α,α' -双亚甲基锆杂环戊烷的构建及其在 1,5-己二烯合成中的应用

胡麟峰 王伟 章彦婧 林胜 陆红燕 郑卫新*

(杭州师范大学材料与化学化工学院 杭州 310036)

摘要 锆杂环化合物因其多种反应活性而备受关注. 2 分子 1,1-二取代联烯在低价锆物种“ $\text{Cp}_2\text{Zr(II)}$ ”作用下可发生分子间还原偶联形成 α,α' -双亚甲基锆杂环戊烷, 反应的区域及立体化学受到取代基空间效应影响显著. α,α' -双亚甲基锆杂环戊烷中含有两个 sp^2 碳-金属键, 与多种亲电试剂体系反应分别生成多种类型有机分子, 可为 2,5-二卤代-1,5-己二烯、具有 1,5-二烯骨架的 1,6-二羰基化合物等多功能有机分子提供新合成方法学.

关键词 α,α' -双亚甲基锆杂环戊烷; 1,5-己二烯; 合成; 选择性

Preparation of α,α' -Bismethylenyl Zirconacyclopentane and Its Application in the Synthesis of 1,5-Hexadiene Derivatives

Hu, Linfeng Wang, Wei Zhang, Yanjing Lin, Sheng

Lu, Hongyan Zheng, Weixin*

(College of Material, Chemistry & Chemical Engineering, Hangzhou Normal University, Hangzhou 310036)

Abstract Zirconacycle has attracted much attention owing to its various reactive behaviors. α,α' -Bismethylenyl zirconacyclopentane could be prepared by reductive coupling reaction of two 1,1-disubstituted allenes promoted by low covalent zirconocene species “ $\text{Cp}_2\text{Zr(II)}$ ”. The stereo- and regio-chemistry could be affected obviously by steric and electronic effect of the substituents in the allenes. Two sp^2 carbon-metallic bonds in α,α' -bismethylenyl zirconacyclopentane could be quenched by several electrophilic system and afford the novel methodologies for the synthesis of 1,1,6,6-tetrasubstituted 1,5-hexadiene, 2,5-dihalo-1,5-hexadiene and 1,6-dicarbonyl compound with the skeleton of 1,5-hexadiene.

Keywords α,α' -bismethylenyl zirconacyclopentane; 1,5-hexadiene; synthesis; selectivity

锆杂环化合物是一类非常重要的有机合成中间体, 通常由不饱和化合物(如烯、炔、联烯、腈、醛酮等)与低价锆物种还原偶联生成可用于多种环系骨架及官能团化链状骨架的选择性构建, 其相关领域是合成化学研究的前沿热点之一^[1]. 席振峰课题组^[1a,2]发现的 Lewis 酸促进的锆杂环戊二烯的反应为多取代环戊二烯类化合物提供高效的合成方法学. 该小组^[3]还以锆杂环丁烯并硅杂环丁烯为活性中间体成功合成了一系列硅杂环丁烯衍生物、炔基硅基苯基衍生物、炔基硅基烯丙醇及炔基硅基不饱和酰胺衍生物. Takahashi 课题组^[4]研究结果表明锆杂环戊二烯可用于苯、稠环芳烃、低聚噻吩衍生

物及线性三烯等多种类型化合物的合成. 最近, 刘元红课题组^[5]利用 1-氮杂-1,3-二烯与低价锆和腈的反应实现了 N—H 和 N—R 吡咯的化学选择性合成. 谢作伟课题组^[6]发现基于碳硼烷的锆-锂双金属络合物加热后发生 LiCl 消除反应生成锆-碳硼炔络合物, 该物种与炔烃偶联反应得到含有碳硼烷基团的锆杂环戊二烯. 联烯作为一类“三碳”结构单元在金属促进的反应中表现出独特的化学活性^[7], 基于联烯的锆杂环的合成研究陆续发表, 但是其反应选择性问题局限了该物种发生进一步化学转化^[8].

1,5-己二烯是组成庞大的天然产物物系萜类化合物

* E-mail: wxzheng@hznu.edu.cn

Received December 31, 2014; revised January 25, 2015; published online January 28, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20972037), the Special Funds for Key Innovation Team of Zhejiang Province (No. 2010R50017), the Excellent Young Teacher Support Program of Hangzhou Normal University (No. HNUEYT-2011-01-013) and the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in Chinese University (No. IRT1231).

国家自然科学基金(No. 20972037)、浙江省重点科技创新团队建设计划(No. 2010R50017)、杭州师范大学优秀中青年教师支持计划(No. HNUEYT-2011-01-013)、教育部创新团队长江学者和创新团队发展计划(No. IRT1231)资助项目.

中的重要骨架, 不仅具有重要的生理活性, 更是合成多种药物分子的重要前体^[9]. 该类化合物还可作为合成功能高分子聚合物的重要单体^[10]以及 Cope 重排反应研究的模板分子^[11]. 因此开展 1,5-己二烯合成研究具有重要的理论意义及应用价值.

本课题组近期发现 Takahashi 试剂(Cp_2ZrEt_2)促进下等量的 1,1-二取代联烯与炔烃经分子间交叉偶联反应可高选择性地生成 α -亚甲基锆杂环戊烯 **1**, 该化合物在 CuCl/DMAD 体系作用下生成具有环外双键的环丁烯衍生物, DMAD 未参与目标分子骨架的构建(Scheme 1)^[12]. 而同样具有两个 sp^2 碳锆键的锆杂环戊二烯 **2** 在相同条件下却生成苯衍生物^[13]. 由此可见, 基于联烯形成的锆杂环化合物具有特殊的反应活性及潜在的合成应用价值, 开展由联烯形成的锆杂环化合物研究具有一定的理论意义及应用前景. 因此, 本文将阐述两分子联烯形成锆杂环化合物的反应及其在选择性合成多取代 1,5-二烯衍生物中的应用.

