过渡金属催化下二醋酸碘苯-四正丁基溴化铵与苯乙烯衍生物
选择性加成反应的研究范磊^{a,b,c} 任玲凤^c 陈天^c 易容^c 俞磊^{*a,b,c}^(a) 南京大学化学化工学院 南京 210093^(b) 温州大学化学与材料工程学院 温州 325027^(c) 扬州大学化学化工学院 扬州 225002

摘要 在过渡金属催化下, 二醋酸碘苯-四正丁基溴化铵体系与烯烃发生加成反应, 从而可同时引入溴及含氧官能团. 该反应具有很高的区域与顺反选择性. 因此, 作为一种高选择性的双官能化策略, 它将在有机合成中有着较好的应用价值.

关键词 催化; 过渡金属; 区域选择性; 立体选择性; 加成

An Investigation on the Transition Metal Catalyzed Selective Additions of Styrenes with Diacetoxiodobenzene (DIB)-Tetrabutylamidebromide (TBAB) System

Fan, Lei^{a,b,c} Ren, Lingfeng^c Chen, Tian^c Yi, Rong^c Yu, Lei^{*a,b,c}^(a) School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093^(b) College of Chemistry & Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325027^(c) School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002

Abstract The transition metal catalyzed addition of diacetoxiodobenzene (DIB)-tetrabutylamidebromide (TBAB) system with styrenes could introduce bromo and oxide groups to olefins. This reaction provides a high regio- and stereo-selective synthetic strategy and is much useful in organic synthesis.

Keywords catalysis; transition metal; regioselectivity; stereoselectivity; addition

由于可以一次引入两个不同的官能团, 双官能化反应无疑是有机合成方法学研究中的重要课题之一. 其中, 烯烃的羟卤化反应就是一个典型的案例^[1~4]. 在羟卤化反应中, 羟基和卤原子被同时引入到反应底物中, 生成有机中间体 β -卤代醇^[5~8]. 此外, 如果反应底物中含有高张力的小环结构^[9], 在反应过程中还往往会伴随有重排反应的发生, 从而高选择性地生成更加复杂而有趣的有机化合物, 例如高烯丙基化合物^[10,11]以及 2,6-二取代-1,3-己二烯衍生物^[12]. 通常情况下, 卤代丁二酰亚胺(NXS)-醋酸^[13,14]及卤素负离子/卤酸-醇^[15]是很好的

双官能化试剂, 它们被广泛用于引入卤素和含氧官能团. 最近, 我们发现二醋酸碘苯(DIB)-四正丁基溴化铵(TBAB)^[16~21]亦是引入卤素和含氧官能团的有效试剂. 在过渡金属催化下, 它们可与烯烃加成, 反应具有很高的区域与顺反选择性. 本工作对该反应进行了较详细的研究, 并讨论了相关机理.

1 结果与讨论

我们首先检验了钯催化下 DIB-TBAB 体系与苯乙烯在乙腈中的反应. 在 60 °C 下搅拌 10 h 后, 我们以

* E-mail: yulei@yzu.edu.cn

Received May 17, 2012; revised June 5, 2012; published online June 11, 2012.

Project supported by the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions, the Opening Foundation of Zhejiang Provincial Top Key Discipline (No. 100061200138), the Natural Scientific Foundation of Jiangsu Province (No. BK2010321), the University Natural Scientific Foundation of Jiangsu Province (No. 09KJB150014) and the Opening Laboratory Foundation of Jiangsu Province (No. K100027).

江苏省高校优势学科、浙江省重中之重学科开放基金(No. 100061200138)、江苏省自然科学基金(No. BK2010321)、江苏省高校自然科学基金(No. 09KJB150014)及江苏省重点实验室开放基金(No. K100027)资助项目.

52%的产率分离到双官能化产物(表 1, Entry 1). 核磁共振氢谱分析表明, 该反应具有很高的区域选择性, 溴原子只加到苯乙烯的末端从而生成 Markovnikov 加成产物 **2a**. 进一步的研究表明, 该反应在甲苯中产率较高(表 1, Entries 2~5). 并且, 较高的温度可以加速反应(表 1, Entry 6). 随后, 我们检验了一系列的催化剂, 如 PdCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 , CuBr_2 , $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 以及 $\text{Cu}(\text{TFA})_2$ (表 1, Entries 7~12). 实验结果表明, $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 的催化效果最佳(表 1, Entry 11).

