

环丙烷骨架膦配体的研究展望*

张艳东 朱守非*

(南开大学 化学学院 元素有机化学国家重点实验室 有机新物质创造前沿科学中心 天津 300071)

摘要 按照配体类型划分,系统总结了已知环丙烷骨架含膦(包括单膦、双膦、膦-杂原子及三膦)配体及其在过渡金属催化中的应用.环丙烷具有成为优势膦配体骨架的潜力:一方面,环丙烷骨架具有刚性的平面结构,三个碳原子上的取代基具有联动关系;另一方面,环丙烷的结构拉大了其碳上取代基的键角,增大了这些取代基的几何结构可调性;此外,环丙烷的构筑方法多样而且有效,这为环丙烷膦配体的结构多样性合成提供了得天独厚的条件.然而,迄今以环丙烷为核心骨架的膦配体报道很少,其应用亦有待挖掘.希望能够引起研究者们对于环丙烷骨架含膦配体的重视,推动过渡金属催化领域的发展.

关键词 环丙烷骨架;膦配体;催化有机合成;活性;选择性

Perspective for Phosphine Ligands with Cyclopropane Backbone*

Zhang, Yandong Zhu, Shoufei*

(Frontiers Science Center for New Organic Matter, State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract Throughout the history of transition-metal catalysis, almost every breakthrough is closely related to the development of ligands. Therefore, the history of transition-metal catalysis roughly parallels the development history of ligands. Therefore, ligand development lies in the heart of transition metal catalysis. Since the beginning of homogeneous catalysis, transition metals have been accompanied by phosphine ligands (Wilkinson's catalyst). Till now, phosphine ligands are one of the most widely used ligand types. There are several key factors for the popularity of phosphine ligands, among which the backbone of ligand plays a decisive role in supporting their stability, activity and selectivity. Many privileged phosphine ligands contain five- or six-membered rings in their core structures, possibly due to their ready-availability, low ring strain, and high stability. Seven- and above membered cyclic structures have flexible frameworks, many stable conformations, and are difficult to synthesize, making them unsuitable as ligand backbones. The cyclobutane structure has relatively strong ring strain, but its conformation can be flipped, and it is difficult to synthesize, making it inappropriate to be used as a ligand skeleton, too. As the smallest all-carbon ring, the three carbon atoms of cyclopropane are located in the same plane. Because of the unique electronic structure and rigidity of cyclopropane, changing a substituent on any one of the carbon atoms of the ring will affect the conformation of the substituents on the other two carbons. And cyclopropane structure is relatively simple to synthesize and modify, making it a promising ligand skeleton. However, it is surprising that phosphine ligands with cyclopropane as the core structure have been rarely studied so far, and their applications need to be further explored, too. Based on types of ligands, this perspective systematically summarizes reported phosphine-containing ligands (including monophosphines, diphosphines, phosphine-heteroatoms and triphosphines) with cyclopropane backbone, and their applications in transition metal catalysis. We hope to draw researchers' attention to the cyclopropane-based phosphine ligands and thus promote the development of transition metal catalysis.

Keywords cyclopropane skeleton; phosphine ligands; catalytic organic synthesis; activity; selectivity

1 引言

配体能够调节金属中心的电性及空间环境,从而调控金属配合物的催化性能.因此在过渡金属催化领域,配体处于核心位置.过渡金属催化领域研究的一大方向

即是发展新型配体.

在类型众多的配体中,膦配体无疑是应用最为广泛的一类^[1].在配体设计中,骨架对其稳定性、活性和选择性起到了决定性的支撑作用.许多膦配体的成功都是基

* Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

* E-mail: sfzhu@nankai.edu.cn

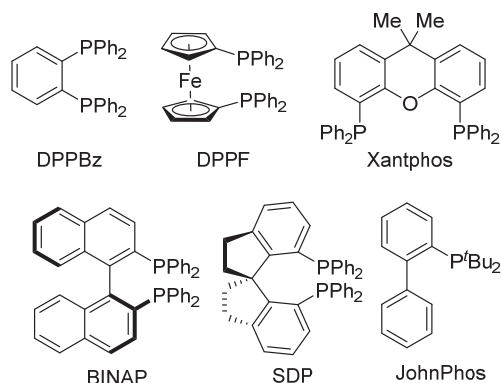
Received April 10, 2023; published May 16, 2023.

Project supported by the National Key R&D Program (2021YFA1500200), National Natural Science Foundation of China (92256301, 92156006, 22221002, 21971119), the "111" project (B06005) of the Ministry of Education of China, Haihe Laboratory of Sustainable Chemical Transformations, the Fundamental Research Funds for the Central Universities and Xplorer Prize.

* 庆祝《化学学报》创刊 90 周年.

