单质硒促进的格氏试剂自偶联反应

唐金鹏 唐渝* 杨骏 张渊明*

(暨南大学生科院化学系有机化学专业 广州 510632)

摘要 通过探讨镁屑和单质硒的量、催化剂及配体等对反应的影响,获得制备对称偶联产物的较佳实验条件,成功得到较高分离产率(65%~92%)的 15 个对称芳烃或烷烃偶联目标产物,在实验结果基础上,提出了硒可在反应中循环的合理机理。

关键词 格氏试剂; 单质硒; 自偶联

Selenium-Promoted Homocoupling of Grignard Reagents

Tang, Jinpeng Tang, Yu* Yang, Jun Zhang, Yuanming*

(Department of Chemistry, College of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632)

Abstract The optimized reacting conditions were obtained by exploring the amount of magnesium and selenium, and the influence of catalysts and ligands. 15 homo-coupling aromatic or aliphatic products were obtained in high isolated yields of 65%~92%. A reasonable mechanism of selenium cycling in reaction was proposed based on experimental results.

Keywords Grignard reagent; elemental selenium; homo-coupling

碳碳偶联化合物是一些手性配体、药物中间体、离子液体、具有生理活性的天然产物、有机光电材料和功能化的聚合材料等物质的重要结构单元^[1]。1972 年, Kumada 等^[2]和 Corriu 等^[3]首次独立报道了 $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ 催化下的格氏试剂和溴、碘取代烃进行对称偶联反应,由此展开了对偶联反应的研究,如 Kambe 等^[4]利用 NiCl_2 作催化剂进行了卤代烷与格氏试剂的偶联反应,使用 1,3-丁二烯代替磷化氢作配体时,能够保持催化剂活性并且减少副产物的生成; Py_4NiCl_2 被用来催化一锅法 Kumada 偶联反应获得了中等收率的烷基吡啶化合物^[5]; 金属 Pd 可在温和的条件下催化芳香化合物的自身偶联^[6]等。近年来金催化剂作为一种温和的 π 路易斯酸展现了其在 C—C 偶联中的独特的催化性能^[7], 比如一种全新可循环的官能化的周期性介孔有机硅负载纳米金($\text{Au}@\text{PMO}$)催化芳基碘的对称偶联反应^[8], 具有独特活性的 Au/Pd 纳米合金在低温和水介质中催化低活性的氯苯的对称偶联反应^[9]等。氧化剂也被用来促进偶联反应的进行, Gerard 等^[10]报道了含有吸电子基团的碘代芳香烃和溴的格氏试剂进行交换,然后在 1,2-二碘乙烷的氧化作用下, 10 min 反应即可制得对称的碳碳偶联产

物; 此外还有在钯作催化剂的条件下,用 α -卤代酮作为氧化剂^[11~14]; 三氯化铁作催化剂,用纯氧^[15]和干燥的空气^[16]作为氧化剂; 1,2-二氯乙烷作氧化剂在 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应^[17]; 无催化剂条件下, 3,3',5,5'-四叔丁基-4,4'-联苯醌作为氧化剂^[18]等。虽然这些研究取得了较好的效果,但需要加入反应量的氧化剂、过量的碱,因此,寻找到方便、快捷而又有效的合成方法仍然具有有重要意义的。

我们在研究硒醚的合成中用溴苯与镁制备出格氏试剂,与硒反应生成硒格氏试剂后,再加入催化剂及溴苯得到二苯基硒醚,如 Scheme 1 所示。在探讨不同催化剂和配体的影响时,观察到使用 NiCl_2 及 PPh_3 时有较多联苯生成,这促使我们进行进一步的研究,并获得了较好的结果,即在不使用氧化剂的条件下,加入制备格氏试剂用溴代物量 30 mol% 的单质硒通过形成硒格氏试剂促进偶联,在 $\text{CoCl}_2(\text{bipy})$ 催化下,获得了从中等到较高的分离产率(65%~92%)的碳碳对称偶联产物(Scheme 2),该方法也适用于芳烃、杂环芳烃及烷烃等一些溴代底物,有较广泛的官能团适应性,是一种新的、高效、方便的合成方法。

* E-mail: tytang@jnu.edu.cn, tzhangym@jnu.edu.cn

Received December 20, 2012; revised January 19, 2013; published online January 23, 2013.

Project supported by the National University Student Innovative Program (No. 101055920).

