2-乙酰氧甲基吡咯衍生物和醇钠的醚化反应研究

严兆华* 余章昕 刘永杰 胡伟

(南昌大学理学院化学系 南昌 330031)

摘要 研究了 2-乙酰氧甲基吡咯衍生物和醇钠在回流条件下的醚化反应, 结果以优秀的收率生成了相应的 2-烷氧甲基吡咯衍生物. 提出了一个基于氮杂富勒烯过渡态的反应机理用于解释实验结果, 提供了一种在碱性介质中制备 2-烷氧甲基吡咯衍生物的新方法.

关键词 2-乙酰氧甲基吡咯衍生物; 2-烷氧甲基吡咯衍生物; 醚化反应; 氮杂富勒烯; 醇钠

Etherification of 2-Acetoxymethylpyrrole Derivative with Sodium Alkoxide

Yan, Zhaohua* Yu, Zhangxin Liu, Yongjie Hu, Wei

(Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031)

Abstract Etherification of 2-acetoxymethylpyrrole derivative with sodium alkoxide at reflux was investigated in details resulting in the smooth formation of the corresponding 2-alkoxymethylpyrrole derivative in excellent yield. A plausible mechanism involving the formation of a highly reactive intermediate azafulvene species was proposed to explain the observed transformation. An alternate method for the preparation of 2-alkoxymethylpyrrole derivative starting from 2-acetoxymethylpyrrole derivative in alkaline media was provided.

Keywords 2-acetoxymethylpyrrole derivative; 2-alkoxymethylpyrrole derivative; etherification; azafulvene; sodium alkoxide

2-烷氧甲基吡咯衍生物因其比 2-羟甲基吡咯衍生物和 2-乙酰氧甲基吡咯衍生物具有更高的稳定性和更好的反应选择性而可被用于制备低聚吡咯衍生物、卟啉衍生物、杯吡咯和其它一些具有生理活性的含吡咯杂环化合物中^[1,2]. 近年来, 随着对吡咯衍生物的进一步研究, 人们又发现了吡咯衍生物在新型材料化学领域的一些新的用途^[3~5]. 吡咯衍生物的新方法学研究自然就引起了人们浓厚的兴趣. 文献上至今未见系统地考察 2-烷氧甲基吡咯衍生物的制备方法, 仅仅是零星地在几篇文献中报道过了 *N*-取代的 2-羟甲基吡咯衍生物和卤代物在氢化钠作用下的醚化反应^[6]、2-乙酰氧甲基吡咯衍生物在稀盐酸催化下于回流中与醇的反应^[7]和 2-乙酰氧甲基吡咯衍生物在回流状态下与醇的反应^[8]等可用来制备 2-烷氧甲基吡咯衍生物. 有些 2-羟甲基吡咯衍生物或 2-乙酰氧甲基吡咯衍生物在酸性和高温条件下很容易聚合

或者不稳定易于分解, 因此现有的制备 2-烷氧甲基吡咯衍生物的方法存在着产物复杂和产率低等缺点. 我们最近正在研究 2-烷氧甲基吡咯衍生物和吡咯-2-甲醛缩醛衍生物在一些路易斯酸催化下的新型模式聚合反应以获得新型结构的杂环化合物用于生理活性的测试, 因此需要制备一系列的 2-烷氧甲基吡咯衍生物和吡咯-2-甲醛缩醛衍生物底物用于考察反应. 在研究中我们已经发现了基于高度活泼的“氮杂富勒烯(Azafulvene)”中间体形成机理的吡咯-2-甲醛缩醛衍生物和醇钠在醇中的缩醛交换反应可以很方便和高效地合成一系列所需要的吡咯-2-甲醛缩醛衍生物^[9]. 在此基础上, 本文继续报道一种方便而高效的制备 2-烷氧甲基吡咯衍生物的新方法, 即 2-乙酰氧甲基吡咯衍生物和醇钠于回流状态下在醇或四氢呋喃中能发生醚化反应, 结果以优秀的收率生成了相应的 2-烷氧甲基吡咯衍生物, 见 Eq. 1.

* E-mail: yanzh@ncu.edu.cn

Received May 5, 2012; revised June 7, 2012; published online June 21, 2012.

Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangxi Province (No. 2009GZH0078).

