *37*, 2203). (l) Ye, H; Xiao, C; Lu, L. Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 1897 (in Chinese) (叶辉, 肖聪, 陆良秋. 有机化学, **2018**, *38*, 1897).

[7] (a) Kohls, P.; Jadhav, D.; Pandey, G.; Reiser, O. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 672. (b) Miyake, Y.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3338. (c) Espelt, L. R.; McPherson, I. S.; Wiensch, E. M.; Yoon, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2452.

[8] Tan, Y. Q.; Yuan, W.; Gong, L.; Meggers, E. *Angew. Chem., Int. Ed*. **2015**, *54*, 13045.

[9] (a) Maity, S.; Zhu, M. Z.; Shinabery, R. S.; Zheng, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 222. (b) Nguyen, T. H.; Maity, S.; Zheng, N. *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 975. (c) Staveness, D.; Sodano, T. M.; Li, K. J.; Burnham, E. A.; Jackson, K. D.; Stephenson, C. R. J.; *Chem.* **2019**, *5*, 1.

[10] (a) Russell, G. A.; Weiner, S. A. *J. Am. Chem. Soc*. **1967**, *89*, 6623. (b) Ma, J. J.; Rosales, A. R.; Huang, X. Q.; Harms, K.; Riedel R.; Wiest, O.; Meggers, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17245.

[11] Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322.

[12] Reger, D.; Haines P.; Heinemann, F. W.; Guldi, D. M.; Jux, N. *Angew. Chem., Int. Ed*. **2018**, *57*, 5938.

[13] Cui, W.; Loeppky, R. N. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2953.