国家大学生创新(No. 101055920)资助项目。

Scheme 1

Scheme 2

1 结果与讨论

1.1 最优条件探索

我们以对溴苯甲醚为底物考察了催化剂的种类、硒及镁的用量对反应的影响, 结果见表 1. 在 3 倍量镁的条件下, 不加入催化剂和硒, 只有很少的偶联产物生成 (Entry 1). 当只加入催化剂 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 时, 产物的收率只有 16% (Entry 2), 在此基础上, 随着硒用量从 5 mol% 逐渐增加到 30 mol%, 收率从 36% 增加到了 79% (Entries 3~5). 镁的用量对反应也有较大的影响, 当镁的用量比两次加入的对溴苯甲醚少时, 收率相对较低 (Entries 6, 7), 达到底物用量或略过量后收率提高到 80% 左右 (Entries 8, 9), 最终确定用 2.5 倍量的 Mg. 接下来我们考察了其他催化剂的效果, 使用 CuI 作催化剂时,

表 1 反应优化条件探索^a

Table 1 Optimization of the reaction condition

Entry	Mg/equiv.	Catalyst ^b	Se/mol%	Yield ^c /%
1	3.0	No	No	<5
2	3.0	$\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	No	16
3	3.0	$\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	5	36
4	3.0	$\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	15	55
5	3.0	$\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	30	79
6	1.0	$\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	30	55
7	1.5	$\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	30	62
8	2.0	$\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	30	78
9	2.5	$\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	30	83
10	2.5	CuI	30	80 ^d
11	2.5	$\text{FeCl}_3(\text{PPh}_3)_2$	30	77
12	2.5	$\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	30	80
13	2.5	$\text{NiCl}_2(\text{bipy})$	30	85
14	2.5	$\text{CoCl}_2(\text{bipy})$	30	92

^a 5 mmol 的 $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{Br}$, 2.5 倍物质的量的镁屑于 15 mL 无水 THF 中原位制备格氏试剂, 加入 30 mol% 的硒粉, 15 mol% 催化剂, 然后加入 5 mmol 的 $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{Br}$, 在 45 °C 的条件下反应 1 h, 反应步骤见实验部分. ^b 将金属氯化物和配体按配位原子 1:2 的比例加入无水乙醇中, 在 78 °C 回流 6 h 后过滤, 用水和乙醇分别洗涤得到固体物^[19]. ^c 分离收率. ^d GC 收率.

由于有与偶联产物极性相差很小的对称硒醚生成, 较难分离, 因此获的 GC 收率为 80% (Entry 10). 在 $\text{FeCl}_3(\text{PPh}_3)_2$, $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 和 $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 等催化剂中, 以 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 和 $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 催化反应的效果较好, 收率分别可以达到 83% (Entry 9) 和 80% (Entry 12). 催化剂使用联吡啶作配体时的效果比 PPh_3 好, $\text{NiCl}_2(\text{bipy})$ 和 $\text{CoCl}_2(\text{bipy})$ 作催化剂时, 反应收率分别是 85% 和 92% (Entries 13, 14). 由此确定偶联反应中用的催化剂种类、硒及镁的用量较佳条件为制备格氏试剂用溴代物 2.5 倍物质的量的镁、30 mol% 的硒以及 15 mol% 的 $\text{CoCl}_2(\text{bipy})$ 作催化剂.

1.2 不同溴代底物的偶联反应

表 2 是用不同取代基的溴代物在上述较优反应条件下进行对称偶联反应的收率, 对位带给电子甲氧基和甲基的底物分别获得 92% 和 90% 的高收率 (Entries 1, 3), 由于位阻的影响邻位带甲氧基和甲基的底物获得的收率略低, 分别为 86% 和 88% (Entries 4, 7). 位阻更大的 2,4-二甲基溴苯和 2,6-二甲基溴苯获得的收率进一步降低, 分别为 79% 和 76% (Entries 8, 10). 无取代基的溴苯同样获得了 89% 的高收率 (Entry 2), 溴代萘和 2-溴噻吩的收率也达到了 88% 和 86% (Entries 6, 9), 带吸电子基的 3-氟溴苯则比不带取代基的溴苯略差, 收率为 79% (Entry 13). 活泼的苄基溴给出了 91% 的高收率 (Entry 5), 仲溴代烷环己基溴也获得了 89% 的收率 (Entry 15), 但 2-溴丁烷只获得 70% 的收率 (Entry 11), 而伯溴代烷的收率也不高 (Entries 12, 14), 叔丁基溴由于不能制得格氏试剂而没有反应.