江西省自然科学基金(No. 2009GZH0078)资助项目.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Bruker 公司 AVANCE 400 MHz 型核磁共振仪(TMS 作内标, CDCl_3 作溶剂); Nicolet 5700 FT-IR 红外光谱仪; Bruker Daltonics Esquire 3000 高分辨质谱仪; Waters ZQ 4000/2695 质谱仪. 柱层析用吸附剂为青岛海洋化工厂生产的硅胶 H (10~40 μ , 200~300 目), 洗脱剂为不同体积比例的石油醚(沸程为 60~90 $^{\circ}\text{C}$)和乙酸乙酯的混合溶剂. 所使用的各种醇钠均为现制现用, 所使用的甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇和苄醇均经镁处理过并常压蒸馏而得. 无水四氢呋喃(THF)是将商品化学纯 THF 用钠条和二苯甲酮回流至蓝色再蒸馏而得. 底物 **1a~1c** 是按照文献[10~12]的方法制备的.

1.2 2-乙酰氧甲基吡咯衍生物和醇钠在醇中的醚化反应

在 25 $^{\circ}\text{C}$ 和氮气保护下, 将 2.0 mmol 金属钠加入到 20 mL 无水醇中并搅拌直到金属钠完全溶解. 接着往反应液中加入 1.0 mmol 底物 **1**, 并升温到回流状态下继续反应若干小时. 通过 TLC 来跟踪反应进程. 原料转化完全后, 将反应液冷却到室温, 加入 0.1 mL 乙酸, 旋蒸浓缩除去挥发性溶剂. 所得残留液用 20 mL 乙酸乙酯稀释, 并用水和饱和食盐水各洗涤一次. 所得油层用无水硫酸钠干燥, 过滤并浓缩后得到的粗品最后经硅胶柱层析纯化[洗脱剂为 $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{石油醚})=1:5$ 的混合溶剂], 得油状物 **2**.

1.3 2-乙酰氧甲基吡咯衍生物和烷氧基钠在四氢呋喃中的醚化反应

在 25 $^{\circ}\text{C}$ 和氮气保护下, 将 2.0 mmol 氢化钠(含量为 60%, 吸附于矿物油中)加入到溶有 2-乙酰氧甲基吡咯衍生物底物 **1b** (1.0 mmol)和苄醇(1.0 mmol)的 20 mL 无水四氢呋喃溶液中. 接着升温到回流状态下继续反应若干小时. 通过 TLC 来跟踪反应进程. 原料转化完全后, 将反应液冷却到室温, 加入 0.1 mL 乙酸, 旋蒸浓缩除去挥发性溶剂. 所得残留液用 20 mL 乙酸乙酯稀释, 并用水和饱和食盐水各洗涤一次. 所得油层用无水硫酸钠干

燥, 过滤并浓缩后得到的粗品最后经硅胶柱层析纯化[洗脱剂为 $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{石油醚})=1:5$ 的混合溶剂], 得油状物 **2f**.

1.4 化合物的表征

2-乙氧甲基-4-硝基吡咯(**2a**): ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 9.92 (br s, 1H, NH), 7.61 (dd, $J=1.6, 1.6$ Hz, 1H, Pyrrole), 6.64 (s, 1H, Pyrrole), 4.44 (s, 2H, CH_2OEt), 3.52 (q, $J=7.2$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1.20 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 136.91, 129.74, 120.47, 104.13, 65.75, 64.54, 15.03; IR (KBr) ν : 3205.43, 3147.55, 2979.48, 2873.63, 1636.64, 1584.64, 1490.30, 1375.75, 1273.06, 1110.77 cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 170 (M^+). Anal. calcd for $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$: C 49.41, H 5.92, N 16.46; found C 49.52, H 5.98, N 16.22.

2-异丙氧甲基-4-硝基吡咯(**2b**): ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 9.27 (br s, 1H, NH), 7.61 (dd, $J=1.6, 1.6$ Hz, 1H, Pyrrole), 6.62 (s, 1H, Pyrrole), 4.46 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{OPr-}i$), 3.70~3.67 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{OCHMe}_2$), 1.19 [d, $J=6.4$ Hz, 6H, $\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$]; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 137.35, 130.28, 119.48, 103.00, 71.50, 62.23, 22.00; IR (KBr) ν : 3430.00, 3186.85, 3145.24, 3002.64, 1637.11, 1495.37, 1400.22, 1275.11, 1110.13 cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 184 (M^+). Anal. calcd for $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$: C 52.16, H 6.56, N 15.20; found C 52.42, H 6.60, N 15.30.