利用最佳反应条件, 我们研究了一系列顺式- β -取代苯乙烯衍生物与 DIB-TBAB 体系的加成反应, 结果如表 2 所示. 值得注意的是, 该反应具有很高的选择性, 包括区域选择性和顺反选择性. 在大多数情况下(表 2, Entries 1~11), 反应只生成 Markovnikov 式的加成产物 **2**. 此外, 在该反应中, 反式加成产物 **2-A** 占绝对优势(表 2, Entries 1~13). 产物 **2** 的构型可由核磁共振氢谱中的耦合常数来确定. 以化合物 **2b** 为例, 它有两个可能异构体 **2b-A** 和 **2b-B** (Eq. 1). 在核磁共振氢谱中, 我们可以观察到两个异构体的峰, 其中 H^a 与 H^b 的耦合常数分别为 5.4 和 7.2 Hz. 由于化合物 **2b** 是已知物, 已有文献表明^[13~15], 其赤式异构体 **2-A** 的耦合常数比苏式异构体 **2-B** 的耦合常数略低, 我们很容易在核磁共振氢谱上区分两个异构体, 从而可根据相关氢的积分面积比来计算出二者的比例(图 1). 此外, 化合物 **2h**(表 2, Entry 11)亦是已知物. 通过对照文献数据^[13], 可确定赤式异构体

2h-A 占绝对优势.

表 1 DIB-TBAB 与苯乙烯加成反应的条件优化^a

Table 1 Optimization of the difunctional reaction of styrene with DIB-TBAB system

Entry	溶剂	催化剂	温度/°C	反应时间 ^b /h	产率 ^c /%
1	MeCN	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	60	10	52
2	DMF	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	60	24	5
3	DCE	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	60	11	43
4	THF	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	60	20	10
5	Toluene	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	60	16	54
6	Toluene	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	100	12	58
7	Toluene	PdCl_2	100	16	47
8	Toluene	NiCl_2	100	10	12
9	Toluene	CuCl_2	100	10	34
10	Toluene	CuBr_2	100	10	68
11	Toluene	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	100	9	81
12	Toluene	$\text{Cu}(\text{TFA})_2$	100	10	37

^a 反应条件: 0.24 mmol 苯乙烯, 0.2 mmol TBAB, 0.6 mmol DIB, 0.02 mmol 催化剂, 2 mL 溶剂; ^b 反应用薄层层析监控(展开剂: 石油醚/乙酸乙酯, $V:V=12:1$); ^c 分离产率.

表 2 反式- β -取代苯乙烯衍生物与 DIB-TBAB 体系的双官能化加成反应
Table 2 Difunctional addition of DIB-TBAB to *E*- β -substituted styrene derivatives

Entry	1	Ar	R	溶剂	温度/°C	反应时间 ^a /h	产率 ^b /(%) (产物)	A/B ^d	2/3 ^d
1	1b	C_6H_5	C_4H_9	Toluene	100	10	60 (2b)	96 : 4	100 : 0
2	1c	<i>p</i> - MeC_6H_4	C_4H_9	Toluene	100	12	55 (2c)	95 : 5	100 : 0
3	1d	<i>p</i> - MeOC_6H_4	C_4H_9	Toluene	100	9	70 (2d)	93 : 7	100 : 0
4	1e	<i>p</i> - ClC_6H_4	C_4H_9	Toluene	100	9	32 ^c (2e)	93 : 7	100 : 0
5	1f	<i>p</i> - BrC_6H_4	C_4H_9	Toluene	100	10	35 ^c (2f)	93 : 7	100 : 0
6	1g	<i>p</i> - MeC_6H_4	C_7H_{15}	Toluene	100	10	Trace ^c	—	—
7	1h	C_6H_5	C_6H_5	Toluene	100	10	Trace ^c	—	—
8	1e	<i>p</i> - ClC_6H_4	C_4H_9	Benzene	80	16	51 (2e)	95 : 5	100 : 0
9	1f	<i>p</i> - BrC_6H_4	C_4H_9	Benzene	80	16	54 (2f)	97 : 3	100 : 0
10	1g	<i>p</i> - MeC_6H_4	C_7H_{15}	Benzene	80	18	57 (2g)	93 : 7	100 : 0
11	1h	C_6H_5	C_6H_5	Benzene	80	20	43 (2h)	94 : 6	100 : 0
12	1i	<i>o</i> - ClC_6H_4	C_4H_9	Benzene	80	14	50 (2i)	100 : 0	32 : 68
13	1j	<i>o</i> - BrC_6H_4	C_4H_9	Benzene	80	12	52 (2j)	100 : 0	34 : 66
14	1a	C_6H_5	H	Benzene	80	12	72 (2a)	—	100 : 0