1 结果与讨论

1.1 α,α' -双亚甲基锆杂环戊烷合成的选择性研究

以四氢呋喃(THF)为溶剂, 室温下 2 分子 1,1-二苯基丙二烯与原位制备的 Cp_2ZrBu_2 发生分子间还原偶联, 反应 3 h 后形成的墨绿色溶液用 3 mol/L 盐酸淬灭, 混合物经核磁检测结果确认产物为 1,5-己二烯 **3a**, 由此推测其反应中间体为 α,α' -双亚甲基锆杂环戊烷 **4a** (Scheme 2).

上述反应中, 联烯的偶联产物是唯一的, 说明中间体 **4a** 中具有两个与锆原子直接相连的环外双键, 当联烯上取代基为 1,1-二苯基时反应具有较高的区域选择性. 在此基础上我们考察了取代基效应对反应选择性的影响.

我们选择 1,1-二取代联烯为底物, 水解粗产物核磁共振谱结果表明, 产物以 1,5-己二烯衍生物 **3b**~**3g** 为主 (Scheme 3). 当联烯上取代基同为 *n*-Bu 时反应结果与 Scheme 2 相似, 即只生成一种产物 **3b**(表 1, Entry 1). 当

图式 1 α -亚甲基锆杂环戊烯 **1** 与锆杂环戊二烯 **2** 的反应活性差异

Scheme 1 Different reactivity between α -methylene zirconacyclopentene **1** and zirconacyclopentadiene **2**

图式 2 1,1-二苯基丙二烯与 Negishi 试剂的反应

Scheme 2 Reaction of 1,1-diphenylpropadiene with Negishi reagent

图式 3 1,1-二取代联烯与 Negishi 试剂的反应

Scheme 3 Reactions of 1,1-disubstituted allene with Negishi reagent

表 1 1,1-二取代联烯与 Negishi 试剂反应的选择性

Table 1 Selectivity of reactions of 1,1-diphenylpropadiene with Negishi reagent

Entry	R ¹	R ²	Ratio of ZZ : ZE : EE in 3 ^a	Yield ^b /%
1	<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Bu	—	3b , 99 (78)
2	Me	Ph	70 : 20 : 10	3c , 92 ^c
3	Et	Ph	65 : 24 : 11	3d , 86 ^c
4	<i>i</i> -Pr	Ph	64 : 21 : 15	3e , 75 ^c
5	<i>n</i> -Bu	Ph	58 : 33 : 9	3f , 78 ^c
6	<i>t</i> -Bu	Ph	0 : 0 : 100	3g , 99 (80)

^a Based on the ratio in ¹H NMR using CH₂Br₂ as the internal standard. ^b GC yield using dodecane as the internal standard. Isolated yields were given in the parenthesis. ^c Total yields of the three isomers.

联烯上取代基分别为烷基与苯基, 且烷基为 Me, Et, *i*-Pr 和 *n*-Bu 时(表 1 中 Entries 2~5), 主要产物 **3c**~**3f** 为 *Z,Z* 型产物, 即中间体 **4c**~**4f** 为 α,α' -双亚甲基锆杂环戊烷, 且环外双键上烷基与锆基团处于同侧. 随着取代烷基的体积增大, *Z,Z* 型产物比例降低而 *Z,E*、*E,E* 型产物比例升高; 当烷基 R¹ 为 *t*-Bu 时, 只检测到 *E,E* 型产物 **3g**(表 1, Entry 6). 由此可知空间效应对锆杂环戊烷 **4** 的生成影响非常明显. 可能是由于中间体 **4** 中锆原子上的茂环配体体积较大, 当烷基较小时可形成环外双键为热力学稳定的 *E,E* 型的锆杂环戊烷, 即烷基与锆处于同侧, 水解后生成 *Z,Z* 型 1,5-己二烯 **3c**~**3f**; 当烷基为 *t*-Bu 时其与锆基团的体积较大而使苯基与锆处于同侧, 水解后生成单一的 *E,E* 型产物 **3g**, 其 NOE(Nuclear Overhauser Effect) 实验结果表明分子中碳碳双键为 *E* 型, 烯碳上的 H^a 与苯基上的 H^b、H^c 与 H^d 之间分别存在强烈的相关信号(图 1).

从上述实验结果可知, α,α' -双亚甲基锆杂环戊烷 **4** 可由 2 分子 1,1-二取代联烯与 Negishi 试剂反应, 反应具有较好的区域及立体选择性. 而当联烯为单取代或三取

图 1 化合物 **3f** 的 NOEFigure 1 NOE of compound **3f**

代时则反应的选择性不够理想. 中间体 **4** 中带有两个活性碳锆键, 可进一步转化成多种类型有机分子.

1.2 非对称 α,α' -双亚甲基锆杂环戊烷的合成

Takahashi 试剂(Cp₂ZrEt₂)与不饱和分子反应是构建非对称锆杂环的重要策略. 1 分子联烯与原位制备的 Takahashi 试剂在 0 °C 下反应 3 h 后加入另 1 分子联烯, 反应温度升至 50 °C 后持续 1 h 可生成非对称 α,α' -双亚甲基锆杂环戊烷 **4** (Scheme 4).

中间体 **5a** 中环外双键的构型可通过其水解产物 **6** 来确定, 其 NOE 实验结果表明该烯烃 *Z* 型, 即中间体 **5a** 中环外双键为 *E* 型, 即甲基与锆基团处于同侧. 由 1,5-己二烯 **3h** 的结构可知, **5a** 在加热条件下与另一分子联烯反应的过程中其构型未发生变化.

1.3 α,α' -双亚甲基锆杂环戊烷的合成应用

在 THF 中, α,α' -双亚甲基锆杂环戊烷 **4** 可与不同亲电试剂反应生成多种有机分子. 实验结果如表 2 所示.