2-正丁氧甲基-4-硝基吡咯(**2c**): ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 9.19 (br s, 1H, NH), 7.62 (d, $J=1.6$ Hz, 1H, Pyrrole), 6.64 (s, 1H, Pyrrole), 4.44 (s, 2H, CH_2OBu), 3.46 (t, $J=6.8$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Pr-}n$), 1.60~1.56 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Et}$), 1.37~1.35 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.90 (t, $J=7.4$ Hz, 3H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 137.39, 129.90, 119.62, 103.53, 70.35, 64.82, 31.59, 19.26, 13.83; IR (KBr) ν : 3213.81, 3149.61, 3009.49, 2959.42, 2933.77, 2869.52, 1584.15, 1492.36, 1380.16, 1274.58, 1109.90 cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 198 (M^+); HRMS calcd for $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ 198.2035, found 198.2038.

3-甲基-5-乙氧甲基吡咯-2-羧酸乙酯(**2d**): ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 9.25 (br s, 1H, NH), 5.90 (d, $J=2.6$ Hz, 1H, Pyrrole), 4.34 (s, 2H, CH_2OEt), 4.23 (q, $J=7.2$ Hz, 2H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 3.42 (q, $J=6.9$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 2.24 (s, 3H, Pyrrole- CH_3), 1.27 (t, $J=7.1$ Hz, 3H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 1.12 (t, $J=7.0$ Hz, 3H, $\text{RCH}_2\text{OCH}_2\text{-CH}_3$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 161.64, 132.71, 128.11, 119.06, 111.48, 65.60, 64.93, 59.75, 14.99, 14.40, 12.67; IR (KBr) ν : 3434.60, 3143.03, 1613.24, 1400.09

cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 211 (M^+); HRMS calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ 211.3017, found 211.3015.

3-甲基-5-甲氧甲基吡咯-2-羧酸甲酯(**2e**): ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 9.58 (br s, 1H, NH), 5.97 (d, $J=2.5$ Hz, 1H, Pyrrole), 4.37 (s, 2H, CH_2OMe), 3.82 (s, 3H, COOCH_3), 3.32 (s, 3H, CH_2OCH_3), 2.30 (s, 3H, Pyrrole- CH_3); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 161.97, 132.47, 128.42, 119.05, 67.00, 58.00, 51.05, 12.69; IR (KBr) ν : 3428.59, 3130.97, 1639.53, 1399.32 cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 184 ($M+1$) $^+$. Anal. calcd for $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_3 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$: C 57.31, H 7.26, N 7.42; found C 57.55, H 7.34, N 7.69.

3-甲基-5-苄氧甲基吡咯-2-羧酸乙酯(**2f**): ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.96 (br s, 1H, NH), 7.38~7.31 (m, 5H, ArH), 5.99 (s, 1H, Pyrrole), 4.52 (s, 2H, CH_2OBn), 4.47 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Ph}$), 4.31 (q, $J=7.0$ Hz, 2H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 2.33 (s, 3H, Pyrrole- CH_3), 1.35 (t, $J=7.0$ Hz, 3H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 160.50, 136.65, 131.21, 127.49, 127.26, 126.92, 126.88, 118.33, 110.77, 71.14, 63.50, 58.87, 13.52, 11.70; IR (KBr) ν : 3442.47, 3132.47, 1664.04, 1399.57 cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 274 [$M+1$] $^+$, 296 [$M+\text{Na}$] $^+$; HRMS calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ 273.4063, found 273.4062.

4-苯基-5-甲氧甲基吡咯-2-羧酸甲酯(**2g**): ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 9.37 (br s, 1H, NH), 7.41~7.35 (m, 4H, ArH), 7.28~7.25 (m, 1H, ArH), 7.04 (d, $J=2.8$ Hz, 1H, Pyrrole), 4.58 (s, 2H, CH_2OMe), 3.88 (s, 3H, COOCH_3), 3.32 (s, 3H, CH_2OCH_3); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 161.40, 134.92, 130.31, 128.61, 127.78, 126.36, 124.65, 121.71, 114.92, 66.31, 58.49, 51.51; IR (KBr) ν : 3442.24, 3133.31, 1684.45, 1640.41, 1399.68 cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 245 (M^+). Anal. calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_3$: C 68.55, H 6.16, N 5.71; found C 68.76, H 6.18, N 6.08.

2 结果与讨论

2.1 反应条件的优化

需要说明的是, 2-乙酰氧甲基吡咯和吡咯环上没有吸电子基团取代的 2-乙酰氧甲基吡咯衍生物都是不稳定的物质, 因此, 为方便起见, 我们使用了三个稳定的吡咯环上含有吸电子基团的 2-乙酰氧甲基吡咯衍生物 **1a**, **1b** 和 **1c** 作为底物来考察它们和醇钠的醚化反应。

我们首先以底物 **1a** 与乙醇钠在乙醇中的反应为例, 对反应条件进行了优化, 见 Eq. 2. 这里考察的反应条件包括反应温度和乙醇钠的摩尔数. 乙醇钠是现制现用的, 是通过钠块在无水乙醇中于室温下搅拌反应直到钠块消失而制得. 固定乙醇钠的加入量为 2.0 equiv. 考察

了温度对该反应的影响. 实验结果见表 1.