^a 反应用薄层层析监控(展开剂: 石油醚/乙酸乙酯, $V:V=10:1$); ^b 分离产率; ^c 同时获得化合物 **4**, 产率分别为 40% (Entry 4), 32% (Entry 5), 48% (Entry 6), 42% (Entry 7) (Eq. 1, 产率按 DIB 计算); ^d 结果从 ^1H NMR 谱图上计算.

图1 化合物 **2b** 立体构型的研究
Figure 1 The configuration of compound **2b**

表2所列举的实验结果还表明,芳环上连有推电子基团(EDG)的底物更容易与DIB-TBAB反应,产率也更高一些(表2, Entries 1~3).而芳环连有吸电子基团(EWG)的底物则较难反应,产物**2**的产率将会大幅度降低(表2, Entries 4, 5);除此之外,还可以观察到溶剂甲苯与DIB竞争反应的产物**4**(Eq. 1).此外,当使用大位阻的烯烃作底物时,则溶剂竞争反应的产物**4**占绝对优势;在此情况下,仅在核磁共振氢谱上观察到痕量的预计产物**2**(表2, Entries 6, 7).为了抑制上述两种情况下溶剂的竞争反应,我们用更加稳定的溶剂苯来替换甲苯.在此条件下,可以以中等产率获得预计的加成产物**2e**~**2h**(表2, Entries 8~11).有趣的是,当使用芳环邻位有取代的烯烃(**1i**与**1j**)作底物时,反应的区域选择性发生了逆转,反Markovnikov式的加成产物**3i**与**3j**为主要产物(表2, Entries 12, 13).在以苯乙烯为底物时,如果使用苯作溶剂,则由于反应温度降低的缘故,产率略有下降(表2, Entry 14).

在文献报道及上述实验结果的基础上,我们提出了可能的反应机理(Scheme 1).首先金属催化剂与TBAB反应生成有机金属中间体**A**(类似金属中间体已有文献报道,并成功地通过X射线单晶衍射确定结构)^[22].**A**可与烯烃发生加成反应,生成可能的中间体**B**或**C**.由于芳环与催化剂金属的邻位作用,中间体**B**更加稳定一些,这就决定了反应主要生成Markovnikov式的加成产物.然而,当烯烃芳环位阻较大时(例如邻位取代的芳环),位阻效应使得较大体积的金属原子难以加到与芳环临近的碳上,从而反应的区域选择性会发生逆转(如表2, Entries 12, 13).同样,因为位阻效应,在生成中间体**B**的过程中,反式加成占优势,从而主要生成赤式加

成产物.

Scheme 1

我们随后还研究了顺式烯烃与DIB-TBAB的加成反应,然而,结果并不理想.在Cu(OAc)₂催化下,反应的顺反选择性非常低(表3, Entries 1~3).这可能是由于顺式烯烃在该反应条件下不稳定所致.为了证明这一点,我们将顺式烯烃**11**与Cu(OAc)₂及TBAB在甲苯中共热8 h.核磁共振氢谱表明,已有19%的顺式烯烃被转化为反式异构体.然而,如果使用Pd(OAc)₂作催化剂,反应则具有较好的顺反选择性.其选择性取决于底物的位阻大小.当使用低位阻烯烃作底物时,反式加成产物**2-B**占主要(表3, Entries 4, 5);相反,当使用高位阻烯烃作底物时,顺式加成产物**2-A**占绝对优势(表3, Entries 6, 7).这一现象可能与位阻有关,在Pd及Br与高位阻烯烃的加成中,二者从同一侧加成受到的位阻较小.

联烯亦是一种有用的烯烃,因此,我们检验了它们在类似条件下的加成反应.结果表明该反应同样具有很高的区域选择性,产物**6**占绝对优势(Eq. 2).

