β,β -二氟乙烯基化合物制备方法研究进展

刘 运 邓萌萌 张智勇* 丁肖华 戴志群 关金涛

(武汉工业学院化学与环境工程学院 武汉 430023)

摘要 近年来,随着 β,β -二氟乙烯基类化合物的广泛应用,其合成方法的研究也越来越多.详细介绍了卤代二氟醋酸盐、卤代二氟甲烷、双膦酸盐、有金属参与、双三氟甲基汞和二异丙基胺基锂和二氟甲基芳环砜等法制备 β,β -二氟乙烯的研究进展,同时对其反应机理作了相应阐述.

关键词 二氟乙烯; Wittig 反应; 磷叶立德

Progress in Preparation of β,β -Difluorovinyl Compounds

Liu, Yun Deng, Mengmeng Zhang, Zhiyong* Ding, Xiaohua

Dai, Zhiqun Guan, Jintao

(Department of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023)

Abstract Numerous methods for the preparation of β,β -difluorovinyl compounds have been reported with the widely application of difluoroethenes recently. In this paper, an overview on the progress of synthetic methods of β,β -difluorovinyl compounds, based on halodifluoroacetate, halodifluoromethane, bi-sphosphonium salts, metal-assisted, double-trifluoromethyl mercury, LDA and difluoromethyl aromatic sulfone, has been introduced. And the relevant reaction mechanisms are also proposed and explained.

Keywords difluoroethylene; Wittig reaction; phosphorus ylide

利用 Wittig^[1]反应合成各种各样的烯类化合物,已经在精细化工和制药领域中起着关键作用,在工业上得到应用^[2];尤其是在天然产物、不饱和脂肪酸、维生素 A、前列腺素及昆虫信息素等得到广泛应用,有关报道更是层出不穷. β,β -二氟乙烯类化合物自 Franzen^[3] 1962 年首次用二氟二溴甲烷、三苯基膦和丁基锂合成以来,由于 β,β -二氟乙烯类化合物具有独特的物理、化学和生物性能^[4],使其在多种有机氟化物中发挥重要作用^[5],人们开始致力于这类化合物的合成方法研究^[6,7]. 1989 年 Kitano 等^[8]研制的 β,β -二氟乙烯基环己烷类液晶化合物在光电显示领域得到应用以后^[9~11],越来越受到人们的青睐.

在通常情况下, Wittig 反应对于带有强吸电子性取代基的醛酮具有较好的反应活性,而对于含有给电子性取代基的酮、酯羰基化合物的反应活性较低. 尤其对于

β,β -二氟乙烯基化合物来说其合成收率更低^[12]. 近二十年来随着 β,β -二氟乙烯基类化合物在显示用液晶材料领域中的应用发展,其合成方法研究发展较快^[13~15],促使二氟甲基叶立德合成方法取得了突破性的进展^[16~19]. 其中包括卤代二氟醋酸盐法、二卤代二氟甲烷法、双膦酸盐法、金属参与法、双三氟甲基汞法、二异丙基胺基锂和[(二氟甲基)磺酰基]-2-吡啶法等合成方法在实验室乃至工业上都有很大应用价值.

1 β,β -二氟乙烯基化合物的合成方法

1.1 一氯代二氟醋酸盐法

早在 1964 年 Fuqua 等^[20,21]就用一氯二氟醋酸钠和三苯基膦与烷基醛混合加热 160 °C 时反应,合成出 β,β -二氟乙烯类化合物(Eq. 1).

* E-mail: zzy6211@126.com, zzy6211@yahoo.com.cn

Received April 11, 2011; revised September 19, 2011; accepted November 28, 2011.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60736), the Natural Science Foundation of Hubei Province of China (No. 2007ABA279), the Scientific Research Fund of Hubei Provincial Education Department (No. Z0091801), and the Educational and Innovative Foundation for the Graduate Students of Wuhan Polytechnic University (No. 09cx19).

国家自然科学基金(No. 60736)、湖北省自然科学基金(No. 2007ABA279)、湖北省教育厅科技基金(No. Z0091801)、武汉工业学院研究生教育创新计划(No. 09cx19)资助项目.