表 1 温度对 **1a** 和乙醇钠的醚化反应的影响

Table 1 Effects of temperature on etherification of **1a** with NaOEt

Entry	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Time/h	Isolated yield/%
1	25	2	0
2	45	2	20
3	65	2	60
4	80	2	92

由表 1 可见, 温度对该醚化反应影响很大. 在室温下, 原料几乎无变化, 没有任何醚化产物 **2a** 生成. 而在较高温度时, 醚化产物 **2a** 的量在慢慢增加. 当在回流温度下反应 2 h 后, 原料几乎完全转化成了所需要的产物 **2a**. 值得一提的是, 在室温或加热回流状态下, 在反应体系中我们始终没有发现原料 **1a** 的水解产物 2-羟甲基-3-硝基吡咯的生成, 此外, 对照实验还发现, 纯净的 2-羟甲基-3-硝基吡咯和乙醇钠在乙醇中加热回流时, 没有任何反应发生. 另外我们还发现, 反应时间对醚化反应也有一定的影响, 在回流条件下反应时间为 1 h 时, 原料转化不完全, 延长到 2 h 时, 原料才转化完全, 继续延长反应时间到 5 h 时, 反应情况没有变化. 因此对 **1a** 和乙醇钠的反应, 反应时间以 2 h 为好. 接下来, 固定反应温度在 80 $^{\circ}\text{C}$ 和反应时间为 2 h, 我们考察了乙醇钠的加入量对该醚化反应的影响. 实验结果见表 2. 从表 2 可见, 当 NaOEt 的使用量为 0.05 equiv. 时, 几乎不发生醚化反应. 当加入量为 0.5 equiv. 时, 也只生成了少量的醚化产物. 当加入量为 1.0 equiv. 时, 原料即大部分转化成了醚化产物. 从表 2 的实验结果可见, 当加入量为 2.0 equiv. 时, 醚化产物得率最高.

表 2 乙醇钠的加入量对 **1a** 的醚化反应的影响

Table 2 Effects of molar equivalent of NaOEt on etherification of **1a**

Entry	NaOEt/equiv.	Isolated yield/%
1	0.05	0
2	0.5	15
3	1.0	88
4	2.0	92
5	3.0	90
6	4.0	87

2.2 不同底物的醚化反应

为了继续探讨 2-乙酰氧甲基吡咯衍生物和醇钠的醚化反应的适用范围和反应情况, 我们以 **1a**, **1b** 和 **1c**

为原料底物,考察了它们与其它一些醇钠,如甲醇钠、异丙醇钠、正丁醇钠、叔丁醇钠和苯甲醇钠的醚化反应,实验结果见表3.

表3 1a, 1b 和 1c 与醇钠的醚化反应^a

Table 3 Etherification of 1a, 1b and 1c with sodium alkoxide

Entry	Substrate	Sodium alkoxide	Product (isolated yield)
1		NaOEt	2a (92%)
2	1a	NaOPr- <i>i</i>	2b (90%)
3	1a	NaOBu- <i>n</i>	2c (91%)
4	1a	NaOBu- <i>t</i>	—
5		NaOEt	2d (93%)
6	1b	NaOMe	2e (92%)
7 ^b	1b	NaOBn	2f (85%)
8		NaOMe	2g (91%)

^a All the reactions were run at reflux; 1: NaOR = 1 : 2 (molar ratio); the reaction time is 2 h; ^b The reaction of 1b with NaOBn was run at reflux in THF, and NaOBn was obtained through reaction of NaH with BnOH; and reaction time is 8 h.

从表3可见,叔丁醇钠(表3, Entry 4)和 1a 的反应没有生成相应的醚化产物,而只是生成了未经鉴定的其它复杂的产物,这可能是由于叔丁醇钠具有较大的位阻的

原因. 其它所考察过的甲醇钠、乙醇钠、异丙醇钠、正丁醇钠和苄醇钠都能很顺利地 2-乙酰氧甲基吡咯衍生物发生醚化反应并以极好的得率生成了相应的醚化产物.

