离子液体中钯催化合成 *cis*-1,2-二卤代-1,7-辛二烯的反应研究杨少容^{*,a} 凌厂围^a 马建业^a 张 蕾^a 李建晓^a 罗 维^b^(a) 华南理工大学化学与化工学院 广州 510640)^(b) 华南理工大学分析测试中心 广州 510640)

摘要 发展了一种以 PdBr₂ 为催化剂, 以 [Bmim]X/HX_{aq} 为溶剂, 炔卤与 5-己烯-1-醇进行交叉偶联反应的新方法, 以中等及优良的产率(73%~94%)合成了系列 *cis*-1,2-二卤代-1,7-辛二烯衍生物. 反应表现出较高的区域选择性和立体选择性. 并且该偶联反应合成途径简捷、反应条件温和, 可为 *cis*-1,2-二卤代烯烃类化合物的合成提供简便的途径.

关键词 离子液体; 钯催化; 炔卤; 5-己烯-1-醇; *cis*-1,2-二卤代烯烃

Synthesis of *cis*-1,2-Dihalosubstituted 1,7-Octadienes by Pd-Catalyzed Cross-Coupling Reaction in Ionic LiquidsYang, Shaorong^{*,a} Ling, Changwei^a Ma, Jianye^a Zhang, Lei^a
Li, Jianxiao^a Luo, Wei^b^(a) School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)^(b) Analytical and Testing Center, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract A Pd-catalyzed method was developed for cross-coupling reaction of a wide range of haloalkynes with hex-5-en-1-ol in ionic liquids. In the presence of PdBr₂, [Bmim]X and HX_{aq}, the cross-coupling products can be obtained in moderate to good yields, and the reaction displayed high regio- and stereo-selectivities. Moreover, the reaction is a convenient and simple path for the synthesis of the *cis*-1,2-dihalosubstituted alkenes, and tolerates several functional groups on haloalkynes.

Keywords ionic liquids; palladium-catalyst; haloalkynes; hex-5-en-1-ol; *cis*-1,2-dihalosubstituted alkenes

卤代烯烃结构单元广泛存在于天然产物中^[1], 因此, 近年来关于卤代烯烃类化合物的合成研究非常活跃^[2]. 另外, 作为有机合成中重要的合成砌块, 卤代烯烃类化合物也被广泛应用于过渡金属催化下通过 C—C 偶联反应构建结构复杂的多官能团化合物而受到重视^[3]. 此外, 卤代烯烃还可广泛应用于制备烯基锂^[4]、烯基格氏试剂^[5]以及 α -卤代酮^[6]等. 鉴于 1,2-二卤代烯烃可以用来与多种亲核试剂反应得到相应的多取代烯烃化合物而备受青睐^[7]. 目前, 炔烃的亲电卤代是 1,2-二卤代烯烃的主要的制备方法, 但反应往往以热力学稳定的 *trans* 构型产物为主^[8]. 近年来, 随着金属催化偶联反应的发展, 研究和开发新的更为有效的合成策略构建热力学稳定性较差的 *cis*-1,2-二卤代烯烃的新方法越来越引起人

们的关注与重视^[9].

许多天然产物具有 1,7-辛二烯的结构单元, 并且作为有机合成中重要的合成子, 1,7-辛二烯的结构单元也被广泛应用于合成结构复杂的多官能团以及稠环化合物^[10]. 因此, 关于 1,7-辛二烯类衍生物的合成与应用研究也受到化学研究者的普遍关注^[11]. 尽管 1,7-辛二烯类化合物在药物和合成等方面具有重要作用, 然而关于它们制备方法的报道相对较少且存在反应条件苛刻、使用有毒溶剂等缺点. 近年来, 人们不断开发出新的反应介质和催化剂来实现科研与工业的可持续发展. 离子液体因具有独特的物理、化学性质以及符合绿色化学的要求, 被作为一种绿色的反应介质被提出并得到广泛的应用^[12].

* E-mail: lisryang@scut.edu.cn

Received January 10, 2014; revised February 24, 2014; published online March 3, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21102047, 31101221) and the South China University of Technology Student Research Project.