1.3 机理探讨

在实验过程中, 当溴代物和镁用少量单质碘引发制备格氏试剂完成以后, 将单质硒加入反应液中, 观察到黑色硒的颜色很快消失, 证明生成了硒的格氏试剂, 因此我们提出了如 Scheme 3 所示的反应机理. 单质硒与格氏试剂生成 RSeMgBr , 在催化剂和配体作用下得到 RSeCoL , 其与格氏试剂反应生成偶联产物, 同时硒也可以转移到格氏试剂中得到新的硒格氏试剂而进行循环, 为证明这一点, 我们进行了 Scheme 4 所示的实验, 在苯基硒格氏试剂制备结束后, 加入催化剂 CuI 、对甲氧基溴苯反应同时得到了三种硒醚, 由于它们的极性相近, 因此通过 GC-MS 验证其结构和收率, 结果分别是对称硒醚 PhSePh (26%), $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{SeC}_6\text{H}_4\text{OMe-}p$ (32%) 和不对称硒醚 $\text{PhSeC}_6\text{H}_4\text{OMe-}p$ (35%), 其中对甲氧基二苯基硒醚的生成则是通过苯基硒格氏试剂中的硒转移到对甲氧基苯基格氏试剂而得到.

表 2 单质硒促进格氏试剂的自偶联反应^a

Table 2 Selenium-promoted homocoupling of grignard reagents

Entry	RX	Product	Yield ^b /%
1			92
2			89
3			90
4			86
5			91
6			87
7			88
8			79
9			86
10			76
11			70
12			75
13			79
14			65
15			89

^a 5 mmol 的 RBr, 2.5 倍物质的量的镁屑于 15 mL 无水 THF 中原位制备格氏试剂, 加入 30 mol% 的硒粉, 15 mol% 催化剂, 然后再加入 5 mmol 的 RBr, 在 45 °C 的条件下反应 1 h, 反应步骤见实验部分。^b 分离收率。

Scheme 3

Scheme 4

2 结论

通过对反应条件的探索, 我们获得的较佳条件为用溴代物与 2.5 倍物质的量的镁反应制备出格氏试剂, 然后加入 30 mol% 的硒、15 mol% 的 $\text{CoCl}_2(\text{bipy})$ 作催化剂及等量的溴代物在 THF 中 45 °C 反应 1 h, 在此条件下, 用不同的溴代物作原料, 一锅煮合成了较高分离产率的碳碳偶联产物(65%~92%)。该方法操作简单、反应条件温和, 对大多数烷基和芳基卤代物都有良好的收率, 具有一定的官能团适用性, 与目前的合成方法相比有一定的进步。基于实验结果, 还提出了合理的反应机理。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振谱用 BRUKER AC-P400 型仪测定, 以 CDCl_3 作溶剂; 质谱用 VG Auto Spec-300 仪测定; 熔点用 X6 显微熔点仪测定; 实验所用试剂均为市售化学纯或分析纯试剂。

四氢呋喃的干燥方法: 将四氢呋喃中加入新切的钠块搅拌回流约 5~6 h, 用二甲苯酮作指示剂, 变蓝即可在 78 °C 蒸出, 取中间馏分(前 10 mL 及最后 10 mL 作为废液舍弃), 加入无水硫酸镁并封口放入干燥箱保存备用。

3.2 实验方法

3.2.1 对称偶联

在实验过程中, 取 5 mmol 溴代物、其 2.5 倍物质的量的打磨后的镁屑在氮气氛围下、加入到 15 mL THF 中, 并加入少量单质碘引发反应, 45 °C 下反应 40 min 后

原位制备格氏试剂, 加入 30 mol% 预先烘干的硒粉, 黑色的硒粉很快消失, 然后立即加入 15 mol% 催化剂, 以及 5 mmol 溴代物, 45 °C 下反应 1 h, 反应完成后冷却到室温、过滤, 取滤液, 滤渣用乙酸乙酯洗涤三次, 与滤液合并, 加无水硫酸镁干燥, 滤液旋转蒸发所得浓缩液, 乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:10$)作为展开剂, 进行薄层析获得分离收率。

所合成的化合物均为已知化合物, 经质谱和 ^1H NMR 结构鉴定并与文献对比。

4,4'-二甲氧基联苯^[21]: 产率 92%, 白色固体; m.p. 178~180 °C (lit.^[21] 177~179 °C); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.47 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 6.96 (d, $J=8.7$ Hz, 4H), 3.84 (s, 6H); MS (EI) m/z : 214 (M^+), 199, 171, 143, 128, 115, 102, 89, 77, 63, 51, 39.

联苯^[21]: 产率 89%, 白色固体; m.p. 69~70 °C (lit.^[21] 68~71 °C); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.58~7.81 (m, 4H), 7.32~7.46 (m, 6H); MS (EI) m/z : 154 (M^+), 128, 115, 102, 89, 76, 63, 51, 39, 27.