项目受国家重点研发计划(2021YFA1500200)、国家自然科学基金(92256301, 92156006, 22221002, 21971119)、教育部“111”引智计划(B06005)、物质绿色创造与制造海河实验室、中央高校基本科研业务费专项资金以及科学探索奖的资助.

于优势骨架^[2], 例如基于二茂铁骨架的 DPPF, 基于氧杂蒽骨架的 Xantphos, 基于联萘骨架的 BINAP, 以及基于螺双二氢茚骨架的 SDP 等(Scheme 1).



图式 1 代表性优势膦配体

Scheme 1 Representative privileged phosphine ligands

总结起来, 许多优势膦配体的骨架结构中都含有五元或六元环的结构单元, 可能的原因是这些环系简单易得, 环张力小, 稳定性高. 七元及以下的环系结构骨架松散, 构象较多, 并且合成不易, 所以并不适合作为配体骨架. 四元环具备一定张力, 构象可以翻转并且难以合成, 同样很难用作配体骨架. 而作为最小的环系结构, 环丙烷的三个碳原子处于同一个平面上, 骨架刚性大, 合成及修饰较为简单, 是很有潜力的配体骨架. 但是让人惊讶的是, 迄今以环丙烷作为核心骨架的膦配体很少被研究(Scheme 2). 本文对环丙烷骨架的膦配体研究进展进行综述, 以期引起更多人关注这个充满潜力的领域.

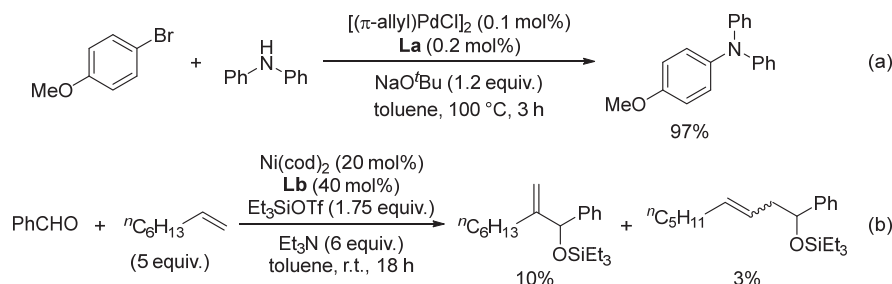


图式 2 配体骨架环系分析

Scheme 2 Ring system analysis of ligand backbone

2 环丙烷骨架膦配体及其应用

已报道的环丙烷含膦配体主要有环丙烷单膦配体、双膦配体、膦-杂原子配体及三膦配体. 下面我们将按



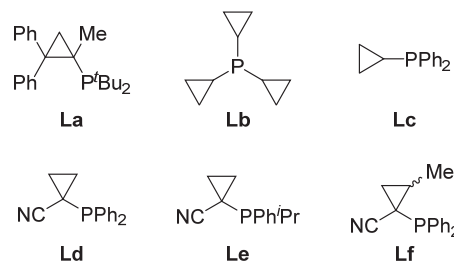
图式 4 配体 **La** 和 **Lb** 在偶联反应中的应用举例

Scheme 4 Applications of ligands **La** and **Lb** in cross-coupling reactions

照上述配体类型, 对环丙烷骨架含膦配体结构及其应用进行总结.

2.1 环丙烷骨架单膦配体

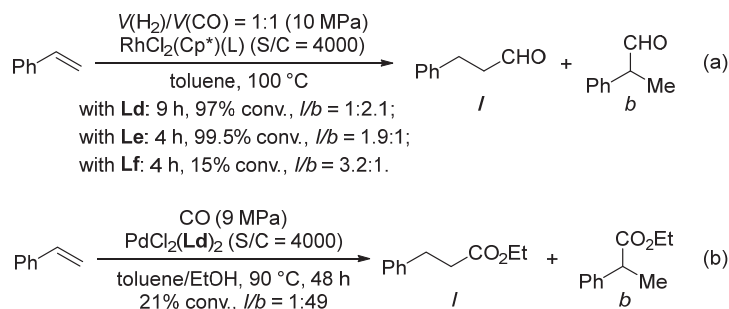
环丙烷骨架单膦配体的结构如 Scheme 3 所示, 其中 **La**^[3]具有四取代环丙烷结构, 且存在一个偕二苯基结构片段, 因此位阻大, 刚性强; **Lb**^[4]的环丙烷结构是膦上的取代基, 其位阻适中, 自由度比较低; **Lc**^[5]和 **Lb** 类似, 环丙烷结构作为一个取代基, 但是这类化合物只有合成报道, 未见其应用研究; **Ld**~**Lf**^[6]的结构特征是和膦原子相连的环丙烷碳上有氰基取代, 被用于烯烃氢羧化反应. 接下来我们将对环丙烷骨架单膦配体相关的合成应用进行简要介绍.