由表 2 的实验结果可知, α,α' -双亚甲基锆杂环戊烷 **4** 的合成可与不同亲电试剂反应生成多种类型的 1,5-己二烯衍生物, 产率中等到良好. 氘代产物 **7a** 与 **7l** 氘代率在 97% 以上. 通过卤代反应可在 1,5-己二烯的 2,5-位引入基团, 为分子进一步官能团化提供可能(表 2, Entries 2, 5, 6, 10, 13, 14, 15 和 17). 酰基化反应可用于合成极性逆转的 1,6-二羰基化合物(表 2, Entries 4 和 8).

图式 4 非对称 α,α' -双亚甲基锆杂环戊烷 **4h**~**4i** 的合成Scheme 4 Preparation of unsymmetrical α,α' -bismethylenyl zirconacyclopentane **4h**~**4i**

表 2 多取代 1,5-己二烯 7 的合成
Table 2 Synthesis of polysubstituted 1,5-hexadiene 7

Entry	4	Conditions	Product 7a~7r	Yield ^a /%
1	4a	DCl/D ₂ O	7a	77
2	4a	NBS	7b	69
3	4a	Br /CuCl	7c	80
4	4a	/CuCl	7d	69
5	4b	NBS	7e	69
6	4b	I ₂ /CuCl	7f	60
7	4b	Br /CuCl	7g	91
8	4b	/CuCl	7h	68
9	4e	Br /CuCl	7i	36

续表

Entry	4	Conditions	Product 7a~7r	Yield ^a /%
10		NBS		62
11		Br /CuCl		89
12		DCI/D ₂ O		50
13		NCS		52
14		NBS		59
15		NIS		60
16		Br /CuCl		71
17		NBS		78
18		Br /CuCl		73

^a Isolated yields.

2 结论

综上所述, 我们探索了“Cp₂Zr”活性物种促进下 2 分子 1,1-二取代联烯的分子间偶联反应及其选择性, 发现该反应受到取代基的空间效应影响明显, 可通过取代基来对反应立体化学进行调控. 形成的 α, α' -双亚甲基锆杂环戊烷 **4** 中具有两个 sp² 碳锆键, 可与多种亲电试剂反应生成多种类型化合物, 期间 1,5-己二烯骨架未发生

变化, 可为 2,5-二卤代-1,5-己二烯、具有 1,5-二烯骨架的 1,6-二羰基化合物等多功能有机分子提供新合成方法学.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

温度计未经校正. 所有反应均在氮气氛围下进行,

采用 Schlenk 技术操作, 所有实验操作中用到的玻璃仪器、注射器、穿刺针均在 120 °C 下干燥处理. 产物通过柱层析分离, 采用 300~400 目硅胶. ^1H NMR 采用 Bruker AC2P400 (400 MHz) 核磁共振谱仪测定, 以 TMS 为内标, CDCl_3 作溶剂; 红外光谱采用德国 Bruker TENSOR27 原位红外仪, 质谱采用 Bruker Daltonics Esquire 3000 plus 测定. 联烯通过文献方法合成^[14]. 酰氯、烯丙基溴重蒸后使用, 所有固体原料购置后经 P_2O_5 减压干燥. 溶剂四氢呋喃(THF)在氮气氛围下经钠/二苯甲酮体系重蒸.

3.2 实验方法

3.2.1 对称 α,α' -双亚甲基锆杂环戊烷 **4** 的合成及水解反应

氮气氛围下, 在 50 mL Schlenk 管内的 5 mL THF 中加入 Cp_2ZrCl_2 (0.350 g, 1.2 mmol), 待固体溶解后冷却至 -78 °C, 在反应混合物中加入正丁基锂(1.6 mol/L in THF, 2.4 mmol, 1.5 mL), 搅拌 1 h, 加入 2 mmol 联烯后将反应升温至室温, 反应 3 h, GC 跟踪至反应完成. 混合物以 3 mol/L HCl 淬灭. 有机相用饱和 NaCl 洗涤, 水相用乙醚萃取 3 次, 合并有机相, MgSO_4 干燥, 柱层析分离得产物化合物 **3a**~**3g**(展开剂为石油醚).

1,1,6,6-四苯基-1,5-己二烯(**3a**)^[15]: 白色固体, 产率 77%; m.p. 110~112 °C (Lit.^[15] 111~112 °C); ^1H NMR (CDCl_3) δ : 2.25 (t, $J=3.3$ Hz, 4H), 6.04 (t, $J=6.9$ Hz, 2H), 6.82~7.59 (m, 20H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 30.1, 126.8, 126.9, 127.2, 128.0, 128.1, 129.0, 129.9, 140.1, 142.0, 142.6; IR ν : 3054, 3020, 1597, 1493, 1442, 760, 698 cm^{-1} ; MS m/z : 386 (M^+ , 8), 193 (100).

5,10-二正丁基-5,9-十四二烯(**3b**): 无色油状液体, 产率 78%; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.85~0.91 (m, 12H), 1.25~1.38 (m, 16H), 1.94~2.02 (m, 12H), 5.09~5.11 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 14.0, 22.5, 22.9, 28.3, 29.8, 30.5, 30.8, 36.6, 124.2, 139.7; IR ν : 2959, 1715, 1465, 1378, 1107, 851, 730 cm^{-1} ; MS m/z : 306 (M^+ , 1), 43 (100). HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{42}$ 306.3287, found 306.3289.

(2Z,6Z)-2,7-二苯基-2, 6-辛二烯(**3c**): 无色油状液体, 产率 92%; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 1.99~2.00 (br, 10H), 5.39 (s, 2H), 7.10~7.32 (m, 10H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 25.5, 29.6, 126.4, 127.1, 127.9, 128.0, 136.4, 142.1; IR ν : 3029, 2959, 1713, 1468, 1378 cm^{-1} ; MS m/z : 262 (M^+ , 9), 131 (100). HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{22}$ 262.1722, found 262.1720.

