光照条件下碳-硅键断裂及其溴代反应研究

孙 京^a 彭新华^{*,a} 郭 浩^{*,b}^(a) 南京理工大学化工学院 南京 210094^(b) 复旦大学化学系 上海 200433

摘要 研究了在高能量紫外光照条件下, 苄基硅试剂的碳-硅键断裂过程及随后的高效溴代反应. 该反应在紫外光照条件下, 室温下即可温和且高效地进行, 从而发展了一套新型的由苄基硅试剂合成苄基溴代物的方法. 同时提出了该反应的可能机理.

关键词 光化学; 溴代反应; 机理; 自由基反应; 有机硅试剂

Studies on Photoinduced Carbon-Silicon Bond Cleavage and Subsequent Bromination Reaction

Sun, Jing^a Peng, Xinhua^{*,a} Guo, Hao^{*,b}^(a) School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094^(b) Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433

Abstract A novel photoinduced bromination of benzylsilanes is reported. This reaction undergoes smoothly under UV irradiation at room temperature via two key steps: C—Si bond cleavage and subsequent bromination, which presents a new protocol to the synthesis of benzyl bromides. In addition, a possible mechanism of this reaction is proposed.

Keywords photochemistry; bromination; mechanism; radical reactions; organosilanes

苄基卤代物作为合成医药、农药、染料、香料的重要原料而被广泛应用^[1~4]. 同时, 它也是合成各种精细化学品和生物活性化合物的常用中间体^[5~8]. 发展高效合成苄基溴代物的方法无论是在有机合成中还是在工业生产过程中的都是一项重要的研究课题^[9~12].

到目前为止, 从有机硅试剂出发, 经过溴代反应过程, 而高效生成相应的溴代物的方法报道还比较少见^[13,14]. 这也许是因为从比较昂贵的有机硅试剂出发来合成相对廉价的溴代物并不经济. 然而从合成方法学的角度讲, 发展高效的有机硅试剂的溴代反应是对合成方法学的有益补充. 从事此类反应的研究, 有助于推动有机化学的发展. 我们小组在之前的研究工作中发展了一套溴试剂催化的苄基硅试剂在光照条件下的脱硅及氧化反应^[15]. 在此类反应中, 溴原子参与的单电子转移促进的碳-硅键断裂是一个关键步骤. 为了扩展此类反应, 我们小组又进行了其它研究. 在这里我们将报道: 有机

硅试剂在光照条件下高效转化为相应苄溴类化合物的方法.

1 结果与讨论

1.1 反应条件优化

首先, 我们选取 4-甲氧基苄基三甲基硅烷(**1a**)作为标准反应底物, *N*-溴代丁二酰亚胺(NBS)作为溴源, 考察了溶剂效应和激发光能量对该反应的影响, 实验结果见表 1. 从实验结果我们可以发现, 在 185&254 nm 光照条件下, 以四氢呋喃作溶剂时, 该反应不能进行(表 1, Entry 1). 当以乙酸乙酯或丙酮作溶剂时, 分别得到了 14%和 28%的目标产物(表 1, Entries 2, 3). 当以甲醇或二氯甲烷作溶剂时, 能够以 31%的产率得到目标产物(表 1, Entries 4, 5). 令我们高兴的是, 当以乙腈作溶剂时, 该反应可以以 74%的分离产率生成目标产物(表 1, Entry 6). 因此, 选择乙腈作为该反应的标准溶剂. 在此

* E-mail: xinhpeng@njut.edu.cn, hao_guo@fudan.edu.cn

Received December 17, 2014; revised January 14, 2015; published online February 2, 2015.

Project supported by the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (No. 20110071120004).

教育部高等学校博士学科点专项科研基金(No. 20110071120004)资助项目.

基础上, 我们又进一步考察了激发光能量对该反应的影响. 尝试着降低激发光的能量, 发现当激发光波长为 254 nm 时, 反应的产率降到了 64%(表 1, Entry 7). 当激发光波长为 313 nm 时, 反应的产率降到了 59%(表 1, Entry 8). 进一步提高激发光波长至 365 nm 时, 反应的产率有所上升为 70%(表 1, Entry 9), 但依然低于激发光波长为 185&254 nm 时的收率(表 1, Entry 9). 于是, 选取 185&254 nm 作为该反应的光照条件. 最终, 我们确定了该反应的最佳反应条件为: 室温下以乙腈为溶剂, 在 185&254 nm 紫外光条件下进行.