图式 3 已报道的环丙烷骨架单膦配体

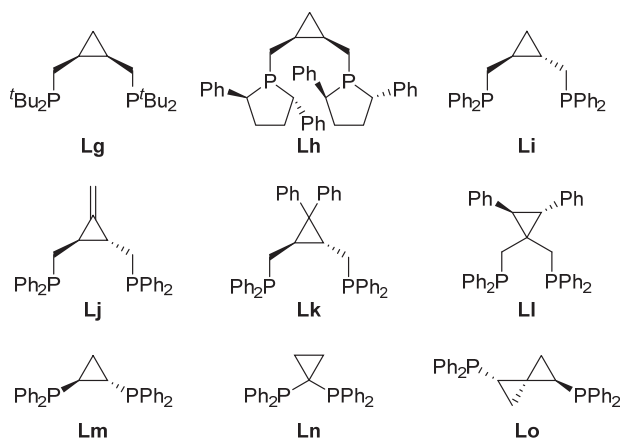
Scheme 3 Reported monophosphine ligands with cyclopropane backbone

La 是日本高砂公司开发的大位阻富电子单膦配体, 以 1,1-二苯乙烯为原料, 经过环丙烷化及膦化两步反应即可制得^[3]. **La** 对水氧稳定性良好, 其钯配合物可以高效催化碳氮键偶联反应, 在三芳胺类分子的合成中具有显著优势(Scheme 4a). **Lb** 是 Denney 等^[7]于 1967 年通过环丙基锂与亚磷酸三苯酯的取代反应合成的. 后续研究表明, 三环丙基膦配体 **Lb** 在镍催化烯烃、苯甲醛及 Et_3SiOTf 的三组分偶联反应中具有活性, 但收率很低(Scheme 4b)^[8]. 此外, **Lb** 被尝试用于铑催化氢甲酰化^[9], 借氢反应^[10]及钯催化 1,3-丁二烯与二氧化碳的调聚反应^[11], 均表现出一定催化活性. **Ld**~**Lf** 与铑搭配被用于苯乙烯的氢甲酰化反应, 其中 **Le** 具有较好活性, 但区域选择性不高(Scheme 5a). **Ld** 可应用于钯催化苯乙烯的氢酯化反应, 虽然活性不高, 但具有良好的区域选择性(Scheme 5b).

图式 5 配体 **Ld**~**Lf** 在催化羰基化反应中的应用举例Scheme 5 Applications of ligands **Ld**~**Lf** in catalytic carbonylation reactions

2.2 环丙烷骨架双膦配体

文献中报道的环丙烷骨架双膦配体总结在 Scheme 6 中。**Lg**^[12]和 **Lh**^[13]是顺式 1,2-二取代的 1,4-双膦配体, 可以和金属形成七元螯合环, 其中 **Lh** 具有手性膦片段。**Li**^[14]、**Lj**^[15]和 **Lk**^[16]都是反式 1,2-二取代的 1,4-双膦配体, 不同之处在于环丙烷上另外一个碳的取代基, 其中 **Lk** 具有偕二苯基结构, 因此刚性和位阻更大, 骨架稳定性更高。**Li**^[17]是 1,1-二取代的 1,3-双膦配体, 环丙烷骨架上有两个相邻的反式苯基取代基, 因此具有 C_2 对称性。**Lm**^[18]是反式 1,2-二取代的 1,2-双膦配体, 由于磷原子处于环丙烷两侧, 因此很难和金属进行螯合配位。**Ln**^[19]的两个膦取代基处于环丙烷的同一个碳上。**Lo**^[20]具有基于螺环结构的双环丙烷骨架, 两个膦取代基分别处于两个环丙烷上, 距离较远, 也很难和金属离子形成螯合配位结构。文献中研究了配体 **Lj**、**Lm** 和 **Ln** 的合成方法及与金属的络合反应, 并无合成应用相关报道。

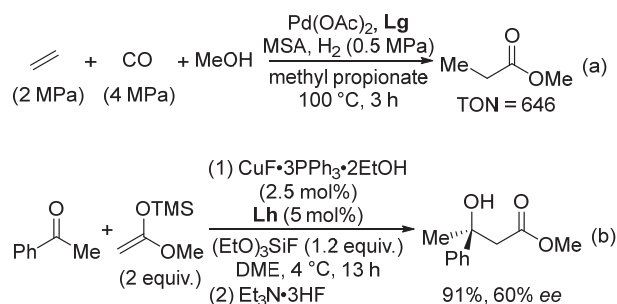
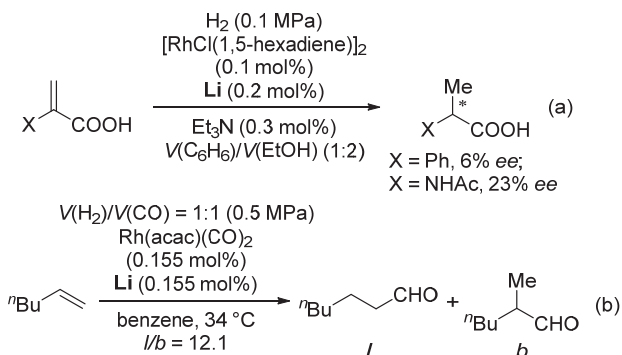