Z,Z-**3d**, Z,E-**3d** 与 E,E-**3d** 总产率为 86%.

(3Z,7Z)-3,8-二苯基-3,7-癸二烯(Z,Z-**3d**): 无色油状

液体; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.92 (t, $J=7.6$ Hz, 6H), 1.93~1.94 (m, 4H), 2.28 (q, $J=7.6$ Hz, 4H), 5.33~5.35 (m, 2H), 7.05~7.31 (m, 10H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 13.0, 29.3, 32.0, 125.3, 126.2, 127.8, 128.3, 141.5, 142.8; IR ν : 3056, 3022, 2927, 1692, 1599, 1492, 1459, 1070, 908, 762, 700 cm^{-1} ; MS m/z : 290 (M^+ , 2), 145 (100); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{26}$ 290.2035, found 290.2034.

(3Z,7E)-3,8-二苯基-3,7-癸二烯(Z,E-**3d**): 无色油状液体; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.90~0.98 (m, 6H), 2.04~2.09 (m, 2H), 2.17~2.23 (m, 2H), 2.31~2.37 (m, 2H), 2.42~2.48 (m, 2H), 5.48 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 5.56 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.12~7.32 (m, 10H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 13.0, 13.5, 22.8, 28.9, 29.1, 29.7, 125.2, 126.2, 126.3, 126.4, 127.6, 127.9, 128.0, 128.3, 141.5, 141.7, 142.9, 143.2; IR ν : 3056, 3022, 2927, 1692, 1599, 1492, 1459, 1070, 908, 762, 700 cm^{-1} ; MS m/z : 290 (M^+ , 2), 145 (100); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{26}$ 290.2035, found 290.2034.

(3E,7E)-3,8-二苯基-3,7-癸二烯(E,E-**3d**): 无色油状液体; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.99 (t, $J=7.6$ Hz, 6H), 2.34~2.36 (m, 4H), 2.53 (t, $J=7.6$ Hz, 4H), 5.33~5.35 (m, 2H), 5.67~5.70 (m, 2H), 7.19~7.36 (m, 10H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 13.6, 23.0, 28.7, 126.2, 126.4, 127.5, 128.1, 142.0, 142.9; IR ν : 3056, 3022, 2927, 1692, 1599, 1492, 1459, 1070, 908, 762, 700 cm^{-1} ; MS m/z : 290 (M^+ , 2), 145 (100); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{26}$ 290.2035, found 290.2034.

2,9-二甲基-3,8-二苯基-3,7-癸二烯(**3e**): 无色油状液体, 产率 75%; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 1.03~1.06 (m, 12H), 2.33 (s, 4H), 3.02~3.10 (m, 2H), 5.31 (m, 2H), 7.16~7.27 (m, 10H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 21.8, 28.0, 29.3, 126.1, 127.4, 128.3, 128.6, 143.3, 147.1; IR ν : 3055, 3020, 2962, 1687, 1599, 1491, 1462, 1072, 911, 761, 701 cm^{-1} ; MS m/z : 318 (M^+ , 6), 159 (100); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{30}$ 318.2348, found 318.2347.

(3E,7E)-2,2,9,9-四甲基-3,8-二苯基-3,7-癸二烯(**3g**): 无色油状液体, 产率 80%; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 1.14 (s, 18H), 2.42~2.44 (m, 4H), 5.16~5.17 (m, 2H), 7.04~7.14 (m, 4H), 7.17~7.24 (m, 6H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 24.8, 25.1, 29.6, 114.8, 126.4, 127.9, 128.5, 139.4, 149.6; MS m/z : 346 (M^+ , 1), 173 (100); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{34}$ 346.2661, found 346.2657.

3.2.2 非对称 α,α' -双亚甲基锆杂环戊烷 **4** 的合成及水解反应

氮气氛围下, 在 50 mL Schlenk 管内的 5 mL THF 中

加入 Cp_2ZrCl_2 (0.350 g, 1.2 mmol), 待固体溶解后冷却至 $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 在反应混合物中加入乙基溴化镁(1.0 mol/L in THF, 2.4 mmol, 2.4 mL), 搅拌 1 h, 加入 1 mmol 第一种联烯后将反应升温至 $0\text{ }^\circ\text{C}$, 反应 3 h 后加入 1 mmol 第二种联烯, 升温 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下继续反应 1 h, GC 跟踪至反应完成. 混合物以 3 mol/L HCl 淬灭. 有机相用饱和 NaCl 洗涤, 水相用乙醚萃取 3 次, 合并有机相, MgSO_4 干燥, 柱层析分离得产物化合物 **3h**(展开剂为石油醚). 化合物表征如下:

(Z)-1,1,6-三苯基-1,5-庚二烯(**3h**): 白色固体, 产率 54%; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 2.00 (d, $J=1.3$ Hz, 3H), 2.05~2.29 (m, 4H), 5.44 (t, $J=7.1$ Hz, 1H), 6.01 (t, $J=7.1$ Hz, 1H), 6.95~7.52 (m, 15H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 25.6, 29.4, 30.3, 126.4, 126.7, 126.8, 127.2, 127.9, 128.0, 128.0, 128.1, 129.4, 129.9, 136.8, 140.2, 141.7, 142.0, 142.7; MS m/z : 324 (M^+ , 4), 77 (100); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{24}$ 324.1878, found 324.1877.

3.2.3 α,α' -双亚甲基锆杂环戊烷 **4** 与多种亲电试剂的反应

将 2 mmol 亲电试剂(或者 2 mmol 亲电试剂与 2 mmol 转金属试剂)加入到原位制备的 α,α' -二亚甲基取代锆杂环戊烷 **4** 的 THF 溶液中, 室温下反应, TLC 及 GC 跟踪反应至完全. 混合液经饱和氯化铵溶液淬灭, 有机相用饱和 NaCl 洗涤, 水相用乙醚萃取 3 次, 合并有机相, MgSO_4 干燥, 柱层析分离得产物化合物 **7a**~**7r** (展开剂为石油醚).