表 1 反应条件优化^a

Table 1 Optimization of the reaction conditions

Entry	Solvent	Wavelength/nm	Time/h	Yield ^b / % of 2a
1	THF	185&254	8	NR
2	EtOAc	185&254	2.5	14
3	Acetone	185&254	2	28
4	Methanol	185&254	2.5	31
5	CH ₂ Cl ₂	185&254	1.5	31
6	MeCN	185&254	1.5	80 (74) ^c
7	MeCN	254	2	64
8	MeCN	313	2	59
9	MeCN	365	2	70

^a A solution of **1a** (0.2 mmol) and NBS (0.2 mmol) in deaerated solvent (10 mL) in a quartz reaction tube was irradiated by a Matrix-10 reactor with sixteen ultraviolet lamps (10 W per lamp) at r.t. under argon atmosphere. ^b Yield based on ¹H NMR analysis of the crude reaction mixture using CH₂Br₂ as the internal standard. ^c Isolated yield.

1.2 普适性研究

在最佳反应条件下, 我们对反应体系的底物普适性进行了考察, 如表 2 所示. 实验结果表明: 当苯环上连有强给电子基团时, 比如甲氧基、乙氧基、苄氧基、苯氧基, 该反应能够顺利进行, 以中等到良好的分离产率生成目标产物(表 2, Entries 1~4). 而当苯环上连有弱给电子基团时, 比如甲基, 该反应也可以以良好的收率得到相应的苄溴化合物(表 2, Entry 5). 当苯环上连有弱拉电子基团时, 比如氯原子, 在反应底物完全消失之后, 无法分离到任何目标产物, 仅能观察到少量无法鉴定的副产物的生成(表 2, Entry 6). 当苯环上连有强拉电子基团时, 比如羧基、酰胺基, 该反应仅能得到非常复杂的反应产物(表 2, Entries 7, 8). 进一步的研究还表明: 该反应不仅仅适用于苯基取代的底物, 对于其它稠环芳香族化合物, 比如萘和蒽, 该反应同样可以顺利进行, 目标产物的产率可以达到良好到中等(表 2, Entries 9~11).

接下来, 我们又对其它硅基取代的苄基硅试剂的反应性进行了考察(表 3). 实验结果表明: 三甲基硅基、二

表 2 **1a**~**1k** 的光化学反应^aTable 2 The photoreaction of **1a**~**1k**

Entry	1	Ar	Time/h	2	Yield/ % of 2
1	1a	4-MeOC ₆ H ₄	1.5	2a	74
2	1b	4-EtOC ₆ H ₄	1.5	2b	82
3	1c	4-PhCH ₂ OC ₆ H ₄	1.5	2c	63
4	1d	4-PhOC ₆ H ₄	2	2d	63
5	1e	2,3,4,5,6-MeC ₆	1.5	2e	83
6	1f	4-ClC ₆ H ₄	3	2f	Trace ^c
7	1g	4-HOOC ₆ H ₄	4	2g	Complicated
8	1h	4-[(i-Pr) ₂ N(O)C]C ₆ H ₄	2	2h	Complicated
9	1i	1-Naphthyl	8	2i	72
10	1j	2-Naphthyl	4	2j	63
11	1k	9-Anthracenyl	4	2k	86

^a A solution of **1** (0.2 mmol) and NBS (0.2 mmol) in deaerated MeCN (10 mL) in a quartz reaction tube was irradiated by a Matrix185-10 reactor with sixteen 185&254 nm ultraviolet lamps (10 W per lamp) at r.t. under argon atmosphere. ^b Isolated yield. ^c Some unidentified products were formed.

甲基乙基硅基、三乙基硅基、二甲基苯基硅基取代的苄基硅试剂都可以顺利进行此反应, 以良好的产率获得目标产物.

表 3 **1a** 和 **1l**~**1n** 的光化学反应^aTable 3 The photoreaction of **1a** and **1l**~**1n**

Entry	1	R	Time/h	Yield ^b / % of 2a
1	1a	SiMe ₃	1.5	74
2	1l	SiEtMe ₂	1.5	71
3	1m	SiEt ₃	1.5	80
4	1n	SiPhMe ₂	1.5	70

^a A solution of **1** (0.2 mmol) and NBS (0.2 mmol) in deaerated MeCN (10 mL) in a quartz reaction tube was irradiated by a Matrix185-10 reactor with sixteen 185&254 nm ultraviolet lamps (10 W per lamp) at r.t. under argon atmosphere. ^b Isolated yield.

另外, 值得说明的是: 在上述底物普适性的研究过程中, 没有观测到任何二溴产物的生成.