1965 年他们^[22,23]又发现, 用三叔丁基膦和 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)分别代替三苯基膦和二甘醇二甲醚(diglyme), 与一氯二氟醋酸钠反应, 也可以得到产率 47% 的 β,β -二氟乙烯化合物(Eq. 2).

Fuqua 等^[20~23]提出了一种假设: 认为一氯二氟醋酸钠在加热的条件下首先生成二氟卡宾, 然后二氟卡宾和三苯基膦发生作用形成三苯基膦二氟甲烯叶立德(Ylides)中间体, 此中间体再与醛发生 Wittig 反应得到 β,β -二氟烯烃(Eq. 3).

当时, 关于二氟甲烯叶立德生成的机理有三种可能的解释(Scheme 1).

Scheme 1

Herkes 等^[24]在后来的实验中发现加入适量的三苯基膦可以使一氯二氟醋酸钠的分解速率大大提高, 仅 4~6 h 就能达到 70%, 而相同条件下没有加入三苯基膦则需要 17 h. 从一氯二氟醋酸钠的分解情况来看, 在反应过程中不可能生成二氟卡宾. 因此, 上述机理 B 和 C 都无法解释这一现象, 只有机理 A 是合理的.

1990 年代初随着 β,β -二氟乙烯基类液晶化合物在液晶显示材料中的应用开发, Kitano 等^[8,25]利用此方法合成出 β,β -二氟乙烯基类液晶化合物(Eq. 4), 但合成产率较低, 成本高, 不利于应用开发.

R is an alkyl group of 2~6 carbon atoms;
m is an integer of 2~6; n is 1, 2 or 0

1.2 二氟氯甲烷-亚烷基膦盐法

1983 年 Burton 等^[26]利用亚烷基(或芳基)三苯基膦盐叶立德(Ylide), 作为一种双功能试剂, 与二氟氯甲烷反应得到二氟乙烯基类化合物(Eq. 5), 来代替醛酮羰基发生 Wittig 反应; 其反应式如下:

反应是在聚乙二醇甲醚、四氢呋喃或乙醚溶剂中进行, 通过亚烷基膦叶立德与二氟氯甲烷分子反应脱去氯化氢而得到二氟乙烯基化合物的. 这对于没有强吸电子取代基的伯、仲碳亚烷基化合物的叶立德而言, 与二氟氯甲烷反应得到产物的产率比相应的 Wittig 反应的产率要高一些, 其反应产率取决于取代基(R^1 和 R^2)结构的电子性质. 例如, 当 $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{Ph}$ 时, 其产率为 93%; 当 $\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{Ph}$ 时, 其产率 83%; 而当 $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5$ 时, 其产品微少. 这种方法最大优点是生成的三苯基膦和亚烷基(亚芳基)膦氯化氢盐易分离($\geq 90\%$)和循环使用, 避免 Wittig 反应过程中消耗大量三苯基膦, 生成大量氧化三苯基膦, 以减少环境污染.

1.3 二卤代二氟甲烷法

由于一氯二氟醋酸钠、三苯基膦或三叔丁基膦与醛酮反应制备 1,1-二氟乙烯类化合物方法对没有强吸电子性取代基醛酮的产率较低, 影响其实用性. 正因此加速了 1,1-二氟乙烯合成方法研究, 出现了很多新的合成方法.

人们开始探讨二氟二卤代甲烷作 Wittig 试剂, 用等物质的量的二卤代二氟甲烷与三烷基膦形成卤代二氟甲基膦盐, 这种膦盐再与等物质的量的三烷基膦生成二氟甲烯叶立德^[26](Eq. 6).

1965 年 Robert^[27]以苯为溶剂, 用二氟二氯甲烷和磷酸三辛酯反应生成二氟甲烯叶立德, 与对氯苯甲醛生成 β,β -二氟乙烯-4-氯苯(Eq. 7).

到了 1971 年, Naac 等^[28]报道了二氟二溴甲烷、三苯基膦在二甘醇二甲醚溶剂中于 70°C 时反应, 得到了高收率的 β,β -二氟乙烯类化合物(Eqs. 8, 9).