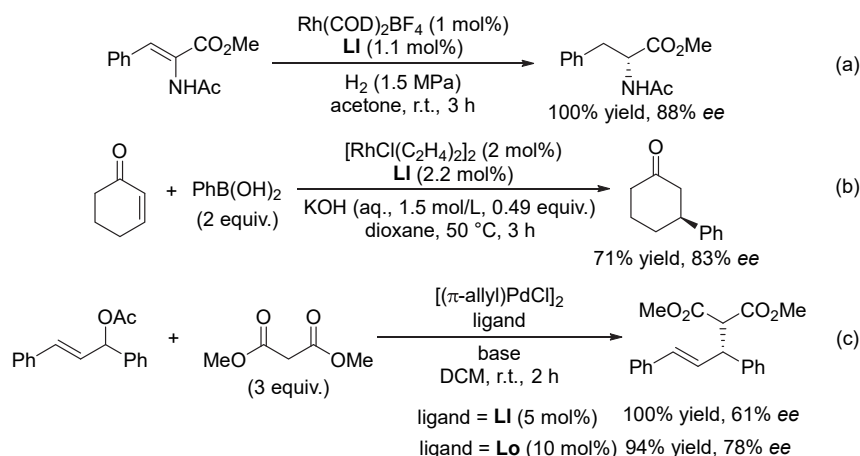
图式 6 已报道的环丙烷骨架双膦配体

Scheme 6 Reported diphosphine ligands with cyclopropane backbone

Lg 是由 Claver 等^[12]于 2010 年发展的, 被用于钯催化乙烯的氢酯化反应, 在最优反应条件下可以取得 646 的转化数(Scheme 7a)。**Lh** 是由 Kanai 等^[13]于 2005 年发展的, 被用于铜催化不对称 aldol 反应, 获得了良好的收率, 但对映选择性仅能达到中等水平 (60% *ee*,

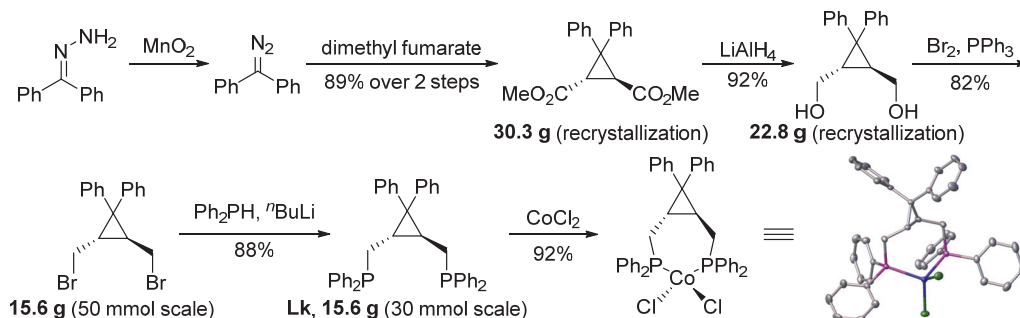
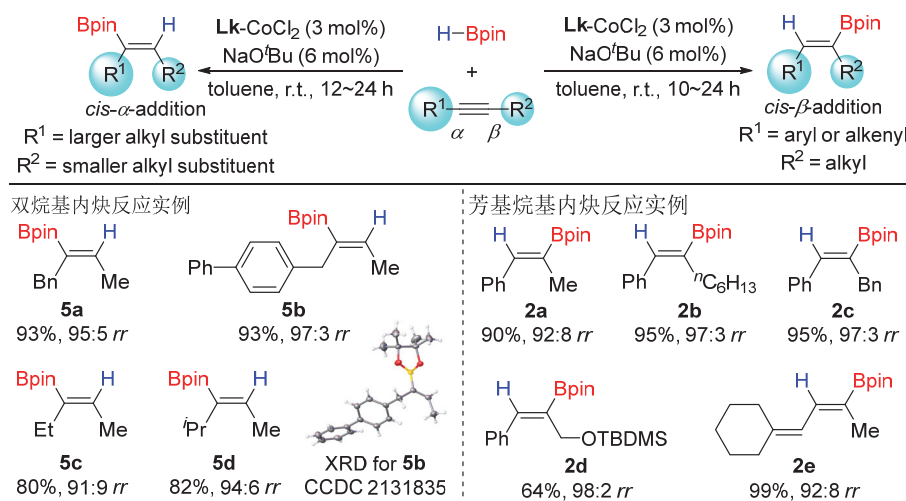
Scheme 7b)。**Li** 在铑催化 α,β -不饱和羧酸及 α -脱氢氨基酸的不对称氢化反应中具有活性, 但反应的对映选择性较差(Scheme 8a)。**Li** 搭配铑还可以应用于 1-己烯的氢甲酰化, 主要得到直链醛, 反应具有良好的区域选择性(Scheme 8b)。**Li** 与铑搭配被用于 α -脱氢氨基酸酯的不对称氢化反应, 能够取得良好的对映选择性(Scheme 9a, 88% *ee*)。**Li** 还被用于铑催化 α,β -不饱和酮与苯硼酸的不对称共轭加成反应, 取得了 83% 的 *ee* 值(Scheme 9b)。此外, 金属钯搭配 **Li** 和 **Lo** 被应用于乙酸烯丙酯与丙二酸酯的不对称烯丙基取代反应, 可以取得中等偏上的 *ee* 值(Scheme 9c)。