2,5-二氘代-1,1,6,6-四苯基-1,5-己二烯(**7a**): 白色固体, 产率 77%; m.p. $106\sim107\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 2.25 (s, 4H), 7.12~7.37 (m, 20H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 30.0, 126.8, 126.8, 126.9, 127.1, 128.0, 128.1, 129.8, 140.0, 141.9, 142.5; IR ν : 3027, 1593, 1492, 1440, 780, 723 cm^{-1} ; MS m/z : 388 (M^+ , 8), 194 (100); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{D}_2$ 388.2160, found 388.2155.

2,5-二溴-1,1,6,6-四苯基-1,5-己二烯(**7b**): 白色固体, 产率 69%; m.p. $171\sim173\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 2.93 (s, 43H), 7.06~7.30 (m, 20H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 38.3, 105.7, 125.4, 127.1, 127.3, 127.9, 128.4, 128.6, 128.9, 140.5, 142.8; IR ν : 3052, 3018, 1630, 1596, 1490, 1441, 1028, 767, 750, 698 cm^{-1} ; MS m/z : 542 (M^+ , 7), 171 (100); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{D}_2$ 542.0245, found 542.0240.

2,5-二烯丙基-1,1,6,6-四苯基-1,5-己二烯(**7c**): 白色固体, 产率 80%; m.p. $153\sim156\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 2.25 (s, 4H), 2.68 (d, $J=5.6$ Hz, 4H), 4.83~4.95 (m, 4H), 5.61~5.71 (m, 2H), 7.08~7.27 (m, 20H); ^{13}C NMR

(CDCl_3) δ : 30.8, 36.3, 115.8, 126.2, 127.9, 128.0129.0, 129.1, 136.3, 136.7, 139.4, 142.8; IR ν : 3073, 3015, 1631, 1595, 1488, 1440, 914, 767, 751, 702 cm^{-1} ; MS m/z : 466 (M^+ , 3), 233 (100); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{34}$ 466.2661, found 466.2656.

3,6-二(二苯基亚甲基)-2,7-辛二酮(**7d**): 无色晶体, 产率 69%; m.p. $187.5\sim188\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 1.71 (s, 6H), 2.54 (s, 4H), 6.94~7.52 (m, 20H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 31.2, 32.1, 127.8, 128.3, 128.3, 128.4, 129.2, 129.6, 140.6, 141.5, 144.9, 152.8, 207.2; IR ν : 3055, 2927, 1680, 1596, 1491, 1443, 1200, 763, 700 cm^{-1} ; MS m/z : 470 (M^+ , 8), 235 (100); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{O}_2$ 470.2246, found 470.2250.

6,9-二溴-5,10-二正丁基-5,9-十四二烯(**7e**): 无色油状液体, 产率 69%; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.90~0.93 (m, 12H), 1.28~1.42 (m, 16H), 2.11~2.19 (m, 8H), 2.72 (s, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 13.9, 14.0, 22.8, 29.7, 30.9, 32.2, 36.4, 36.9, 121.4, 140.2; IR ν : 2957, 2860, 1639, 1464, 1378, 1196, 1106, 1037, 938, 729 cm^{-1} ; MS m/z : 462 (M^+ , 3), 95 (100); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{Br}_2$ 462.1497, found 462.1495.

6,9-二碘-5,10-二正丁基-5,9-十四二烯(**7f**): 无色油状液体, 产率 60%; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.89~0.94 (m, 12H), 1.25~1.42 (m, 16H), 2.13~2.23 (m, 8H), 2.75 (s, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 14.0, 22.7, 22.8, 29.8, 31.1, 31.6, 41.8, 42.1, 101.5, 145.7; IR ν : 2962, 2858, 1625, 1463, 1378, 1192, 936, 900, 849, 728 cm^{-1} ; MS m/z : 431 ($\text{M}^+ - \text{I}$, 30), 95 (100); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{I}_2$ 558.1220, found 558.1211.

5,10-二正丁基-6,9-二烯丙基-5,9-十四二烯(**7g**): 无色油状液体, 产率 91%; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.83~0.92 (m, 12H), 1.25~1.42 (m, 16H), 1.92~2.01 (m, 8H), 2.72~2.77 (m, 4H), 2.99~3.06 (m, 4H), 4.94~5.01 (m, 4H), 5.68~5.80 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 14.1, 14.1, 23.0, 23.2, 31.0, 31.4, 31.6, 31.6, 36.2, 114.4, 130.0, 125.5, 137.5; IR ν : 3077, 2959, 1636, 1465, 1378, 1227, 1106, 992, 903, 728 cm^{-1} ; MS m/z : 386 (M^+ , 2), 151 (100); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{50}$ 386.3913, found 386.3907.

1,6-双(3-氯苯基)-2,5-双(2,2-二正丁基)亚甲基-1,6-己二酮(**7h**): 无色油状液体, 产率 68%; ^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.74 (t, $J=7.2$ Hz, 6H), 0.88 (t, $J=6.8$ Hz, 6H), 1.04~1.13 (m, 4H), 1.21~1.31 (m, 8H), 1.32~1.38 (m, 4H), 1.81 (t, $J=7.6$ Hz, 4H), 2.04 (t, $J=7.2$ Hz, 4H), 2.28 (s, 4H), 7.36 (t, $J=8$ Hz, 2H), 7.50 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.67 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.79 (s, 2H); ^{13}C NMR

(CDCl₃) δ : 13.7, 13.9, 22.6, 23.0, 29.7, 30.3, 30.5, 30.7, 33.4, 127.2, 128.9, 129.8, 132.9, 133.2, 134.8, 138.6, 143.0, 199.6; IR ν : 3067, 2930, 1667, 1570, 1465, 1197, 1073, 900, 755 cm⁻¹; MS m/z : 582 (M⁺, 1), 291 (100); HRMS (EI) calcd for C₃₆H₄₈Cl₂O₂ 582.3031, found 582.3038.