这种方法大大提高了反应产率,但对不活泼酮(即没有强吸电子能力的基团)化合物,例如苯乙酮,产率只有2%。鉴于此,Naee等^[29]后来改用三(二甲胺基)膦代替三苯基膦,以二甘醇二甲醚为溶剂,用二氟二溴甲烷,三(二乙胺基)膦与不活泼酮反应,得到高产率(82%)的 β,β -二氟乙烯类烯炔(Eq. 10)。

2004年, Yamazaki等^[30]用干燥过的四氢呋喃代替二甘醇二甲醚,首先在 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 下用二氟二溴甲烷和两倍的三(二甲胺基)膦制得二氟亚甲基磷叶立德,再在室温下反应1 h,得到94%的高收率(Eq. 11)。该反应速度快,产率高,但要求无水无氧条件操作。

我们实验室以干燥过的四氢呋喃为溶剂,首先用两倍的三(二乙胺基)膦代替三(二甲胺基)膦与二氟二溴甲烷反应,制得二氟亚甲基磷叶立德,加热回流12 h,得到产率60%~70%的 β,β -二氟乙烯基对溴苯,但当用三苯基膦代替三(二乙胺基)膦时,其产率只有45%(Eq. 12)。

1.4 双膦酸盐法

上述方法中所用的膦试剂 R_3P 是单膦盐试剂,且都是大过量。Kesling^[31]在1975年报道了用等量双膦酸盐来制备 β,β -二氟乙烯类化合物(Eq. 13)。

其中苯甲醛(62%)、三氟苯乙酮(96%)、一氯二氟苯乙酮(34%)、苯乙酮(5%)。该方法也是对具有强吸电子性取代基醛酮羰基有利,其反应产率高,而且其吸电子能力越强,反应产率越高;而对于给电子性取代基或弱吸电子性取代基的酮羰基化合物,其反应产率很不理想。尽管如此,这对 β,β -二氟乙烯基化合物合成方法的研究发展提供实例。

1.5 金属参与法

与前面介绍的二卤代二氟甲烷法不同,金属参与法是在金属的作用下,膦盐与醛酮羰基反应生成 β,β -二氟乙烯。1981年Burton等^[32]用金属对一溴二氟甲基膦盐进行脱甲基得到二氟亚甲基叶立德(Eq. 14),并研究了不同金属参与磷叶立德试剂的反应效果^[32](Scheme 2)。

Scheme 2

实验表明很多种金属都能参加二氟亚甲基叶立德的制备反应,其中锌、镉、镁、汞效果最好。其过程认为是金属参与脱卤形成磷叶立德(Scheme 3)^[32,33]。

Scheme 3

Suda^[34]报道了在锌粉存在下,以乙腈为溶剂,将3,3-二甲基-2-酮丁酸内酯与三苯基膦和二氟二溴甲烷发生Wittig反应,生成了3,3-二甲基-2-(β,β -二氟)乙烯基丁酸内酯,且酯羰基不受影响(Eq. 15)。

Jaiswal等^[35]在2002年报道了以DMF为溶剂,在金属锌粉作用下,对硝基苯乙酮与三苯基膦和二氟二溴甲烷反应,生成4-硝基苯-1-(β,β -二氟- α -甲基)乙烯(Eq. 16),产率高达100%(GC)。

金属试剂除了参与醛酮羰基的 Wittig 反应外, 有些内酯化合物的羰基也能发生反应, 生成 β,β -二氟乙烯基化合物. Motherwell 等^[36]于 1989 年报道了糖类内酯在锌粉作用下发生 Wittig 反应, 得到比较理想产率的 β,β -二氟乙烯产物(Eq. 17).

随后 1993 年 Motherwell 等^[37]在同样的条件下也得到一种五元环缩醚类 β,β -二氟乙烯基化合物(Eq. 18), 进一步验证了酯羰基化合物在金属试剂作用下发生 Wittig 反应.

我们实验室采用相对易得的三(二乙胺基)膦代替三(二甲胺基)膦与二氟二溴甲烷在四氢呋喃为溶剂的条件下制备二氟甲烯磷叶立德, 然后加入甲酸对溴苯酚酯和锌粉, 回流 12 h, 得到产率高达 72% 的 β,β -二氟乙烯氧基对溴苯(Eq. 19).