国家自然科学基金(Nos. 21102047, 31101221)和华南理工大学学生研究计划资助项目.

我们在前期研究烯炔交叉偶联反应的基础上^[13,9d,9e], 进一步以系列炔卤为底物, 以易得的 5-己烯-1-醇为原料, 在离子液体中研究了它们的交叉偶联反应. 结果表明, 以 PdBr_2 作催化剂、离子液体 $[\text{Bmim}]\text{X}$ 和 HX 水溶液作溶剂, 温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 等条件下能以较高产率(73%~94%)简捷、高选择性地合成系列 *cis*-1,2-二卤代 1,7-辛二烯衍生物(图 1).

1 结果与讨论

1.1 交叉偶联反应的条件优化

为了得到优化的反应条件, 实验过程中以苯乙炔溴

(**1a**)与 5-己烯-1-醇(**2**)的交叉偶联反应为例, 考察了离子液体的种类、催化剂的种类和温度等对反应的影响, 具体结果如表 1 所示.

HBr 用量筛选实验表明(表 1, Entries 2~5), 当 HBr 用量为 0.25 mL 时, 反应有较好的转化率, 同时 HBr 的用量也较少(表 1, Entry 4). 温度对比试验(表 1, Entries 4, 6~9)表明, 当温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 反应有较好的 GC 转化率(表 1, Entry 8), 温度稍高或者稍低都不利于反应的进行. 催化剂种类筛选实验表明(表 1, Entries 1, 8, 10~13), 当使用 PdBr_2 作为催化剂, 反应具有较好的 GC 转化率和选择性(表 1, Entry 10), 故确定 PdBr_2 作为该条件下的最

图 1 离子液体中钯催化的炔卤与 5-己烯-1-醇的交叉偶联反应

Figure 1 Pd-catalyzed cross-coupling reaction of haloalkynes with hex-5-en-1-ol in ionic liquids

表 1 苯乙炔溴(**1a**)与 5-己烯-1-醇(**2**)的交叉偶联反应的条件优化^a

Table 1 Optimization of conditions for the cross-coupling reaction of **1a** with **2**

Entry	Solvent	HBr/mL	Pd cat.	$T/^\circ\text{C}$	GC yield/%	Z/E^b
1	$[\text{Bmim}]\text{Br}$	0.10	—	r.t.	—	—
2	$[\text{Bmim}]\text{Br}$	0.10	PdCl_2	r.t.	25	87/13
3	$[\text{Bmim}]\text{Br}$	0.20	PdCl_2	r.t.	41	95/5
4	$[\text{Bmim}]\text{Br}$	0.25	PdCl_2	r.t.	77	98/2
5	$[\text{Bmim}]\text{Br}$	0.30	PdCl_2	r.t.	77	98/2
6	$[\text{Bmim}]\text{Br}$	0.25	PdCl_2	35	83	98/2
7	$[\text{Bmim}]\text{Br}$	0.25	PdCl_2	45	87	98/2
8	$[\text{Bmim}]\text{Br}$	0.25	PdCl_2	50	93	98/2
9	$[\text{Bmim}]\text{Br}$	0.25	PdCl_2	55	92	98/2
10	$[\text{Bmim}]\text{Br}$	0.25	PdBr_2	45	97	98/2
11	$[\text{Bmim}]\text{Br}$	0.25	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	45	36	96/4
12	$[\text{Bmim}]\text{Br}$	0.25	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	45	—	—
13	$[\text{Bmim}]\text{Br}$	0.25	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	45	21	96/4
14	$[\text{Bmim}]\text{BF}_4$	0.25	PdBr_2	45	67	77/23
15	$[\text{Bmim}]\text{PF}_6$	0.25	PdBr_2	45	62	66/34
16	$[\text{BuPy}]\text{Br}$	0.25	PdBr_2	45	79	96/4
17	—	0.25	PdBr_2	45	88	75/25
18	CH_3CN	0.25	PdBr_2	45	87	54/46

^a 反应条件: **1a** (0.5 mmol), **2** (0.6 mmol), 离子液体(0.5 mL), 空气氛围下反应 12 h . ^b GC-MS 确定 Z/E 比例.