(3*E*,7*E*)-2,5-二甲基-4,7-二烯丙基-3,8-二苯基-3,7-癸二烯(**7i**): 无色油状液体, 产率 36%; ¹H NMR (CDCl₃) δ : 1.20 (d, J =7.6 Hz, 12H), 2.12~2.15 (m, 6H), 3.25 (m, 4H), 5.24~5.31 (m, 4H), 5.88~5.95 (m, 2H), 7.24~7.65 (m, 10H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ : 32.0, 39.1, 126.2, 126.9, 127.7, 127.8, 145.8, 150.4; IR ν : 3075, 2965, 2928, 1716, 1633, 1490, 1466, 1359, 1070, 909, 760, 704 cm⁻¹; MS m/z : 398 (M⁺, 1), 157 (100); HRMS (EI) calcd for C₃₀H₃₈ 398.2974, found 398.2973.

(3*Z*,7*Z*)-4,7-二溴-2,2,9,9-四甲基-3,8-二苯基-3,7-癸二烯(**7j**): 无色油状液体, 产率 62%; ¹H NMR (CDCl₃) δ : 1.25~1.42 (s, 18H), 2.72 (br, 4H), 7.18~7.37 (m, 10H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ : 28.2, 32.3, 45.6, 103.2, 124.6, 125.3, 127.1, 137.5, 152.9; IR ν : 3078, 3018, 2927, 1614, 1597, 1466, 1365, 1165, 1069, 837, 755, 701 cm⁻¹; MS m/z : 502 (M⁺, 2), 171 (100); HRMS (EI) calcd for C₂₆H₃₂Br₂ 502.0871, found 502.0869.

(3*Z*,7*Z*)-2,2,9,9-四甲基-4,7-二烯丙基-3,8-二苯基-3,7-癸二烯(**7k**): 无色晶体, 产率 89%; m.p. 127.5~129 °C; ¹H NMR (CDCl₃) δ : 1.14 (s, 18H), 2.50 (d, J =6 Hz, 4H), 2.57 (s, 4H), 4.84~4.91 (m, 4H), 5.54~5.64 (m, 2H), 6.94~6.96 (m, 4H), 7.15~7.26 (m, 6H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ : 30.5, 32.4, 35.3, 38.6, 114.8, 125.5, 127.4, 128.5, 134.1, 137.6, 144.7, 146.3; IR ν : 3073, 3014, 2966, 2864, 1637, 1473, 1393, 1068, 993, 908, 756, 704 cm⁻¹; MS m/z : 369 (M⁺-C₄H₉, 1), 91 (100). HRMS (EI) calcd for C₃₂H₄₂ 426.3287, found 426.3280.

(*Z*)-2,5-二氘代-1,1,6-三苯基-1,5-庚二烯(**7l**): 无色晶体, 产率 50%; 氘代率 >98%; m.p. 133.4~134 °C; ¹H NMR (CDCl₃) δ : 2.00 (s, 3H), 2.08~2.15 (m, 4H), 7.10~7.36 (m, 15H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ : 25.4, 29.2, 30.1, 126.4, 126.7, 126.8, 127.1, 127.9, 128.0, 128.0, 128.9, 136.7, 140.1, 141.1, 142.0, 142.7; IR ν : 3058, 2930, 2851, 1660, 1493, 1446, 1027, 763, 700 cm⁻¹; MS m/z : 326 (M⁺, 10), 194 (100); HRMS (EI) calcd for C₂₅H₂₂D₂ 326.2004, found 326.2005.

(*E*)-2,5-二氯-1,1,6-三苯基-1,5-庚二烯(**7m**): 无色晶体, 产率 52%; m.p. 156.5~157 °C; ¹H NMR (CDCl₃) δ : 2.11 (s, 3H), 2.72~2.79 (m, 4H), 6.98~7.31 (m, 15H);

¹³C NMR (CDCl₃) δ : 26.1, 37.7, 38.4, 124.1, 125.6, 127.0, 127.0, 127.2, 127.4, 127.9, 128.3, 128.4, 128.5, 128.9, 137.4, 140.6, 141.5, 142.5, 142.8; IR ν : 3056, 3021, 2917, 1741, 1598, 1490, 1441, 1171, 1000, 843, 699 cm⁻¹; MS m/z : 392 (M⁺, 8), 227 (100); HRMS (EI) calcd for C₂₅H₂₂Cl₂ 392.1099, found 392.1104.

(*E*)-2,5-二溴-1,1,6-三苯基-1,5-庚二烯(**7n**): 无色晶体, 产率 59%; m.p. 164~165 °C; ¹H NMR (CDCl₃) δ : 2.12 (s, 3H), 2.74~2.81 (m, 4H), 6.99~7.33 (m, 15H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ : 26.1, 37.8, 38.5, 124.1, 125.7, 127.0, 127.1, 127.2, 127.4, 127.9, 128.4, 128.4, 128.6, 128.9, 137.5, 140.6, 141.6, 142.6, 142.9; IR ν : 3056, 3021, 2919, 1598, 1490, 1441, 1201, 1074, 762, 699 cm⁻¹; MS m/z : 480 (M⁺, 8), 271 (100); HRMS (EI) calcd for C₂₅H₂₂Br₂ 480.0088, found 480.0091.