可见在金属参与下制备的二氟甲烯叶立德, 无论是与具有强吸电子取代基的醛酮, 还是没有吸电子取代基的酯羰基化合物都能发生 Wittig 反应, 得到高产率的 β,β -二氟乙烯基化合物.

1.6 双三氟甲基汞法

除了用一氯二氟醋酸盐法、二卤代二氟甲烷、双膦酸盐法和金属参与法制备 β,β -二氟乙烯基化合物以外, 2005 年 Robins 等^[38]应用双三氟甲基汞、碘化钠和三烷基膦与二苯甲酮反应, 以 THF 为溶剂, 在 70 °C 时反应 2 h, 得到产率 67% 的 β,β -二氟乙烯基二苯(Eq. 20).

此法机理与 Wittig 反应相同, 先生成二氟甲烯叶立

德, 再与羰基反应成烯^[36], 操作简便, 条件温和, 过程易控制, 对于位阻较大的酮羰基化合物反应产率相对较高, 但重金属汞离子对环境有污染, 使其应用受到一定限制.

1.7 二异丙基胺基锂法

自 2002 年以来, Burton 等^[39a]以 ZnCl_2 为锌源, 用二异丙基胺基锂(LDA)作强碱, 先在室温下制得四氟乙烷锌试剂^[39b]、三氟乙烷锌试剂^[39c]或二氟卤代乙烯锌试剂^[39d], 然后以 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 为催化剂与碘代芳环化合物偶联反应, 得到高产率二氟乙烯基芳香化合物, 例如, 1-异丙基-2-(1,2,2-三氟乙烯基)苯(Eq. 21)的合成. 他们做了大量的研究工作, 并取得了非常好的进展.

Zibinsky 等^[40]在 2008 年采用二氟甲基亚磷酸酯替代三苯基膦, 在二异丙基胺基锂(LDA)作用下与对溴苯甲醛反应, 得到高达 80% 产率的 4-溴- β,β -二氟乙烯基苯(Eq. 22).

使用二异丙基胺基锂强碱制备 β,β -二氟乙烯基化合物是近几年迅速发展起来的方法, 可以不需要传统 Wittig 中用到的大量的膦试剂, 对环境极其友好, 具有较大的研究价值和应用前景, 已成为近年来制备二氟乙烯类化合物的重要方法.

1.8 β,β -二氟甲基芳烃磺法

继二氟甲基亚磷酸酯 Wittig 反应报道以后, 2005 年 Prakash 等^[41]利用四(二甲胺基)乙烯(TDAE)作用, 2-二氟溴甲基苯磺与醛发生亲核反应, 成功得到二氟甲醇中间体, 再脱去磺酰基, 得到高产率 β,β -二氟乙烯基化合物; 该方法提供一种引入二氟甲基和二氟乙烯基功能团化合物的简便、有效的合成方法(Scheme 4).

Scheme 4

2010 年, Hu 等^[42]以 2-二氟甲磺酰基吡啶试剂与苯基丁烯酮在叔丁醇钾作用下, 制得高产率的 1,1-二氟-2-甲基-4-苯基丁二烯(Eq. 23).

其反应机理见 Scheme 5^[42]. 首先 2-二氟甲磺酰基吡啶在叔丁醇钾作用下, 生成二氟甲磺酰基吡啶负离子, 再与甲基苯乙基酮的羰基发生加成反应, 生成化合物 **I**; 在发生电荷迁移后生成化合物 **II**, 再发生重排反应生成稳定的中间产物 **III**, 化合物 **III** 在酸性条件下发生质子化后脱去 2-羟基吡啶和二氧化硫, 最终得到 1,1-二氟-2-甲基-4-苯基丁二烯.

Scheme 5

最近 Hu 等^[43]还以 2-二氟甲磺酰基苯三甲基硅烷试剂与卤代烃在 CsF 作用下, 得到烷基二氟亚甲基磺酰基苯, 再在六甲基二硅基氨基锂试剂(LiHMDS)作用下, 得到高产率的 β,β -二氟乙烯基化合物(Scheme 6).