图式 7 环丙烷骨架双膦配体 **Lg** 和 **Lh** 在催化中的应用举例Scheme 7 Applications of cyclopropane-based diphosphine ligands **Lg** and **Lh** in catalysis图式 8 双膦配体 **Li** 在催化中的应用举例Scheme 8 Applications of diphosphine ligand **Li** in catalysis

图式 9 双膦配体 **Li** 和 **Lo** 在催化中的应用举例Scheme 9 Applications of diphosphine ligands **Li** and **Lo** in catalysis

Lk 是由朱守非课题组^[16]于 2022 年报道的环丙烷骨架双膦配体。以市售的二苯基甲酮腈为起始原料, 经过 5 步反应即可以大于 15 g (总收率为 59%) 的规模获得性质稳定的 **Lk** (Scheme 10)。将 **Lk** 与氯化钴络合可以获得一种对水氧稳定性良好的蓝色粉末, 单晶结构显示 **Lk** 作为双齿配体与氯化钴螯合配位, 钴原子周围的四个配位原子组成四面体结构, P-Co-P 的咬合角为 109°。

进一步的研究表明, 环丙烷骨架双膦配体钴配合物 **Lk**-CoCl₂ 能够高效催化非对称内炔的区域选择性硼氢化反应: 当以芳基烷基内炔作为底物时, 可以实现优异的 β -加成选择性控制; 而以双烷基内炔为底物时, 首次实现了文献中无法控制的高 α -加成选择性调控 (Scheme 11)。该反应具有良好的底物适用性与产物应用性, 为构型确定的三取代烯基硼及烯烃的合成提供了有效方法。

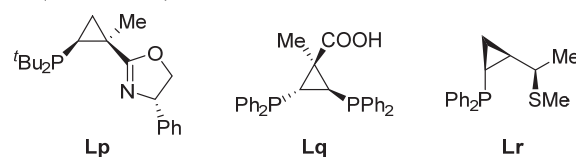
图式 10 双膦配体 **Lk** 及其钴配合物的合成路线Scheme 10 Synthetic route of diphosphine ligand **Lk** and its cobalt complex图式 11 双膦配体 **Lk** 在内炔硼氢化反应中的应用Scheme 11 Applications of diphosphine ligand **Lk** in hydroboration of internal alkynes

机理研究表明, Co(I)-H **A** 为可能的活性催化剂, 可能的催化循环为 **A** 与炔烃配位, 迁移插入得到烯基钴中间体, 之后与 HBpin 发生 σ -键复分解生成烯基硼酸酯产物, 并再生 Co(I)-H 活性催化剂 **A**, 完成催化循环. 密度泛函理论(DFT)计算也佐证了该机理的合理性(Scheme 12). 独立梯度模型分析表明区域选择性决定步骤过渡态中的 π - π 堆积和 C—H $\cdots\pi$ 相互作用降低了相应优势过渡态的能量, 从而影响了反应的区域选择性. 该反应的独特选择性可能来源于催化剂的结构与性质: 作为第一过渡系金属, 钴原子半径小, 具有独特的开壳层结构; 作为最小的全碳环系结构, 环丙烷结构刚性, 性质深受环上取代基的影响; 二者搭配组成的催化剂, 形成了拥挤的反应口袋, 从而能够精准识别底物中取代基的微小差异, 取得优异的反应选择性. 总之, 配体与金属的协同作用是反应取得高选择性的根本原因.