(*E*)-2,5-二碘-1,1,6-三苯基-1,5-庚二烯(**7o**): 无色油状液体, 产率 60%; ¹H NMR (CDCl₃) δ : 2.17 (s, 3H), 2.69~2.80 (m, 4H), 6.96~7.32 (m, 15H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ : 32.1, 42.5, 42.9, 104.3, 106.3, 127.2, 128.0, 128.3, 128.4, 128.5, 128.5, 140.0, 141.0, 143.2, 146.4, 148.8; IR ν : 3054, 2912, 2845, 1597, 1575, 1441, 1197, 948, 697 cm⁻¹; MS m/z : 576 (M⁺, 3), 191 (100); HRMS (EI) calcd for C₂₅H₂₂I₂ 575.9811, found 575.9816.

(*E*)-2,5-二烯基-1,1,6-三苯基-1,5-庚二烯(**7p**): 无色油状液体, 产率 71%; ¹H NMR (CDCl₃) δ : 1.88 (s, 3H), 2.00~2.12 (m, 4H), 2.61 (d, J =6.8 Hz, 2H), 2.69 (d, J =6 Hz, 2H), 4.80~4.96 (m, 4H), 5.57~5.76 (m, 2H), 7.02~7.30 (m, 15H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ : 12.1, 27.1, 27.2, 34.5, 34.6, 116.5, 122.7, 126.4, 127.5, 127.6, 128.2, 128.6, 128.7, 129.3, 135.8, 135.9, 138.6, 139.1, 144.8; IR ν : 3076, 3021, 2923, 1726, 1635, 1598, 1491, 1442, 1073, 1072, 912, 764, 701 cm⁻¹; MS m/z : 404 (M⁺, 3), 191 (100); HRMS (EI) calcd for C₃₁H₃₂ 404.2504, found 404.2509.

6-正丁基-1,1-二苯基-2,5-二溴-1,5-癸二烯(**7q**): 无色油状液体, 产率 78%; ¹H NMR (CDCl₃) δ : 0.87~0.92 (m, 6H), 1.22~1.38 (m, 8H), 2.05~2.17 (m, 4H), 2.77~2.85 (m, 4H), 7.18~7.33 (m, 10H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ : 14.2, 14.3, 23.0, 23.1, 30.0, 30.4, 32.6, 32.7, 36.2, 37.4, 104.2, 109.0, 127.8, 127.8, 128.6, 128.6, 129.0, 129.1, 138.9, 138.9, 141.2, 148.6; IR ν : 3075, 3020, 2925, 1630, 1598, 1491, 1442, 764, 701 cm⁻¹; MS m/z : 502 (M⁺, 3), 271 (100); HRMS (EI) calcd for C₂₆H₃₂Br₂ 502.0871, found 502.0872.

6-正丁基-2,5-二烯丙基-1,1-二苯基-1,5-癸二烯(**7r**): 无色油状液体, 产率 73%; ¹H NMR (CDCl₃) δ : 0.84~

0.90 (m, 6H), 1.23~1.25 (m, 8H), 1.82~1.91 (m, 4H), 2.08 (s, 4H), 2.54~2.91 (q, $J=6.4$ Hz, 4H), 4.86~5.09 (m, 4H), 5.58~5.68 (m, 1H), 5.78~5.88 (m, 1H), 7.16~7.34 (m, 10H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 14.0, 14.2, 23.0, 23.1, 30.7, 31.3, 31.4, 35.8, 37.0, 114.4, 115.8, 126.2, 127.9, 128.0, 128.3, 129.0, 129.0, 129.6, 135.7, 136.7, 137.0, 137.3, 139.3, 142.9, 143.0; IR ν : 3077, 2956, 2859, 1635, 1598, 1491, 1443, 1073, 910, 761, 701 cm^{-1} ; MS m/z : 426 (M^+ , 3), 233 (100); HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{42}$ 426.3287, found 426.3286.