佳催化剂。

离子液体的考察(表 1, Entries 10, 14~16)发现, 当使用[Bmim]Br/HBr_{aq}的混合溶剂时, 反应有较好的 GC 转化率; 其他离子液体, 如[Bmim]BF₄、[Bmim]PF₆, 以及[BuPy]Br 反应的 GC 转化率和选择性并没有提高, 故可认为该条件下, [Bmim]Br 是较为合适的离子液体。溶剂的进一步考察(表 1, Entries 17, 18)显示, 无其他的溶剂以及 CH₃CN 的使用, 虽然使反应具有较好的 GC 转化率, 但反应的选择性明显降低。因此, 优化后较合适的反应条件为: 反应溶剂为 0.5 mL [Bmim]Br 和 0.25 mL HBr、反应温度为 50 °C, 反应催化剂为 PdBr₂。

1.2 底物普适性研究

在优化条件下考察不同炔卤原料对反应的影响, 发现取代的苯基炔溴在优化条件下, 都能以较高的收率和选择性得到目标化合物。例如, 当取代基是烷基, 如甲基、乙基、叔丁基时(**1a**~**1d**), 反应通常都能顺利地进行, 碳链的增长以及基团的增大, 对反应的收率并无显著的影响; 另外, 当取代基为芳基, 比如 4 位是苯基取代的炔溴也能实现较高收率的转化; 同时, 不同卤原子以及不同位置卤原子取代的苯基炔溴(**1f**~**1j**), 也都能实现中等到优秀产率的转化; 进一步地, 当取代基是供电子的甲氧基(**1k**)时, 反应也能实现中等产率的转化; 值得注意的是, 二取代的苯基炔溴 **1l**, 也能实现较高产率的转化; 反应进一步的说明了芳环上取代基位置的不同, 对反应几乎没有影响。在该条件下噻吩基炔溴也能

表现出很好的官能团容忍性, 能以 73%产率得到目标化合物 **3m**; 反应活性不高的炔氯(如 **1n**), 也能实现中等产率的转化。

根据上述实验结果以及参考相关文献描述, 该反应的可能机理是: 在离子液体中, 炔卤化合物在金属钯催化下发生钯化反应形成烯基钯中间体^[9d,9e]; 接下来, 5-己烯-1-醇碳碳双键插入到烯基钯中间体的 C—Pd 键中, 在经过钯物种沿着碳链的迁移^[9d,9e,14], 最终经过 β -杂原子消除得到目标化合物。

1.3 产物结构表征

所得化合物的结构经 IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, MS 和高分辨质谱确证。红外测试结果表明, 目标化合物波数为 3078~3052 cm⁻¹的较强的吸收峰为 C=C—H 伸缩振动吸收峰, 波数在 1648~1600 cm⁻¹吸收峰为 C=C 伸缩振动吸收峰。分析目标化合物的 ¹H NMR 可知, δ 为 5.82~5.70 处出现多重峰为 7-位烯氢的化学位移。另外, δ 为 5.00~4.92 处, 出现多重峰, 为末端两个烯氢的化学位移。

2 结论

实现了以易得的 5-己烯-1-醇为原料与炔卤的交叉偶联反应。一系列的研究结果表明: 在 PdBr₂ (3 mol%), [Bmim]X (0.5mL), HX (0.25mL), 反应温度为 50 °C 条件下, 各种炔卤与 5-己烯-1-醇能够得到中等及优良的

表 2 炔卤与 5-己烯-1-醇的交叉偶联反应^a

Table 2 Cross-coupling reaction of haloalkynes with hex-5-en-1-ol

Entry	Haloalkyne	Aryl	X	Time/h	Product	Yield ^b /%
1	1a	Ph	Br	12	3a	91
2	1b	4-MeC ₆ H ₄	Br	12	3b	89
3	1c	4-EtC ₆ H ₄	Br	12	3c	93
4	1d	4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄	Br	16	3d	76
5	1e	4-PhC ₆ H ₄	Br	16	3e	83
6	1f	4-FC ₆ H ₄	Br	12	3f	94
7 ^c	1g	4-ClC ₆ H ₄	Br	12	3g	86
8	1h	4-BrC ₆ H ₄	Br	12	3h	80
9	1i	2-ClC ₆ H ₄	Br	18	3i	90
10	1j	2-BrC ₆ H ₄	Br	18	3j	81
11	1k	4-MeOC ₆ H ₄	Br	24	3k	77
12	1l	2,4-Me ₂ C ₆ H ₃	Br	24	3l	83
13	1m	2-Thienyl	Br	24	3m	73
14	1n	Ph	Cl	24	4	78