2.3 环丙烷骨架膦-杂原子配体

已知的环丙烷骨架膦-杂原子配体有膦-噁唑啉配体 **Lp**^[21], 膦-羧酸配体 **Lq**^[22] 及膦-硫醚配体

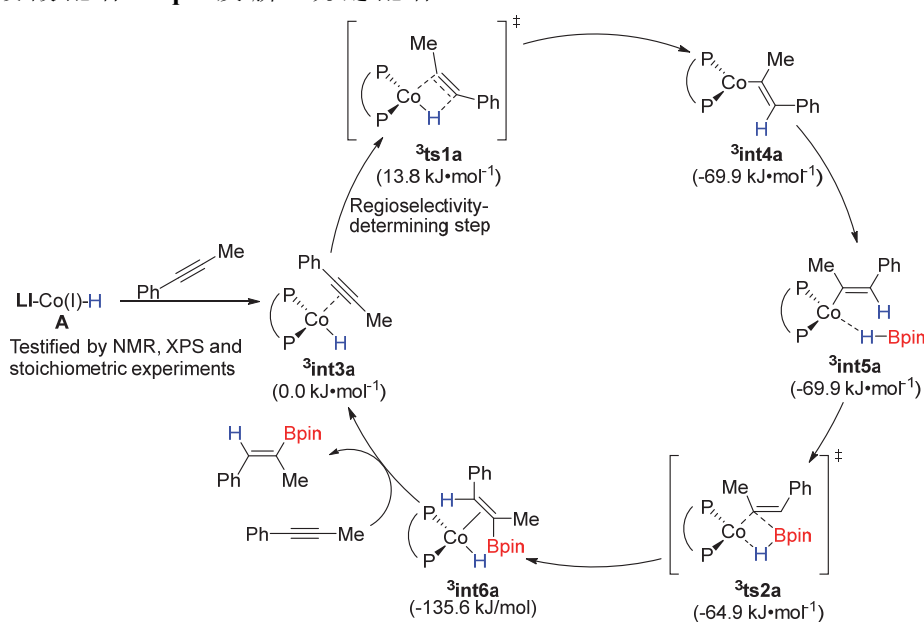
Lr^[23](Scheme 13).



图式 13 已报道的环丙烷骨架膦-杂原子配体

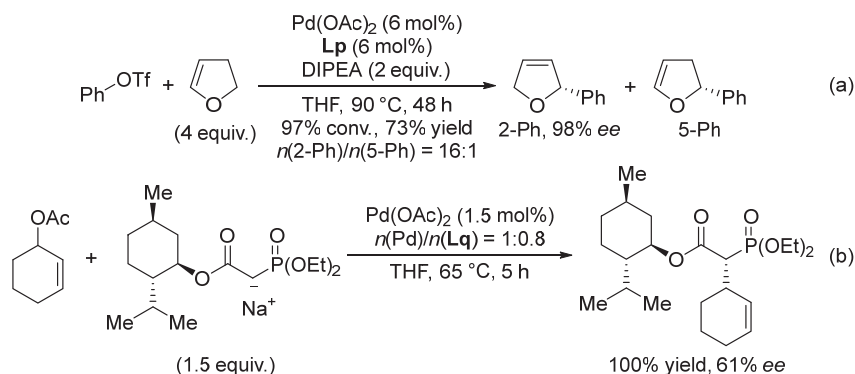
Scheme 13 Reported phosphine-heteroatom ligands with cyclopropane backbone

Lp 与乙酸钯搭配被用于催化芳基三氟甲磺酸酯与烯烃的不对称 Heck 偶联反应, 以优异的对映选择性获得烯丙位芳基化产物(Scheme 14a). **Lq** 被用于钯催化不对称烯丙基取代反应, 反应性良好但对映选择性仅为 61% *ee* (Scheme 14b). **Lr** 与铑联用可以实现 α -脱氢氨基酸酯的不对称氢化反应, 但反应的 *ee* 值仅有 45% (Scheme 15a). **Lr** 与钯搭配可以用于催化不对称 Heck 偶联(Scheme 15b)及烯丙基取代反应(Scheme 15c), 并能够在不对称烯丙基化反应中取得高效的手性控制.



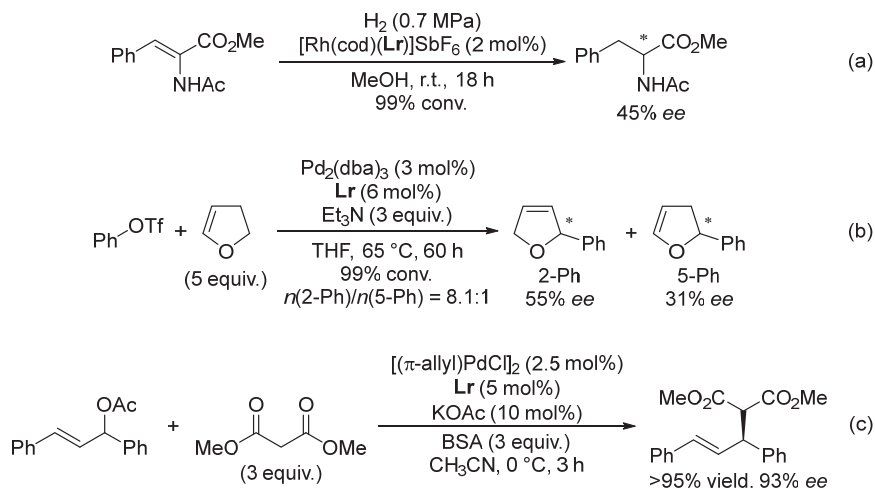
图式 12 钴催化内炔硼氢化可能的反应机理

Scheme 12 Proposed mechanism of cobalt-catalyzed hydroboration of internal alkynes