辅助材料(Supporting Information) 目标化合物的 ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR 和 MS 数据. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Xi, Z. *Top. Catal.* **2005**, *35*, 63.
(b) Xi, Z.; Li, Z. *Top. Organomet. Chem.* **2004**, *8*, 27.
(c) Jemmis, E. D.; Roy, S.; Burlakov, V. V.; Jiao, H.; Klahn, M.; Hansen, S.; Rosenthal, U. *Organometallics* **2010**, *29*, 76.
(d) Liu, J. H.; Zhang, W. X.; Guo, X. Y.; Hou, Z. M.; Xi, Z. F. *Organometallics* **2007**, *26*, 6812.
(e) Zhou, L.; Yamanaka, M.; Kanno, K.; Takahashi, T. *Heterocycles* **2008**, *76*, 923.
(f) Chen, C.; Xi, C. *Chin. Sci. Bull.* **2010**, *55*, 3235.
(g) Mao, K.; Fu, X.; Liu, D.; Li, S.; Liu, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 780 (in Chinese).
(毛彬彬, 付晓平, 刘丹, 李石, 刘元红, 有机化学, **2013**, *33*, 780.)
(h) Zhao, J.; Zhang, S.; Zhang, W.; Xi, Z. *Organometallics* **2011**, *30*, 3464.
(i) Zhang, S.; Zhao, J.; Zhang, W.; Xi, Z. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1626.
(j) Zhang, S.; Zhang, W.; Xi, Z. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8419.
(k) Wang, C.; Deng, L.; Yan, J.; Wang, H.; Luo, Q.; Zhang, W.; Xi, Z. *Chem. Commun.* **2009**, 4414.
(l) Xi, Z.; Zhang, W. *Synlett* **2008**, 2557.
- [2] (a) Geng, W. Z.; Wang, C.; Guang, J.; Hao, W.; Zhang, W. X.; Xi, Z. F. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8657.
(b) Wang, C.; Xi, Z. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1395.
(c) Hu, Q.; Lu, J.; Wang, C.; Wang, C.; Xi, Z. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6614.
(d) Lu, J.; Mao, G.; Zhang, W.; Xi, Z. *Chem. Commun.* **2005**, 4848.
(e) Xi, Z.; Fan, H.-T.; Mito, S.; Takahashi, T. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 108.
(f) Zhao, C.; Yan, J.; Xi, Z. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4355.
(g) Zhao, C.; Li, P.; Cao, X.; Xi, Z. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4292.
(h) Xi, Z.; Li, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2950.
- [3] (a) Zhang, W. X.; Zhang, S. G.; Xi, Z. F. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 541.
(b) Zhang, S. G.; Zhang, W. X.; Zhao, J.; Xi, Z. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14042.
(c) Zhang, W. X.; Zhang, S. G.; Sun, X. H.; Nishiura, M.; Hou, Z. M.; Xi, Z. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7227.
(d) Zhao, J.; Zhang, S.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270~271*, 2.
(e) Zhao, J.; Zhang, S.; Zhang, W.; Xi, Z. *Organometallics* **2012**, *31*, 8370.
- [4] For benzene and polycyclic aromatic hydrocarbon, see: (a) Li, S.; Takahashi, T. In *Transition-Metal-Mediated Aromatic Ring Construction*, Vol. 11, Ed.: Tanaka, K., John Wiley & Sons, Inc., **2013**, p. 299.
(b) Ni, Y.; Nakajima, K.; Kanno, K.; Takahashi, T. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3702.
(c) Seri, T.; Qu, H.; Zhou, L.; Kanno, K.; Takahashi, T. *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 388.
For Indene, see: (d) Ren, S.; Igarashi, E.; Nakajima, K.; Kanno, K.; Tamotsu, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7492.
For Co-oligomers of Thiophene Derivatives, see: (e) Payra, D.; Song, Z.; Kanno, K.; Takahashi, T. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1447.
For linear triene, see: (f) Kanno, K.; Igarashi, E.; Zhou, L.; Nakajima, K.; Takahashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5624.
- [5] (a) Yu, S.; Sun, R.; Chen, H.; Xie, X.; Liu, Y. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1.
(b) Yu, S.; Xiong, M.; Xie, X.; Liu, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 11596.
- [6] (a) Ren, S.; Chan, H. S.; Xie, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3862.
(b) Ren, S.; Chan, H. S.; Xie, Z. *Organometallics* **2009**, *28*, 4106.
- [7] (a) Ma, S. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1679.
(b) Cheng, X.; Jiang, X.; Yu, Y.; Ma, S. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8960.
(c) Ma, S. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2829.
(d) Hassan, H. *Curr. Org. Synth.* **2007**, *4*, 413.
- [8] (a) Bai, T.; Ma, S.; Jia, G. T. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 423.
(b) Suzuki, N.; Hashizume, D.; Koshino, H.; Chihara, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5198.
(c) Schmidt, J. R.; Duggan, D. M. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 318;
(d) Diversi, P.; Ingrosso, G.; Immirzi, A.; Zocck, M. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *104*, C1.
(e) Binger, P.; Langhauser, F.; Wedemann, P.; Gabor, B.; Mynott, R.; Kruger, C. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 39.
(f) Yin, J.; Abboud, K.; Jones, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8859.
(g) Brummond, K. M.; Kerekes, A. D.; Wan, H. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5156.
(h) Yin, J.; Jones, W. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 4395.
- [9] (a) Salvador, J. A. R.; Silvestre, S. M.; Pinto, R. M. A.; Santos, R. C.; LeRoux, C. *Top. Curr. Chem.* **2012**, *311*, 143.
(b) Gershenzon, J.; Dudareva, N. *Nat. Chem. Biol.* **2007**, *3*, 408.
- [10] (a) Lima, A. F.; Borges, G. R.; Candeco, L. M.; Pinto, J. C.; Nele, M.; Liberman, S. *Polimeros* **2012**, *22*, 253.
(b) Shi, X. C.; Tang, X. Y.; Li, Y. S. *Polymer* **2011**, *52*, 3053.
(c) Shi, X. C.; Wang, Y. X.; Liu, J. Y.; Cui, D. M.; Men, Y. F.; Li, Y. S. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1062.
- [11] (a) Harrison, J. G.; Tantillo, D. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14756.
(b) Graulich, N. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 172.
(c) Gul, S.; Schoenebeck, F.; Aviyente, V.; Houk, K. N. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2115.
(d) Almendros, P.; Aragoncillo, C.; Cabrero, G.; Callejo, R.; Carrascosa, R.; Luna, A.; del Campo, T. M.; Pardo, M. C.; Quiros, M. T.; Redondo, M. C.; Rodriguez-Ranera, C.; Rodriguez-Vicente, A.; Ruiz, M. P. *ARKIVOC* **2010**, 74.
- [12] Zheng, W. X.; Wu, Y. F.; Zheng, F. F.; Hu, L. F.; Hong, Y. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4702.
- [13] Takahashi, T.; Xi, Z.; Yamazaki, A.; Liu, Y.; Nakajima, K.; Kotora, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1672.

- [14] (a) Wu, Y.; Zheng, W.; Zheng, F.; Yan, W. *J. Hangzhou Normal Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **2010**, *9*, 124 (in Chinese).
(吴阳锋, 郑卫新, 郑芬芬, 严微微, 杭州师范大学学报(自然科学版), **2010**, *9*, 124.)
(b) Hu, L.; Zhang, Y.; Hong, Y.; Chen, C.; Mao, G.; Zheng, W. *J. Hangzhou Normal Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **2012**, *11*, 346 (in Chinese).
(胡麟峰, 章彦靖, 洪雅, 陈聪, 毛国梁, 郑卫新, 杭州师范大学学报(自然科学版), **2012**, *11*, 346.)
- [15] Bertrand, M. P.; Surzur, J. M.; Oumar-Mahamat, H.; Moustrou, C. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3089.

(Zhao, X.)