2 结论

研究了过渡金属催化下苯乙烯衍生物与DIB-TBAB的双官能化加成反应.该反应的顺反选择性更佳,

表3 顺式 β -取代苯乙烯衍生物与DIB-TBAB的双官能化加成反应Table 3 The difunctional addition of DIB-TBAB to *Z*- β -substituted styrene derivatives

Entry	1	Ar	R	催化剂	溶剂	温度/℃	反应时间 ^a /h	产率 ^b /(%) (产物)	A/B ^c
1	1b	C ₆ H ₅	C ₄ H ₉	Cu(OAc) ₂	Toluene	100	10	53 (2b)	61 : 39
2	1k	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	C ₃ H ₇	Cu(OAc) ₂	Benzene	80	14	46 (2k)	53 : 47
3	1l	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	C ₃ H ₇	Cu(OAc) ₂	Toluene	100	10	58 (2l)	58 : 42
4	1k	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	C ₃ H ₇	Pd(OAc) ₂	MeCN	60	24	59 (2k)	21 : 79
5	1l	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	C ₃ H ₇	Pd(OAc) ₂	MeCN	60	10	78 (2l)	32 : 68
6	1h	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Pd(OAc) ₂	MeCN	60	12	50 (2h)	82 : 18
7	1m	C ₆ H ₅	C ₇ H ₁₅	Pd(OAc) ₂	MeCN	60	12	58 (2m)	83 : 17

^a 反应用薄层层析监控(展开剂: 石油醚/乙酸乙酯, $V:V=10:1$); ^b 分离产率; ^c 结果从¹H NMR谱图上计算。

由文献[13]所报道的85:15提高到93:7至100:0。此外,由于本反应通过金属催化机理进行,如果使用手性配体,今后有望开发出相关不对称合成方法。在本文中,我们讨论了反应高选择性的可能机理。该反应由于可以高选择性地引入溴和含氧官能团,因此,在有机合成化学中,有着潜在的应用价值。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Bruker Advance 600 核磁共振仪(TMS 为内标); Bruker Tensor 27 红外光谱仪; Thermo Trace DSQ II 型气质联用仪; 薄层层析采用青岛海洋化工厂生产的硅胶GF254。其它试剂均为市售分析纯。*E*构型的取代烯烃可分别由醛酮与格氏试剂的加成反应及其后续消除反应来合成;*Z*构型的取代烯烃由Wittig反应来合成; 烯烃构型由核磁共振氢谱上的耦合常数来确定。

3.2 实验方法

在一个Schlenk试管中加入TBAB (0.2 mmol), DIB (0.6 mmol)和Cu(OAc)₂ (0.02 mmol), 在搅拌下加入烯烃的甲苯(或苯)溶液(0.24 mmol 烯烃溶解于2 mL 溶剂中)。该反应液加热到100℃(或80℃)。反应用薄层层析监控(展开剂: 石油醚/乙酸乙酯, $V:V=10:1$)。反应结束后, 在真空中蒸干溶剂。残渣用少量乙酸乙酯溶解, 并用制备薄层层析分离提纯产品(展开剂: 石油醚/乙酸乙酯, $V:V=10:1$)。

乙酸(2-溴-1-苯基)乙酯(2a): 油状物。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.35~7.38 (m, 5H), 5.98~6.00 (m, 1H), 3.58~3.67 (m, 2H), 2.15 (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 20.9, 34.2, 74.9, 126.6, 128.7, 128.8, 137.7, 169.7; IR (film) ν : 2967, 1748, 1576, 1496, 1455, 1374, 1239, 1023, 973, 915, 747, 702, 612 cm⁻¹; MS m/z (%):

242 ([M⁺], 1), 163 ([M⁺-Br], 2), 105 (100). Anal. calcd for C₁₀H₁₁BrO₂: C 49.41, H 4.56; found C 49.16, H 4.32.

乙酸(2-溴-1-苯基)己酯(2b-A): 油状物。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.3~7.37 (m, 5H), 5.99 (d, $J=5.4$ Hz, 1H), 4.24~4.27 (m, 1H), 2.14 (s, 3H), 1.82~1.85 (m, 1H), 1.72~1.74 (m, 1H), 1.33~1.59 (m, 4H), 0.88 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 13.9, 21.0, 22.0, 29.6, 33.0, 57.5, 77.7, 127.3, 128.3, 128.5, 137.3, 169.6; IR (film) ν : 2952, 2865, 1742, 1567, 1444, 1370, 1230, 1023, 958, 751, 697 cm⁻¹; MS (EI, 70 eV) m/z (%): 298 ([M⁺], 1), 218 ([M⁺-Br], 7), 107 (100). Anal. calcd for C₁₄H₁₉BrO₂: C 56.20, H 6.40; found C 56.48, H 6.21.