由于苄醇和金属钠反应很慢,因此表3中 Entry 7 的反应是在无水 THF 中进行的,苄醇钠是经由氢化钠和苄醇反应而得. 从表3中 Entry 7 的实验结果可见,延长反应时间到 8 h 后,该醚化反应也能很顺利地进行,产物得率是 85%. 由于其它的醇钠可以很方便地通过金属钠和相应的小分子醇反应而得,因此表3中除 Entry 7 以外其它的反应都是在相应的醇中于回流状态下进行的. 表3中 Entry 6 的实验除了发生醚化反应外,还发生了酯交换反应. 表3的结果还表明,吡咯环上其它取代基对醚化反应几乎没有影响.

3 反应机理探讨

在前文^[9]中,我们提出了“氮杂富勒烯(Azafulvene)”中间体的机理可以很好地解释吡咯-2-甲醛缩醛衍生物和醇钠在醇中的缩醛交换反应. 参考这一实验结果,在本文中,我们认为 2-乙酰氧甲基吡咯衍生物和醇钠的醚化反应也是通过氮杂富勒烯中间体进行的. 见图1(以 1a 为例).

图1 醚化反应的可能机理

Figure 1 Proposed mechanism of etherification

由于醇钠是一种强碱,因此 1a 在醇钠作用下首先生成氮负离子并通过共振作用转化为不稳定和高度活泼的氮杂富勒烯中间体 3, 3 接着受到烷氧负离子或醇的进攻而生成中间体 4 或 5 并进一步转化到产物 2. 按照这一机理解释,若吡咯环的氮原子上有烷基取代时,在强碱介质中应该不会生成活泼的中间体 3, 因此醚化反应就不会发生. 为了验证这一假设,我们制备了 N¹-甲基-3-硝基-2-乙酰氧甲基吡咯并考察了该化合物在甲醇中于回流状态下和甲醇钠的反应,实验结果证实了我们的设想,反应确实是没有生成相应的醚化产物,而可能是首先生成了水解产物,在高温下,该水解产物不稳定

进而转化成了复杂的其它产物。同样, 由于苯环中不存在和 **3** 相似的中间体, 因此乙酸苄酯在甲醇中于回流状态下和甲醇钠的反应也不会形成醚化产物甲氧甲基苯, 而只有水解产物苯甲醇生成, 这一点也被我们的实验所证实。

总之, 针对 N^1 未取代的 2-乙酰氧甲基吡咯衍生物在强碱作用下易于生成高度活泼的氮杂富勒烯中间体 **3** 的特性, 我们考察了该类化合物和醇钠的醚化反应, 结果以几乎定量的得率生成了相应的 2-烷氧甲基吡咯衍生物。吡咯环上其它取代基对醚化反应没有影响。该类醚化反应尤其适合于制备对酸敏感的 2-烷氧甲基吡咯衍生物。由于 2-乙酰氧甲基吡咯衍生物比 2-羟甲基吡咯衍生物更稳定, 因此本工作为从 2-乙酰氧甲基吡咯衍生物出发制备 2-烷氧甲基吡咯衍生物提供了一种很有效的方法。

References

- [1] Kinoshita, H.; Tanaka, S.; Nishimori, N.; Dejima, H.; Inomata, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 2660.
- [2] Kinoshita, H.; Tanaka, S.; Inomata, K. *Chem. Lett.* **1989**, 1107.
- [3] Kijewska, K.; Kisiel, A.; Michalska, A. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 310.
- [4] Modak, A.; Nandi, M.; Mondal, J.; Bhaumik, A. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 248.
- [5] Coelho, P. J.; Castro, M. C. R.; Fonseca, A. M. C.; Raposo, M. M. *Dyes Pigm.* **2012**, 92, 745.
- [6] Padwa, A.; Fryxell, G. E.; Gasdaska, J. R.; Venkatramanan, M. K.; Wong, G. S. K. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 644.
- [7] Silva, M. R.; Sobral A. J.; Silva, J. A. *J. Chem. Crystallogr.* **2007**, 37, 695.
- [8] Dinsmore, A.; Mandy, K.; Michael, J. P. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4(6), 1032.
- [9] Yan, Z.; Kang, R.; Liu, Y.; Lin, S. *Chin. Chem. Lett.* **2012**, 23, 33.
- [10] Montforts, F. P.; Schwartz, U. M. *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 2301.
- [11] Smith, J. A.; Ng, S.; White, J. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 2477.
- [12] Silverstein, R. M.; Ryskiewicz, E. E. *J. Org. Chem.* **1955**, 20, 668.

(Li, L.; Fan, Y.)