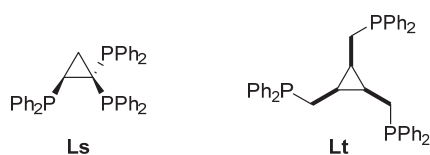
图式 14 配体 **Lp** 和 **Lq** 在催化中的应用

Scheme 14 Applications of ligands **Lp** and **Lq** in catalysis

图式 15 配体 **Lr** 在催化中的应用Scheme 15 Applications of ligand **Lr** in catalysis

2.4 环丙烷骨架三膦配体

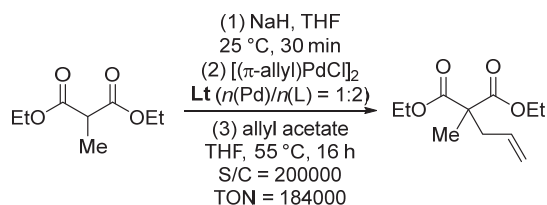
已知的环丙烷骨架三膦配体有两种, 其结构展示于 Scheme 16. 配体 **Ls**^[24]在环丙烷骨架上有 1,1,2-三二苯基膦取代基, 只有合成方法的相关报道, 并无合成应用. 配体 **Lt**^[25]三个二苯基膦分别通过亚甲基连接到环丙烷骨架上, 且三个取代基处于环丙烷骨架同侧, 具有非常好的对称性结构.



图式 16 已报道的环丙烷骨架三膦配体

Scheme 16 Reported triphosphine ligands with cyclopropane backbone

Lt 与钯搭配能够促进丙二酸酯与乙酸烯丙酯的高效烯丙基取代反应, 能够取得 184000 的高转化数 (Scheme 17). 环丙烷骨架三膦配体对金属钯的稳定作用被认为是取得高转化数的重要原因.

图式 17 配体 **Lt** 在催化中的应用举例Scheme 17 Applications of ligand **Lt** in catalysis

3 总结

从上文可以看出, 环丙烷骨架的膦配体已经有一些零星报道, 在碳氮偶联、Heck 反应、烯丙基取代、炔烃硼氢化等反应中表现出较高的活性和选择性调控能力,

特别是在钯催化碳氮偶联和钴催化内炔的硼氢化反应中, 表现出优于其它配体的活性和选择性. 然而, 迄今以环丙烷作为核心骨架的膦配体报道仍然较少, 配体类型和应用研究都不够, 研究的系统性和深入性都不够, 对环丙烷骨架配体结构与催化剂性能之间的构效关系认识亟需加强. 正因如此, 我们认为具有环丙烷骨架的膦配体是一个值得关注的充满潜力的研究方向. 环丙烷具有独一无二的立体电子结构: 一方面, 环丙烷骨架具有刚性的平面结构, 三个碳原子上的取代基具有联动关系, 也就是任何一个环丙烷碳原子上取代基的变化都会引起相邻两个碳原子上取代基的立体电子环境的改变; 另一方面, 环丙烷具有独特的香蕉键, 其三元环的结构拉大了其碳上取代基的键角, 增大了这些取代基的几何结构可调性. 环丙烷的构筑方法多样而且有效, 可通过加成、消除、偶联等反应从简单原料方便构筑, 也可以通过对环丙烷骨架的后修饰方便引入各种取代基, 这为环丙烷膦配体的结构多样性合成提供了得天独厚的条件. 因此, 我们相信, 通过合理的设计, 充分利用环丙烷骨架这些结构和电性特征, 有可能发展出一系列具有独特催化性能的配体和催化剂, 为催化合成化学的发展带来更多有效的工具.

作者简介



张艳东, 2015 年本科毕业于三峡大学. 目前在南开大学化学学院攻读博士学位. 主要从事环丙烷骨架双膦配体铁系金

属配合物催化的氢转移反应研究.



朱守非, 南开大学化学学院教授. 1996~2005 年在南开大学化学学院学习, 获得理学学士和理学博士学位; 2012~2013 年在日本东京大学做博士后; 2005 年至今在南开大学化学学院工作, 2013 年晋升为教授. 长期从事催化有机合成化学研究, 重点研究了几类以氢转移为关键步骤的有机合成反应, 提出了“手性质子梭催化剂”概念, 发现了催化硼氢键插入新反应, 发展了多种新型负氢转移催化剂.