^a 反应条件: **1** (0.5 mmol), **2** (0.6 mmol), 3 mol% PdBr₂ (4.8 mg), 0.5 mL [Bmim]X, 0.25 mL HX, 空气氛围下 50 °C 反应; ^b 分离产率。

偶联产率, 而且反应表现出较好的区域选择性和立体选择性。另外, 该反应条件温和, 易于操作和处理, 为 *cis*-1,2-二卤代烯烃衍生物的简便合成提供了一条简捷的途径。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

美国 PERKIN-ELIMER 1730 FT-IR 红外光谱仪, KBr 压片; 德国 Bruker 公司 400 MHz DRX-400 核磁共振仪, 溶剂 CDCl_3 , 内标 TMS; 美国 LCQ Deca XP MAX 液相色谱-质谱联用仪(或美国 FINNIGAN TRACE DSQ 质谱仪, 70 eV); 河南省予华仪器有限公司 X-5 型显微熔点仪。

所有试剂均为市售分析纯, 未经进一步纯化。离子液体 ($[\text{Bmim}]\text{Br}^{[15]}$, $[\text{Bmim}]\text{BF}_4^{[16]}$, $[\text{Bmim}]\text{PF}_6^{[17]}$, $[\text{BuPy}]\text{Br}^{[18]}$) 参考相应文献合成。

3.2 实验方法

25 mL 烧瓶中加入 0.5 mmol 炔卤(**1a~1n**), 0.6 mmol 5-己烯-1-醇(**2**), 3 mol% PdBr_2 (4.8 mg), 0.5 mL 离子液体和 0.25 mL HX, 空气氛围下 50 °C 磁力搅拌, TLC 跟踪。反应结束后, 往溶液中加入 10 mL 乙酸乙酯 (10 mL $\times$ 3), 萃取, 有机层无水硫酸镁干燥, 减压旋干得粗品, 柱层析得 **3a~3m** 和 **4**。目标化合物的结构经 IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, MS 和 HRMS 确证。另外, 离子液体的循环使用考察表明: 该催化体系可以循环利用 3 次而催化效率没有明显降低。当使用第 4 次时, 由于体系卤离子浓度以及 H^+ 浓度降低, 目标化合物的 Z/E 比和收率均出现明显降低; 如若再次加入当量的 HX 时, 反应体系重新表现出较高的催化活性和选择性。

(Z)-1-(1,2-二溴-1,7-辛二烯)苯(**3a**): 黄色液体, 产率 91%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.40~7.30 (m, 5H), 5.78~5.68 (m, 1H), 4.95~4.91 (m, 2H), 2.44 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 1.95 (dd, $J=14.2, 7.0$ Hz, 2H), 1.64~1.56 (m, 2H), 1.29 (dt, $J=14.4, 7.2$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 138.4, 137.6, 130.9, 128.9, 128.7, 128.6, 127.6, 114.7, 37.8, 33.2, 28.3, 27.6; IR (KBr) ν : 3078, 2983, 1600, 1455, 1420, 720 cm^{-1} ; MS (EI) m/z : 102, 129, 131, 174, 183, 211, 254, 298, 342; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Br}_2$ 341.9619, found 341.9613。

(Z)-1-(1,2-二溴-1,7-辛二烯)-4-甲基苯(**3b**): 黄色液体, 产率 89%。 ^1H NMR (400 MHz CDCl_3) δ : 7.24~7.14 (m, 5H), 5.79~5.69 (m, 1H), 4.96~4.93 (m, 2H), 2.44 (t, $J=6.8$ Hz, 2H), 2.37 (s, 3H), 1.96 (d, $J=6.8$ Hz, 2H), 1.61~1.58 (m, 2H), 1.31~1.26 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 138.9, 138.4, 134.6, 131.0, 129.2, 128.5,