4,4'-二甲基联苯^[21]: 产率 90%, 白色固体; m.p. 118~120 °C (lit.^[21] 119~120 °C); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.50 (d, $J=6.3$ Hz, 4H), 7.26 (d, $J=6.3$ Hz, 4H), 2.42 (s, 6H); MS (EI) m/z : 182 (M^+), 167, 152, 141, 128, 115, 102, 90, 76, 63, 51, 39, 27, 15.

2,2'-二甲氧基联苯^[15]: 产率 86%, 白色固体; m.p. 154~156 °C (lit.^[15] 155~156 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.34 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.26 (d, $J=6.6$ Hz, 2H), 6.98~7.04 (m, 4H), 3.77 (s, 6H); MS (EI) m/z : 214 (M^+), 184, 155, 128, 115, 102, 75, 63, 51.

1,2-二苯乙烷^[21]: 产率 91%, 白色固体; m.p. 49~51 °C (lit.^[21] 50~52 °C); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.18~7.32 (m, 10H), 2.95 (s, 4H); MS (EI) m/z : 182 (M^+), 152, 128, 104, 91, 77, 65, 51, 39, 27.

1,1'-联萘^[18]: 产率 87%, 白色固体; m.p. 144~145 °C (lit.^[18] 145~146 °C); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.93~7.96 (m, 4H), 7.25~7.81 (m, 10H); MS (EI) m/z : 254 (M^+), 200, 163, 139, 126, 113, 100, 87, 75, 63, 51, 39, 18.

2,2'-二甲基联苯^[15]: 产率 88%, 无色液体; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.22~7.26 (m, 6H), 7.07~7.12 (m, 2H), 2.05 (s, 6H); MS (EI) m/z : 182 (M^+), 167, 152, 141, 128, 115, 102, 89, 76, 63, 51, 39, 27.

2,4,2',4'-四甲基联苯^[22]: 产率 79%, 无色液体; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 6.90~7.21 (m, 6H), 2.38 (s, 6H), 2.05 (s, 6H); MS (EI) m/z : 195 (M^+), 180, 152, 128, 103, 89, 76, 63, 39.

2,2'-二噻吩^[21]: 产率 86%, 白色固体; m.p. 31~32 °C (lit.^[21] 33~34 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.17~7.22 (m, 4H), 7.00~7.04 (m, 2H); MS (EI) m/z : 166 (M^+), 121.

2,2',6,6'-四甲基联苯^[23]: 产率 76%, 白色固体; m.p. 66~68 °C (lit.^[23] 67~69 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.14~7.16 (m, 2H), 7.05~7.10 (m, 4H), 1.99 (s, 12H); MS (EI) m/z : 195 (M^+), 180, 152, 141, 128, 115, 103, 89, 76, 63, 51.

3,4-二甲基己烷^[24]: 产率 70%, 无色液体; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.50~1.00 (m, 12H), 1.00~1.6 (m, 6H); MS (EI) m/z : 114 (M^+), 98, 85, 77, 69, 56, 43, 29, 15.

1,6-二甲氧基己烷^[25]: 产率 75%, 无色液体; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.32~1.61 (m, 12H), 3.24 (s, 6H); MS (EI) m/z : 146 (M^+), 131, 114, 99, 82, 71, 67, 54, 45, 41.

3,3'-二氟联苯^[26]: 产率 79%, 无色液体; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.16~7.42 (m, 6H), 6.94~7.06 (m, 2H); MS (EI) m/z : 190 (M^+), 170, 164, 151, 120, 107, 94, 85, 75, 57, 39.

正辛烷^[27]: 产率 65%, 无色液体; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.72~0.99 (m, 6H), 1.11~1.45 (m, 12H); MS (EI) m/z : 114 (M^+), 85, 71, 57, 43, 29, 15.

双环己烷^[21]: 产率 89%, 无色液体; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.60~1.79 (m, 18H), 2.07~2.12 (m, 4H); MS (EI) m/z : 166 (M^+), 138, 120, 96, 82, 67, 55, 41, 29, 15.