乙酸(2-溴-1-对甲基苯基)己酯(2c-A): 油状物。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.16~7.26 (m, 4H), 5.94 (d, $J=6.0$ Hz, 1H), 4.23~4.26 (m, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 1.82~1.84 (m, 1H), 1.71~1.73 (m, 1H), 1.27~1.60 (m, 4H), 0.88 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 13.9, 21.1, 21.2, 22.0, 29.7, 33.1, 57.7, 77.7, 127.3, 129.0, 134.3, 138.3, 169.7; IR (film) ν : 2958, 2867, 1746, 1454, 1372, 1230, 1121, 1030, 955, 848, 813, 726, 653 cm⁻¹; MS (EI, 70 eV) m/z (%): 312 ([M⁺], 1), 232 ([M⁺-Br], 12), 121 (100). Anal. calcd for C₁₅H₂₁BrO₂: C 57.52, H, 6.76; found C 57.64, H 7.02.

乙酸(2-溴-1-对甲氧基苯基)己酯(2d-A): 油状物。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.87~7.30 (m, 4H), 5.92 (d, $J=5.4$ Hz, 1H), 4.23~4.26 (m, 1H), 3.80 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 1.82~1.86 (m, 1H), 1.69~1.73 (m, 1H), 1.26~1.64 (m, 4H), 0.89 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 13.9, 21.1, 22.0, 29.6, 33.2, 55.3, 57.9, 77.4, 113.6, 113.7, 128.7, 129.4, 159.6; IR (film) ν : 2958, 2934, 2872, 1746, 1612, 1515, 1463, 1371, 1303, 1233, 1177,

1115, 1034, 954, 829, 734 cm^{-1} ; MS (EI, 70 eV) m/z (%): 328 ($[\text{M}^+]$, 1), 248 ($[\text{M}^+ - \text{Br}]$, 8), 137 (100). Anal. calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{BrO}_3$: C 54.72, H 6.43; found C 54.85, H 6.60.

乙酸(2-溴-1-对氯苯基)己酯(**2e-A**): 油状物. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.30~7.34 (m, 4H), 5.91 (d, $J=5.4$ Hz, 1H), 4.20~4.23 (m, 1H), 2.13 (s, 3H), 1.68~1.71 (m, 1H), 1.57~1.60 (m, 1H), 1.28~1.37 (m, 4H), 0.89 (t, $J=7.5$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.9, 21.0, 22.0, 29.5, 33.2, 57.1, 77.3, 128.5, 128.8, 134.4, 135.8, 169.6; IR (film) ν : 2959, 2933, 2872, 1745, 1597, 1492, 1464, 1372, 1232, 1091, 1035, 1015, 966, 822, 735 cm^{-1} ; MS (EI, 70 eV) m/z (%): 332 ($[\text{M}^+]$, 2), 252 ($[\text{M}^+ - \text{Br}]$, 6), 209 (90). Anal. calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BrClO}_2$: C 50.40, H 5.44; found C 50.61, H 5.58.

乙酸(2-溴-1-对溴苯基)己酯(**2f-A**): 油状物. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.24~7.50 (m, 4H), 5.89 (d, $J=6.0$ Hz, 1H), 4.20~4.22 (m, 1H), 2.13 (s, 3H), 1.80~1.85 (m, 1H), 1.66~1.71 (m, 1H), 1.25~1.59 (m, 4H), 0.89 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.9, 21.0, 22.0, 29.5, 33.2, 57.0, 77.3, 122.6, 129.1, 131.5, 136.3, 169.6; IR (film) ν : 2958, 2932, 2871, 1744, 1488, 1464, 1371, 1230, 1115, 1073, 1011, 964, 818, 731 cm^{-1} ; MS (EI, 70 eV) m/z (%): 376 ($[\text{M}^+]$, 2), 291 (35), 253 (100). Anal. calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_2$: C 44.47, H 4.80; found C 44.23, H 5.02.