127.2, 37.8, 33.3, 28.3, 27.6, 21.3; IR (KBr) ν : 3064, 2985, 1616, 1454, 1423, 726 cm^{-1} ; MS (EI) m/z : 105, 115, 129, 155, 176, 207, 233, 279, 312, 356; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Br}_2$ 355.9775, found 355.9770。

(Z)-1-(1,2-二溴-1,7-辛二烯)-4-乙基苯(**3c**): 黄色液体, 产率 93%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.24~7.19 (m, 4H), 5.79~5.69 (m, 1H), 4.95~4.91 (m, 2H), 2.67 (q, $J=7.6$ Hz, 2H), 2.46~2.43 (m, 2H), 1.96 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 1.46~1.58 (m, 2H), 1.34~1.28 (m, 2H), 1.25 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 145.1, 138.4, 134.8, 131.1, 128.6, 128.0, 127.2, 114.6, 37.8, 33.3, 28.6, 28.3, 27.6, 15.3; IR (KBr) ν : 3056, 2983, 1610, 1504, 1458, 1400, 728 cm^{-1} ; MS (EI) m/z : 115, 128, 155, 176, 233, 257, 279, 312, 342, 370; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Br}_2$ 369.9932, found 369.9928。

(Z)-1-(叔丁基)-4-(1,2-二溴-1,7-辛二烯)苯(**3d**): 黄色液体, 产率 76%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.38 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.25 (d, $J=10.0$ Hz, 2H), 5.79~5.69 (m, 1H), 4.95~4.91 (m, 2H), 2.46 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 1.96 (q, $J=6.8$ Hz, 2H), 1.65~1.59 (m, 2H), 1.37~1.29 (m, 11H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 152.0, 138.4, 134.5, 131.1, 127.3, 125.5, 114.6, 37.8, 34.7, 33.3, 31.2, 28.3, 27.6; IR (KBr) ν : 3052, 2984, 1604, 1500, 1451, 1410, 726 cm^{-1} ; MS (EI) m/z : 115, 141, 155, 207, 259, 298, 339, 354, 398; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Br}_2$ 398.0245, found 398.0243。

(Z)-4-(1,2-二溴-1,7-辛二烯)-1,1'-联苯(**3e**): 黄色固体, 产率 83%。m.p. 157.4~158.6 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.61~7.56 (m, 4H), 7.47~7.36 (m, 5H), 5.79~5.69 (m, 1H), 4.96~4.92 (m, 2H), 2.50 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 1.97 (q, $J=6.8$ Hz, 2H), 1.67~1.60 (m, 2H), 1.36~1.28 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 141.7, 140.2, 138.4, 136.4, 130.7, 129.1, 128.9, 127.8, 127.2, 127.1, 114.7, 37.9, 33.3, 28.4, 27.6; IR (KBr) ν : 3056, 2983, 1618, 1500, 1445, 1406, 745 cm^{-1} ; MS (EI) m/z : 115, 173, 207, 248, 326, 384, 418; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Br}_2$ 417.9932, found 417.9927。

(Z)-1-(1,2-二溴-1,7-辛二烯)-4-氟苯(**3f**): 无色液体, 产率 94%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.31~7.28 (m, 2H), 7.09~7.05 (m, 2H), 5.78~5.68 (m, 1H), 4.96~4.92 (m, 2H), 2.42 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 1.96 (q, $J=6.8$ Hz, 2H), 1.63~1.56 (m, 2H), 1.33~1.26 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 163.7 (d, $J=248.0$ Hz), 138.3, 133.5 (d, $J=3.5$ Hz), 130.6 (d, $J=8.3$ Hz), 129.8, 127.9, 115.7 (d, $J=21.7$ Hz), 37.8, 33.2, 28.2, 27.6; IR (KBr) ν : 3056,

2980, 1608, 1508, 1450, 1400, 729 cm^{-1} ; MS (EI) m/z : 109, 133, 159, 170, 237, 249, 293, 316, 360; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{F}$ 359.9525, found 359.9525.