3.2.2 硒在格氏试剂中转移的证明

取 5 mmol 溴苯、3 倍物质的量的打磨后的镁屑在氮气氛围下、加入到 15 mL THF 中, 并加入少量单质碘引发反应, 45 °C 下反应 40 min 后原位制备格氏试剂, 再加入 5 mmol 预先烘干的硒粉制得苯基硒格氏试剂, 然后再加入 15 mol% CuI, 以及 5 mmol 对甲氧基溴苯, 45 °C 下反应 1 h, 反应完成后冷却到室温、过滤, 取滤液, 滤渣用乙酸乙酯洗涤三次, 与滤液合并, 加无水硫酸镁干燥, 滤液旋转蒸发所得浓缩液后做 GC-MS 分析。

对甲氧苯基硒醚^[20]: MS (EI) m/z : 292 (M^+), 214, 199, 107, 77, 63.

对甲氧苯基苯基硒醚^[28]: MS (EI) m/z : 262 (M^+), 184, 169, 141, 115, 77, 51.

二苯基硒醚^[20]: MS (EI) m/z (%): 234 ($\text{M}^+ + 22$), 157 (100), 77 (90).

References

- [1] Hassan, J.; Sevignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359.
- [2] Kiso, Y.; Yamamoto, K.; Tamao, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4373.
- [3] Corriu, R. J. P.; Jmasse, J. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 3, 144a.
- [4] Terao, J.; Watanabe, H.; Ikumi, A.; Kuniyasu, H.; Kambe, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4222.
- [5] Liu, T.-P.; Xie, J.-J.; Li, B.; Cai, L.-Z.; Tao, X.-C. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 2173 (in Chinese).
(刘涛平, 谢俊杰, 李彬, 蔡良珍, 陶晓春, 有机化学, **2011**, *31*, 2173.)
- [6] Zhang, G.-F.; Zhao, X.-B.; Ding, C.-R.; Liu, H.-J.; Liang, X.-M. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 1736 (in Chinese).
(张国富, 赵晓宝, 丁成荣, 刘会君, 梁鑫淼, 有机化学, **2011**, *31*, 1736.)
- [7] Zhang, Y.; Luo, S.; Zhu, C.-J. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 2073 (in Chinese).
(张燕, 罗莎, 朱成建, 有机化学, **2012**, *32*, 2073.)
- [8] Karimi, B.; Esfahan, F. K. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10452.
- [9] Raghu, D. N.; Choavarit, K.; Ekasith, S.; Karan, B.; Masahiro, E.; Sangita, K.; Hidehiro, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20250.
- [10] Cahiez, G.; Chaboche, C.; Mahuteau-Betzer, F.; Mathieu, A. *Org. Lett.* **2009**, *7*, 1943.
- [11] Lei, A.-W.; Srivastava, M.; Zhang, X.-M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1969.
- [12] Lei, A.-W.; Zhang, X.-M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 2525.
- [13] Lei, A.-W.; Zhang, X.-M. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2285.
- [14] Zhao, Y.-S.; Wang, H.-B.; Hou, X.-H.; Hu, Y.-H.; Lei, A.-W.; Zhang, H.; Zhu, L.-Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15048.
- [15] Liu, W.; Lei, A.-W. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 610.
- [16] Cahiez, G.; Moyeux, A.; Buendia J.; Duplais, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13788.
- [17] Zhou, Z.-M.; Xue, W.-Z. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 599.
- [18] Krasovskiy, A.; Tishkov, A.; Amo, V. D.; Mayr, H.; Knochel, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5010.
- [19] Cotton, F. A.; Faut, O. D.; Goodgame, D. M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 344.
- [20] Lin, H.-M.; Tang, Y.; Li, Z.-H.; Liu, K.-D.; Yang, J.; Zhang, Y.-M. *ARKIVOC* **2012**, *viii*, 146.
- [21] Xu, X.-L.; Cheng, D.-P.; Pei, W. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6637.
- [22] Kar, A.; Mangu, N.; Kaiser, H. M. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 524.
- [23] Anirban, A.; Mangua, N.; Kaiser, H. M.; Tse, M. K. *Organometallic* **2009**, *28*, 2915.
- [24] Sicoli, G.; Kreidler, D.; Czesla, H.; Hopf, H.; Schurig, V. *Chirality* **2008**, *21*, 183.
- [25] Morton, T. H.; Beauchamp, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2355.
- [26] Zeng, M.-F.; Du, Y.-J.; Shao, L.-J.; Qi, C.-Z.; Zhang, X.-M. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2556.
- [27] Rogers, D. W.; Matsunaga, N.; McLafferty, F. J.; Zavitsas, A. A.; Liebman, J. F. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7143.
- [28] Freitas, S. C.; Barcellos, M. A.; Ricordi, G. V.; Pena, M. J.; Perin, G.; Jacob, G. R.; Lenardão, J. E.; Alves, D. *Green Chem.* **2011**, *13*, 2931.

(Zhao, C.)