Scheme 6

尽管二氟甲磺酰基芳烃是一种非常试剂, 但用它制备二氟乙烯基化合物, 是一种最新的高效合成方法, 其操作简单, 反应条件容易控制. 这些新方法的出现, 大大推动了二氟乙烯基化合物的合成的发展, 具有一定的开发应用价值.

2 结论与展望

二氟乙烯基类化合物的制备方法自问世以来, 经过化学工作者不断研究与探索, 日臻完善. 从带有强吸电子性取代基的醛酮到给电子性取代基的醛酮的羰基发展到活性更低的酯羰基化合物, 从膦试剂的大量使用到适量使用甚至不用, 不仅反应条件变得温和操作逐步简单, 而且变得更加经济, 使其在有机合成中更为实用.

然而, 这一方法仍存在一些问题, 有待进一步研究改进. 其一, 在反应中使用大量膦试剂比较贵, 尤其是三(二甲氨基)膦, 其对空气比较敏感, 制备条件要求比较高且无法回收利用, 不符合绿色环保的要求. 其二, 二氟乙烯基类化合物的制备方法中, 对具有强吸电子性取代基的醛酮可以通过一氯代二氟醋酸盐法或二卤代二氟甲烷法中 PPh₃ 和 CF₂B₂ 制得, 对于没有强吸电子性取代基的醛酮可以通过有金属参与法中的 (Me₂N)₃P, CF₂B₂ 和锌粉或双三氟甲基汞法制备, 得到高产率产品, 但这些反应需要严格的无水无氧操作. 因此, 克服这种局限性也是这一方法需要解决的问题. 其三, 使用二异丙基胺基锂制备二氟乙烯基化合物对没有强吸电子性取代基的醛酮具有良好的效果, 但对具有吸电子强取代基的醛酮的反应效果有待进一步研究. 最后, 虽然 2-二氟甲磺酰基芳环法效果较好, 但 2-二氟甲磺酰基芳烃并非常用试剂, 其发展有一定局限性, 仍需要进一步发展. 我们相信, 经过众多化学研究者的不懈努力, β,β -二氟乙烯基化合物合成方法将逐步完善和实用化.

References

- [1] Wittig, G. V.; Geissler, G. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 580, 44.
- [2] Pommer, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 423.
- [3] Franzen, V. *Chem. Ber.* **1962**, 95, 1964.
- [4] Tozer, J.; Herpin, F. *Tetrahedron* **1996**, 52, 8619.
- [5] Nenajdenko, G.; Varseev, N.; Korotchenko, N.; Shastin, V.; Balenkova, S. *J. Fluorine Chem.* **2003**, 124, 115.
- [6] Nae, G.; Burton, J. *Synth. Commun.* **1973**, 3, 197.
- [7] Hayashi, S.; Nakai, T.; Ishikawa, N.; Burton, J.; Nae, G.; Kesling, S. *Chem. Lett.* **1979**, 983.
- [8] Kitano, K.; Makoto, U.; Manabu, U.; Suzuki, T. *EP 325796*, **1989** [*Chem. Abstr.* **1989**, 112, 46254].
- [9] Rieger, B.; Reiffenrath, V.; Hittich, R. *DE 4018651*, **1991** [*Chem. Abstr.* **1991**, 117, 122050].
- [10] Pauluth, D.; Frinkensteller, U. *DE 4314085*, **1994** [*Chem. Abstr.* **1994**, 122, 80863].
- [11] Takashi, K.; Shuichi, M.; Hiroyuki, T.; Yasuhiro, K.; Nakagawa, E.