(Z)-1-氯-4-(1,2-二溴-1,7-辛二烯)苯(**3g**): 无色液体, 产率 86%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.52 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 5.79~5.69 (m, 1H), 4.97~4.92 (m, 2H), 2.37~2.33 (m, 2H), 1.97 (q, $J=6.8$ Hz, 2H), 1.63~1.56 (m, 2H), 1.34~1.28 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 138.3, 136.2, 134.8, 131.8, 130.5, 126.9, 123.1, 114.8, 35.8, 33.2, 27.7, 27.3; IR (KBr) ν : 3058, 2983, 1601, 1515, 1450, 1401, 724 cm^{-1} ; MS (EI) m/z : 115, 138, 167, 207, 246, 285, 316, 344, 376; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{Cl}$ 375.9229, found 375.9224.

(Z)-1-溴-4-(1,2-二溴-1,7-辛二烯)苯(**3h**): 黄色液体, 产率 80%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.51 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 5.79~5.69 (m, 1H), 4.96~4.92 (m, 2H), 2.44~2.40 (m, 2H), 1.97 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 1.63~1.55 (m, 2H), 1.33~1.26 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 138.3, 136.4, 131.8, 129.7, 128.2, 123.1, 114.8, 37.9, 33.3, 28.3, 27.6; IR (KBr) ν : 3053, 2980, 1622, 1509, 1453, 1426, 728 cm^{-1} ; MS (EI) m/z : 115, 149, 185, 207, 264, 308, 342, 420; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{Br}_3$ 419.8724, found 419.8719.

(Z)-1-氯-2-(1,2-二溴-1,7-辛二烯)苯(**3i**): 黄色液体, 产率 90%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.44 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.32~7.28 (m, 2H), 5.77~5.67 (m, 1H), 4.94~4.89 (m, 2H), 2.36~2.22 (m, 2H), 1.96~1.91 (m, 2H), 1.63~1.49 (m, 2H), 1.31~1.23 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 138.3, 136.2, 133.2, 130.7, 130.4, 130.0, 129.4, 127.5, 127.1, 114.6, 37.7, 33.2, 27.7, 27.6; IR (KBr) ν : 3058, 2982, 1617, 1543, 1450, 1408, 728 cm^{-1} ; MS (EI) m/z : 115, 149, 175, 217, 253, 297, 332, 376; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{Cl}$ 375.9229, found 375.9228.

(Z)-1-溴-2-(1,2-二溴-1,7-辛二烯)苯(**3j**): 黄色液体, 产率 81%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.63 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.63 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.25~7.22 (m, 2H), 5.77~5.67 (m, 1H), 4.94~4.89 (m, 2H), 2.35~2.22 (m, 2H), 1.96~1.91 (m, 2H), 1.64~1.49 (m, 2H), 1.31~1.22 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 138.3, 138.2, 133.3, 130.7, 130.5, 129.4, 129.2, 127.7, 123.1, 114.6, 37.7, 33.3, 27.7, 27.6; IR (KBr) ν : 3055, 2982, 1610, 1547, 1425, 1400, 744 cm^{-1} ; MS (EI) m/z : 115, 141, 149, 162, 182, 218, 262, 297, 343, 376, 420; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{Br}_3$ 419.8724, found 419.8719.

(Z)-1-(1,2-二溴-1,7-辛二烯)-4-甲氧基苯(**3k**): 黄色

液体, 产率 77%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.25 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.89 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 5.79~5.69 (m, 1H), 4.96~4.92 (m, 2H), 3.83 (s, 3H), 2.44 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 1.96 (q, $J=6.8$ Hz, 2H), 1.63~1.56 (m, 2H), 1.34~1.26 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 159.8, 138.4, 130.9, 130.0, 129.8, 127.1, 114.6, 113.9, 55.3, 37.9, 33.3, 28.3, 27.6; IR (KBr) ν : 3064, 2924, 1640, 1500, 1450, 1410, 738 cm^{-1} ; MS (EI) m/z : 102, 115, 131, 185, 249, 277, 328, 372; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}$ 371.9724, found 371.9721.