乙酸(2-溴-1-对甲苯基)壬酯(**2g-A**): 油状物. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.15~7.25 (m, 4H), 5.94 (d, $J=5.4$ Hz, 1H), 4.23~4.26 (m, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 1.81~1.83 (m, 1H), 1.70~1.73 (m, 1H), 1.24~1.20 (m, 10H), 0.87 (t, $J=6.9$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.1, 21.1, 21.2, 22.6, 27.5, 28.9, 29.1, 31.8, 33.4, 57.8, 77.7, 127.3, 129.0, 134.4, 138.3, 169.7; IR (film) ν : 2927, 2857, 1748, 1515, 1462, 1371, 1231, 1183, 1118, 1040, 1019, 959, 814, 776, 721, 653 cm^{-1} ; MS (EI, 70 eV) m/z (%): 354 ($[\text{M}^+]$, 1), 274 (4), 233 (26), 121 (100). Anal. calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{BrO}_2$: C 60.85, H 7.66; found C 61.12, H 7.93.

乙酸(2-溴-1,2-二苯基)己酯(**2h-A**): 油状物. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.29~7.37 (m, 10H), 6.29 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 5.16 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 1.90 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 20.8, 55.2, 77.9, 127.8, 128.3 (d), 128.7 (d), 128.8, 137.2, 137.7, 169.2; IR (film) ν : 3064, 3033, 1745, 1495, 1454, 1371, 1229, 1020, 967, 923, 821, 757, 699, 610, 572 cm^{-1} ; MS (EI, 70 eV) m/z (%): 318 ($[\text{M}^+]$, 1), 197 (6), 178 (27), 107 (100). Anal. calcd for

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BrO}_2$: C 60.21, H 4.74; found C 60.50, H 4.88.

乙酸(2-溴-1-邻氯苯基)己酯(**2i-A**)和乙酸-1-溴-邻氯苯基甲基戊酯(**3i**)的混合物: 油状物. **2i-A**: ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.01~7.58 (m, 4H), 6.44 (d, $J=4.8$ Hz, 1H), 4.36~4.39 (m, 1H), 2.17 (s, 3H), 1.30~1.78 (m, 5H), 0.85 (t, $J=7.2$ Hz, 3H). **3i**: ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.01~7.58 (m, 4H), 6.11~6.15 (m, 1H), 5.46 (d, $J=6.6$ Hz, 1H), 2.10 (s, 3H), 1.30~1.78 (m, 5H), 0.95 (t, $J=7.2$ Hz, 3H). **2i-A** 和 **3i** 混合物: ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.9 (d), 18.5, 20.9, 21.3, 21.9, 22.5, 25.0, 29.8, 32.0, 36.6, 55.8, 74.3, 75.0, 126.8, 126.9, 128.1, 128.2, 128.8, 129.5, 129.7, 129.8, 130.7, 133.3, 134.6, 135.3, 169.4, 170.4; IR (film) ν : 2960, 2934, 2873, 1741, 1469, 1441, 1372, 1236, 1126, 1052, 1032, 967, 754, 699, 604 cm^{-1} ; MS (EI, 70 eV) m/z (%): 252 ($[\text{M}^+ - \text{Br}]$, 8), 209 (51), 175 (100). Anal. calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BrClO}_2$: C 50.40, H 5.44; found C 50.17, H 5.70.

乙酸(2-溴-1-邻溴苯基)己酯(**2j-A**)和乙酸-1-溴-邻溴苯基甲基戊酯(**3j**)的混合物: 油状物. **2j-A**: ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.17~7.57 (m, 4H), 6.40 (d, $J=4.2$ Hz, 1H), 4.37~4.40 (m, 1H), 2.17 (s, 3H), 1.27~1.80 (m, 5H), 0.85 (t, $J=6.9$ Hz, 3H). **3j**: ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.91~7.54 (m, 4H), 6.06~6.10 (m, 1H), 5.46 (d, $J=6.6$ Hz, 1H), 2.10 (s, 3H), 1.27~1.80 (m, 5H), 0.96 (t, $J=7.5$ Hz, 3H). **2j-A** 和 **3j** 混合物: ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.8, 13.9, 18.5, 20.9, 21.3, 21.9, 29.8, 31.7, 36.6, 55.7, 74.2, 76.8, 123.0, 123.8, 127.1, 127.4, 129.1, 129.8, 130.7, 130.9, 133.0, 133.2, 136.4, 137.0, 169.4, 170.4; IR (film) ν : 2959, 2934, 2872, 1740, 1467, 1437, 1372, 1235, 1124, 1023, 965, 753, 673, 604 cm^{-1} ; MS (EI, 70 eV) m/z (%): 376 ($[\text{M}^+]$, 1), 296 ($[\text{M}^+ - \text{Br}]$, 11), 185 (28). Anal. calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_2$: C 44.47, H 4.80; found C 44.21, H 4.62.