References

- [1] (a) Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Phosphorus(III) ligands in homogeneous catalysis: design and synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd. West Sussex, United Kingdom, **2012**. (b) Xu, R.-H.; Yang, H.; Tang, W.-J. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 1409 (in Chinese). (许荣华, 杨贺, 汤文军, 有机化学, **2020**, *40*, 1409.)
- [2] (a) Yoon, T. P.; Jacobsen, E. N. *Science* **2003**, *299*, 1691. (b) *Privileged Chiral Ligands and Catalysts*, Ed.: Zhou, Q.-L., Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2011**. (c) Xie, J.-H.; Zhou, Q.-L. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 778 (in Chinese). (谢建华, 周其林, 化学学报, **2014**, *72*, 778.) (d) *Ligand Design in Metal Chemistry*, Eds.: Stradiotto, M.; Lundgren, R. J., John Wiley & Sons, Ltd. West Sussex, United Kingdom, **2016**. (e) Zhu, S.-F. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 3211.
- [3] Suzuki, K.; Hori, Y.; Kobayashi, T. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 652.
- [4] Ashley, M. A. *Tricyclopropylphosphine. Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, **2021**.
- [5] (a) Li, Y.; Lu, L.-Q.; Das, S.; Pisiewicz, S.; Junge, K.; Beller, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18325. (b) Jin, S.; Haug, G. C.; Nguyen, V. T.; Flores-Hansen, C.; Arman, H. D.; Larionov, O. V. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 9764.
- [6] Keglevich, G.; Kégl, T.; Odinet, I. L.; Vinogradova, N. M.; Kollár, L. *C. R. Chimie* **2004**, *7*, 779.
- [7] Denney, D. B.; Gross, F. J. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2445.
- [8] Ng, S.-S.; Ho, C.-Y.; Jamison, T. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11513.
- [9] Fell, B.; Bahrmann, H. *J. Mol. Catal.* **1977**, *2*, 211.
- [10] Wang, K.; Goldman, M. E.; Emge, T. J.; Goldman, A. S. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 55.
- [11] Dinjus, E.; Leitner, W. *Appl. Organomet. Chem.* **1995**, *9*, 43.
- [12] de la Fuente, V.; Waugh, M.; Eastham, G. R.; Iggo, J. A.; Castellón, S.; Claver, C. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6919.
- [13] Oisaki, K.; Zhao, D.; Suto, Y.; Kanai, M.; Shibasaki, M. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4325.
- [14] (a) Aviron-Violet, P.; Colleuille, Y.; Varagnat, J. J. *Mol. Catal.* **1979**, *5*, 41. (b) Casey, C. P.; Whiteker, G. T.; Melville, M. G.; Petrovich, L. M.; Gavney, J. A.; Powell, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5535.
- [15] Al-Majid, A. M. A.; Al-Othman, Z. A.; Islam, M. S. *Helv. Chim. Acta* **2012**, *95*, 268.
- [16] Zhang, Y.-D.; Li, X.-Y.; Mo, Q.-K.; Shi, W.-B.; Zhao, J.-B.; Zhu, S.-F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202208473.
- [17] (a) Gök, Y.; Noël, T.; der Eycken, J. V. *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 2768. (b) Vervecken, E.; Overschelde, M. V.; Noël, T.; Gök, Y.; Rodríguez, S. A.; Cogen, S.; der Eycken, J. V. *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 2321.
- [18] Brown, J. M.; Lucy, A. R. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 241.
- [19] (a) Schmidbaur, H.; Pollok, T. *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 2175. (b) Schmidbaur, H.; Pollok, T.; Herr, R.; Wagner, F. E.; Bau, R.; Riede, J.; Müller, G. *Organometallics* **1986**, *5*, 566.
- [20] Khlebnikov, A. F.; Kozhushkov, S. I.; Yufit, D. S.; Schill, H.; Reggelin, M.; Spohr, V.; de Meijere, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 1530.
- [21] (a) Rubina, M.; Sherrill, W. M.; Rubin, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 6393. (b) Rubina, M.; Sherrill, W. M.; Barkov, A. Y.; Rubin, M. *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 1536.
- [22] Okada, Y.; Minami, T.; Yamamoto, T.; Ichikawa, J. *Chem. Lett.* **1992**, 547.
- [23] Molander, G. A.; Burke, J. P.; Carroll, P. J. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8062.
- [24] Schmidbaur, H.; Manhart, S.; Schier, A. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2259.
- [25] Schill, H.; de Meijere, A.; Yufit, D. S. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2617.

(Cheng, B.)