(Z)-1-(1,2-二溴-1,7-辛二烯)-2,4-二甲基苯(**3l**): 黄色液体, 产率 83%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.04 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.00 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 5.77~5.67 (m, 1H), 4.94~4.89 (m, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.29~2.23 (m, 5H), 1.93 (q, $J=7.0$ Hz, 2H), 1.57~1.49 (m, 2H), 1.29~1.24 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 139.1, 138.4, 136.1, 134.0, 131.3, 130.3, 128.9, 127.8, 127.4, 114.6, 37.6, 33.3, 27.9, 27.6, 21.2, 19.2; IR (KBr) ν : 3055, 2983, 1617, 1540, 1422, 1400, 726 cm^{-1} ; MS (EI) m/z : 115, 128, 141, 162, 197, 233, 245, 285, 312, 370; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Br}_2$ 369.9932, found 369.9927.

(Z)-2-(1,2-二溴-1,7-辛二烯)噻吩(**3m**): 黄色液体, 产率 73%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.38 (d, $J=5.2$ Hz, 1H), 7.10 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 7.00~6.98 (m, 1H), 5.82~5.72 (m, 1H), 5.00~4.94 (m, 2H), 2.64 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 2.02 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 1.69~1.62 (m, 2H), 1.43~1.36 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 138.4, 129.9, 128.5, 127.4, 126.7, 124.1, 114.7, 38.5, 33.3, 28.4, 27.8; IR (KBr) ν : 3063, 2924, 1648, 1500, 1450, 1418, 736 cm^{-1} ; MS (EI) m/z : 121, 165, 191, 207, 278, 282, 313, 348; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{S}$ 347.9183, found 347.9181.

(Z)-1,2-二氯-1,7-辛二烯)苯(**4**): 黄色液体, 产率 78%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.39~7.34 (m, 3H), 7.32~7.30 (m, 2H), 5.77~5.67 (m, 1H), 4.95~4.90 (m, 2H), 2.42 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 1.93 (q, $J=6.8$ Hz, 2H), 1.63~1.56 (m, 2H), 1.33~1.25 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 138.3, 137.5, 130.9, 128.8, 128.7, 128.6, 127.5, 114.7, 37.8, 33.2, 28.2, 27.6; IR (KBr) ν : 3068, 2986, 1615, 1450, 1410, 729 cm^{-1} ; MS (EI) m/z : 115, 127, 135, 174, 189, 207, 254; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$ 254.0629, found 254.0624.

辅助材料(Supporting Information) 提供了所有新化合物核磁 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图. 这些材料可以免费