乙酸(2-溴-1-对氯苯基)戊酯(**2k-B**): 油状物. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.29~7.36 (m, 4H), 5.89 (d, $J=6.6$ Hz, 1H), 4.18~4.22 (m, 1H), 2.14 (s, 3H), 1.41~1.67 (m, 4H), 0.88 (t, $J=6.9$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.2, 20.6, 20.9, 36.5, 57.3, 76.8, 128.6, 128.8, 129.5, 136.1, 169.6; IR (film) ν : 2964, 2872, 1742, 1583, 1487, 1441, 1370, 1224, 1137, 1088, 1019, 828, 752, 609 cm^{-1} ; MS (EI, 70 eV) m/z (%): 318 ($[\text{M}^+]$, 1), 238 ($[\text{M}^+ - \text{Br}]$, 4), 119 (100). Anal. calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{BrClO}_2$: C 48.85, H 5.05; found C 48.56, H 4.83.

乙酸(2-溴-1-对甲苯基)戊酯(**2l-A** 和 **2l-B** 的混合物): 油状物. **2l-A**: ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.18~7.28

(m, 4H), 5.97 (d, $J=5.4$ Hz, 1H), 4.24~4.29 (m, 1H), 2.37 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 1.41~1.67 (m, 4H), 0.92 (t, $J=7.2$ Hz, 3H). **2I-B**: ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.18~7.28 (m, 4H), 5.90 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 4.24~4.29 (m, 1H), 2.37 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 1.41~1.67 (m, 4H), 0.87 (t, $J=6.9$ Hz, 3H). **2I-A** 和 **2I-B** 的混合物: ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.3 (d), 20.6, 20.8, 21.1 (d), 21.2, 35.3, 36.5, 58.0, 76.8, 127.1, 127.3, 129.0, 129.3, 134.6, 138.5, 169.7; IR (film) ν : 2961, 2873, 1745, 1581, 1513, 1454, 1372, 1231, 1120, 1026, 814, 752 cm^{-1} ; MS (EI, 70 eV) m/z (%): 298 ($[\text{M}^+]$, 1), 218 ($[\text{M}^+-\text{Br}]$, 11) 121 (100). Anal. calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{BrO}_2$: C 56.20, H 6.40; found C 55.97, H 6.32.

乙酸(2-溴-1-苯基)壬酯(**2m-A**): 油状物. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.33~7.37 (m, 5H), 5.99 (d, $J=5.4$ Hz, 1H), 4.25~4.28 (m, 1H), 2.15 (s, 3H), 1.80~1.84 (m, 1H), 1.71~1.74 (m, 1H), 1.59~1.62 (m, 2H), 1.23~1.30 (m, 8H), 0.87 (t, $J=6.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 21.0, 22.6, 27.5, 28.8, 29.0, 31.7, 33.3, 57.5, 77.8, 127.3, 128.2, 128.4, 137.4, 169.6; IR (film) ν : 2927, 2859, 1746, 1457, 1371, 1231, 1030, 912, 743, 701, 656 cm^{-1} ; MS m/z (%): 340 ($[\text{M}^+]$, 1), 261 ($[\text{M}^+-\text{Br}]$, 1) 105 (100). Anal. calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{BrO}_2$: C 59.83, H 7.38; found C 60.21, H 7.53.

乙酸苄酯(**4**): 油状物. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.32~7.37 (m, 5H), 5.11 (s, 2H), 2.10 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 21.0, 66.4, 128.3, 128.6, 130.2, 136.0, 170.9; IR (film) ν : 3034, 2978, 2873, 1740, 1453, 1378, 1231, 1139, 1028, 968, 837, 746, 700, 611 cm^{-1} .