- EP 1170352, **2002** [*Chem. Abstr.* **2002**, 136, 110195].
- [12] Nguyen, V.; Burton, J. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7758.
- [13] Kazuaki, T.; Andreas, B.; Eike, P. *DE 19650634*, **1998** [*Chem. Abstr.* **1998**, 129, 60629].
- [14] Ekkehard, B.; Herber, D.; Eidenschink, M. *WO 9221734*, **1992** [*Chem. Abstr.* **1992**, 120, 285950].
- [15] Bremer, M.; Pauluth, D.; Heckmeier, M.; Duebal H.-R.; Hornung, B.; Schmidt, W.; Wingen, R. *DE 10225048*, **2002** [*Chem. Abstr.* **2002**, 138, 31093].
- [16] Yasuhiro, H.; Masayuki, S. *EP 2028252*, **2009** [*Chem. Abstr.* **2009**, 150, 249656].
- [17] Haseba, Y.; Matsui, S.; Takeuchi, H.; Kubo, Y.; Nakagawa, E. *JP 2001328975*, **2001** [*Chem. Abstr.* **2001**, 136, 12960].
- [18] (a) Saito, M.; Kibe, S. *WO 2009028367*, **2009** [*Chem. Abstr.* **2009**, 150, 272229].
(b) Saito, M.; Kibe, S. *WO 2009028368*, **2009** [*Chem. Abstr.* **2009**, 150, 272226].
- [19] Hasebo, Y.; Saito, M. *EP 2028252*, **2009** [*Chem. Abstr.* **2009**, 150, 249656].
- [20] Faqua, A.; Duncan, G.; Silverstein, M. *Tetrahedron Lett.* **1964**, 5, 1461.
- [21] Fuqua, A.; Duncan, G.; Silverstein, M. *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 1027.
- [22] Fuqua, A.; Duncan, G.; Silverstein, M. *Tetrahedron Lett.* **1965**, 6, 521.
- [23] Fuqua, A.; Duncan, G.; Silverstein, M. *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 2543.
- [24] Herkes, E.; Burton, J. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 1311.
- [25] Kitano, K. *EP 0377469*, **1990** [*Chem. Abstr.* **1990**, 114, 53382].
- [26] (a) Wheaton G. A.; Burton, D. J. *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 917.
(b) Burton, D. J.; Yang, Z.-Y.; Qiu, W.-M. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1641.
- [27] Robert, R. *US 3225106*, **1965** [*Chem. Abstr.* **1965**, 64, 43505].
- [28] Nae, G.; Burton, D. J. *J. Fluorine Chem.* **1971**, 1, 123.
- [29] Nae, G.; Burton, D. J. *Synth. Commun.* **1973**, 3, 197.
- [30] Ueki, H.; Chiba, T.; Yamazaki, T. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 7616.
- [31] Kesling, S. *Ph.D. Dissertation*, University of Iowa, Iowa, **1975**.
- [32] Burton, J.; Kesling, S.; Nae, G. *J. Fluorine Chem.* **1981**, 18, 293.
- [33] Richard, P.; Portella, C. *Carbohydr. Res.* **2000**, 327, 119.
- [34] Suda, M. *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 1421.
- [35] Bhadury, S.; Palit, M.; Sharma, M.; Raza, K.; Jaiswal, K. *J. Fluorine Chem.* **2002**, 116, 75.
- [36] Motherwell, B.; Tozer, J.; Ross, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1437.
- [37] Houlton, S.; Motherwell, B.; Tozer, J.; Ross, C. *Tetrahedron* **1993**, 49, 8087.
- [38] Nowak, I.; Robins, M. *J. Org. Lett.* **2005**, 7, 721.
- [39] (a) Raghavanpillai A.; Burton, D. J. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 2731.
(b) Raghavanpillai A.; Burton, D. J. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 7083.
(c) Raghavanpillai A.; Burton, D. J. *J. Fluorine Chem.* **2005**, 126, 833.
(d) Raghavanpillai A.; Burton, D. J. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 194.
- [40] Zibinsky, M.; Beier, P.; Prakash, S. *Chem. Sust. Dev.* **2008**, 16, 69.
- [41] Prakash G. K. S.; Wang Y.; Hu, J.-B.; Olah, G. A. *J. Fluorine Chem.* **2005**, 126, 1361.
- [42] Zhao, Y.-C.; Huang, W.-Z.; Zhu L.-G.; Hu, J.-B. *Org. Lett.* **2010**, 12, 1444.
- [43] Zhu, L.-G.; Li, Y.; Zhao, Y.-C.; Hu, J.-B. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 6150.

(Qin, X.; Li, L.)