从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Guinchard, X.; Roulland, E. *Synlett* **2011**, 2779.
(b) Cosner, C. C.; Helquist, P. *Org. Lett.* **2011**, 13, 3564.
- [2] Gibtner, T.; Hampel, F.; Gisselbrecht, J.-P.; Hirsch, A. *Chem. Eur. J.* **2002**, 68, 408.
- [3] (a) Ma, D.; Cai, Q. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1450.
(b) Kutsumura, N.; Niwa, K.; Saito, T. *Org. Lett.* **2010**, 12, 3316.
(c) Ruan, J.; Xiao, J. *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 614.
(d) Everson, D. A.; Jones, B. A.; Weix, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 6146.
(e) Butkevich, A. N.; Meerpoel, L.; Stansfield, I.; Angibaud, P.; Corbu, A.; Cossy, J. *Org. Lett.* **2013**, 15, 3840.
- [4] (a) Poss, C. S.; Rychnovsky, S. D.; Schreiber, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3360.
(b) Xi, Z.; Song, Q.; Chen, J.; Guan, H.; Li, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 1913.
(c) Paquette, L. A.; Hofferberth, J. E. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 2266.
(d) Wei, J.; Wang, Z.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *Org. Lett.* **2013**, 15, 1222.
- [5] Yokota, M.; Toyota, M.; Ihara, M. *Chem. Commun.* **2003**, 422.
- [6] (a) Vanbrunt, M. P.; Ambenge, R. O.; Weinreb, S. M. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 3323.
(b) Novikov, Y. Y.; Sampson, P. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 10247.
- [7] (a) Zeng, X.; Hu, Q.; Qian, M.; Negishi, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13636.
(b) Tan, Z.; Negishi, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 762.
(c) Poulsen, T. B.; Dickmeiss, G.; Overgaard, J.; Jørgensen, K. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 4687.
- [8] (a) Chiappe, C.; Capraro, D.; Conte, V.; Pieraccini, D. *Org. Lett.* **2001**, 3, 1061.
(b) Bellina, F.; Colzi, F.; Mannina, L.; Rossi, R.; Viel, S. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 10175.
(c) Lemay, A. B.; Vulic, K. S.; Ogilvie, W. W. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 3615.
(d) Ho, M. L.; Flynn, A. B.; Ogilvie, W. W. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 977.
(e) Liu, J.; Li, W.; Wang, C.; Li, Y.; Li, Z. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 4320.
- [9] (a) Ochiai, O.; Oshima, K.; Masaki, Y. *Chem. Lett.* **1994**, 871.
(b) Chen, Z.; Jiang, H.; Li, Y.; Qi, C. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8049.
(c) Chen, X.; Kong, W.; Cai, H.; Kong, L.; Zhu, G. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2164.
(d) Li, J.; Yang, S.; Huang, L.; Chen, H.; Jiang, H. *RSC Adv.* **2013**, 3, 11529.
(e) Li, J.; Yang, S.; Jiang, H.; Wu, W.; Zhao, J. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 12477.
- [10] (a) Buezo, N. D.; Mancheno, O. G.; Carretero, J. C. *Org. Lett.* **2000**, 2, 1451.
(b) Brummond, K. M.; Chen, D. *Org. Lett.* **2005**, 7, 3473.
(c) Oh, C. H.; Gupta, A. K.; Park, D. I.; Kim, N. *Chem. Commun.* **2005**, 5670.
(d) Mukai, C.; Hara, Y.; Miyashita, Y.; Inagaki, F. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 4454.
- [11] (a) Widenhoefer, R. A.; Stengone, C. N. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 8681.
(b) Kerber, W. D.; Gagné, M. R. *Org. Lett.* **2005**, 7, 3379.
(c) Feducia, J. A.; Campbell, A. N.; Doherty, M. Q.; Gagne, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13290.
(d) Selander, N.; Kipke, A.; Sebelius, S.; Szabó, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 13723.
- [12] (a) Wasserscheid, P.; Sessing, M.; Korth, W. *Green Chem.* **2002**, 4, 134.
(b) Vincenzo C., Angelo N., Antonio, M. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 2596.
- [13] (a) Huang, J.; Zhou, L.; Jiang, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 1945.
(b) Yang, S.; Jiang, H.; Chen, H.; Xu, Y.; Luo, W. *Synth. Commun.* **2007**, 37, 2121.
(c) Yang, S.; Jiang, H.; Li, Y.; Chen, H.; Luo, W.; Xu, Y. *Tetrahedron* **2008**, 64, 2930.
(d) Wu, W.; Jiang, H. *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 1736.
(e) Li, J.; Yang, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 2407 (in Chinese).
(李建晓, 杨少容, 有机化学, **2013**, 33, 2407.)
(f) Li, J.; Yang, S.; Wu, W.; Qi, C.; Deng, Z.; Jiang, H. *Tetrahedron* **2014**, 70, 1516.
(g) Li, J.; Yang, S.; Wu, W.; Jiang, H. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 1381.
- [14] Ma, S.; Yu, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 1955.
- [15] Huddleston, J. G.; Willauer, H. D.; Swatloski, R. P.; Visser, A. E.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.* **1998**, 1765.
- [16] Park, S.; Kazlauskas, R. J. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8395.
- [17] Branco, L. C.; Rosa, J. N.; Ramos, J. J. M.; Afonso, C. A. M. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3671.
- [18] Chum, H. L.; Koch, V. R.; Miller, L. L.; Osteryoung, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3264.

(Li, L.; Lu, Z.)