乙酸 2-溴-3,3-二苯基烯丙基酯(**6a**): 油状物. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.22~7.36 (m, 10H), 4.92 (s, 2H), 2.16 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 21.0, 67.1, 119.0, 127.9, 128.1, 128.2, 128.5, 128.9, 129.0, 139.7, 142.0, 147.7, 170.5; IR (film) ν : 3057, 1746, 1598, 1491, 1445, 1375, 1224, 1102, 1029, 966, 913, 763, 701, 605 cm^{-1} ; MS m/z (%): 251 ($[\text{M}^+-\text{Br}]$, 8), 209 (100). Anal. calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{BrO}_2$: C 61.65, H 4.56; found C 61.38, H 4.63.

乙酸 2-溴-3-苯基-3-对甲苯基烯丙酯(**6b**, $Z:E=1:1$ 的混合物): 油状物. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.05~7.33 (m, 9H), 4.88 (4.90) (s, 2H), 2.32 (2.34) (s, 3H), 2.14 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 21.0, 21.2, 21.3, 67.2 (d), 118.5 (d), 127.8, 128.1 (d), 128.5, 128.8, 128.9, 129.0 (t), 129.2, 136.8, 137.8, 138.1, 139.1, 140.0, 142.2, 147.7, 147.8, 170.5 (d); IR (film) ν : 3025, 1745, 1509, 1445, 1375, 1224, 1102, 1028, 965, 821, 772, 728, 701, 607 cm^{-1} ; MS m/z (%): 264 ($[\text{M}^+-\text{Br}]$, 6), 209 (100). Anal. calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{BrO}_2$: C 62.62, H 4.96; found C 62.35, H 4.78.

References

- [1] Cabanal-Duvillard, I.; Berrien, J.; Royer, J.; Husson, H. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5181.
- [2] Rossen, K.; Reamer, R. A.; Volante, R. P.; Reider, P. J. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 6843.
- [3] Mévellec, L.; Evers, M.; Huet, F. *Tetrahedron* **1996**, 52, 15103.
- [4] Sawyer, D. T.; Hage, J. P.; Sobkowiak, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 106.
- [5] Ma, S.-M.; Hao, X.-S.; Huang, X. *Chem. Commun.* **2003**, 1082.
- [6] Ma, S.-M.; Hao, X.-S.; Huang, X. *Org. Lett.* **2003**, 5, 1217.
- [7] Ma, S.-M.; Ren, H.-J.; Wei, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4817.
- [8] Ma, S.-M.; Wei, Q.; Wang, H. *Org. Lett.* **2000**, 2, 3893.
- [9] Yu, L.; Guo, R. *Org. Prep. Proc. Int.* **2011**, 43, 209.
- [10] Yang, Y.-W.; Huang, X. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4702.
- [11] Yang, Y.-W.; Su, C.-L.; Huang, X.; Liu, Q.-Y. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 5754.
- [12] Yu, L.; Meng, B.; Huang, X. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 6895.
- [13] Ahmad, S. M.; Braddock, D. C.; Cansell, G.; Hermitage, S. A. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 915.
- [14] Chen, F.; Jiang, X.-J.; Er, J. C.; Yeung, Y.-Y. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 3433.
- [15] Agrawal, M. K.; Adimurthy, S.; Ganguly B.; Ghosh, P. K. *Tetrahedron* **2009**, 65, 2791.
- [16] Mei, T.-S.; Giri, R.; Maugel, N.; Yu, J.-Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 5215.
- [17] Fan, R.-H.; Wen, F.-Q.; Qin, L.-H.; Pu, D.-M.; Wang, B. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 7444.
- [18] Fan, R.-H.; Sun, Y.; Ye, Y. *Org. Lett.* **2009**, 11, 5174.
- [19] Ye, Y.; Zheng, C.; Fan, R.-H. *Org. Lett.* **2009**, 11, 3156.
- [20] Fan, R.-H.; Ye, Y.; Li, W.-X.; Wang, L.-F. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 2488.
- [21] Yu, L.; Ren, L.-F.; Yi, R.; Wu, Y.-L.; Chen, T.; Guo, R. *Synlett* **2011**, 579.
- [22] Jiang, M.; Shi, M. *Organometallics* **2009**, 28, 5600.

(Zhao, C.)