1.3 机理研究

根据上述实验结果及相关文献报道^[16~21], 我们提出了该反应可能的机理(Scheme 1). 首先, 在紫外光照条件下, *N*-溴代丁二酰亚胺的氮-溴键发生均裂生成了溴自由基^[16,17], 溴自由基与苄基三甲硅烷(**1**)发生了单电子转移(SET)过程生成了中间体 **3**^[18], 而中间体 **3** 在乙腈溶剂的作用下快速地发生脱硅反应, 从而生成苄基自由基 **4**^[19]. 同时, 溶液中的溴负离子与硅烷正离子结合生成了溴硅烷 **5**. 在紫外光照条件下, 溴硅烷 **5** 的溴-

硅键发生均裂再次生成溴自由基. 最后苄基自由基 **4** 与溴自由基发生偶联反应, 从而生成了最终产物 **2**. 在这里, 溴原子起到了两个作用. 首先, 它是促进碳-硅键断裂的单电子转移(SET)的媒介. 其次, 它是生成最终产物的溴来源. 在整个过程中, 光照条件下由氮-溴键和硅-溴键发生均裂从而得到溴原子是非常重要的关键步骤.

图式 1 可能的反应机理

Scheme 1 The possible reaction mechanism

2 结论

发展了一套光引发的有机硅试剂通过单电子转移脱硅随后发生溴代反应, 从而高效合成苄溴类化合物的方法. 通过对该反应细致的研究我们提出了反应的可能机理. 在整个反应过程中, 溴原子起了两次关键的作用. 第一次是作为单电子转移的媒介, 促使碳-硅键的高效断裂; 第二次是作为溴源, 从而最终完成向苄溴产品的转化. 光照是实现氮-溴键和硅-溴键均裂, 从而生成溴原子的必要条件. 本研究丰富了溴代反应的有机合成方法学, 为苄溴类化合物的合成提供了一条新的途径.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

所有光化学反应均在 Matrix-10 型光反应器中进行; ^1H NMR (400 MHz) 和 ^{13}C NMR (100 MHz) 检测采用 AVANCE III 400 核磁共振仪; 红外检测采用 AVATAR360 型(FT-IR)红外光谱仪; HRMS (ESI) 检测采用 APEX IIITM ESI-FTICRMS 质谱仪; HRMS (EI) 检测采用 Water GCT CA176 质谱仪; 熔点检测采用 WRS-2 熔点仪. 无水溶剂均由实验室蒸馏所制; 化合物 **1a**^[20], **1d**^[21], **1e**^[22], **1f**^[23], **1g**^[24], **1h**^[25], **1i**^[26], **1j**^[27], **1k**^[28], 根据相

关文献自制; 其它试剂药品全部从市场直接购买.

3.2 实验方法

3.2.1 原料的合成

以 **1b** 为例, 在无水无氧, 氩气保护条件下, 向装有磁子的 50 mL 圆底烧瓶中依次加入镁条(250 mg, 10.4 mmol)、无水四氢呋喃(5 mL)、三甲基氯硅烷(2 mL, 16.0 mmol)和一粒碘. 室温下搅拌 15 min 后, 逐滴加入溶于 6 mL 无水四氢呋喃的 4-乙氧基苄氯(990 mg, 5.8 mmol), 室温下搅拌 12 h. 反应结束后, 加入 10 mL 饱和氯化铵溶液淬灭反应, 乙酸乙酯萃取(10 mL $\times$ 3), 无水硫酸镁干燥. 干燥后的有机相脱出溶剂, 经快速柱层析分离得到 752 mg 化合物 **1b**, 产率 62%. 化合物 **1c** 按类似方法合成.

4-乙氧基苄基三甲基硅烷(**1b**): 无色液体, 产率 62%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.96 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.83 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 4.04 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 2.07 (s, 2H), 1.45 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 0.05 (s, 9H); ^{13}C NMR δ : 155.8, 132.1, 128.7, 114.2, 63.2, 25.6, 14.9, -2.0; IR (neat) ν : 1613, 1577, 1510, 1479 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{OSi}$ ($\text{M}+\text{H}^+$) 209.1356, found 209.1352.

4-苄氧基苄基三甲基硅烷(**1c**): 白色固体, 产率 83%. m.p. 67.1~67.6 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.46~7.31 (m, 5H), 6.93 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.86 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 5.03 (s, 2H), 2.02 (s, 2H), -0.01 (s, 9H); ^{13}C NMR δ : 155.8, 137.4, 132.7, 128.8, 128.5, 127.8, 127.5, 114.6, 70.1, 25.7, -2.0; IR (KBr) ν : 1605, 1576, 1514, 1448, 1407 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{OSi}$ ($\text{M}+\text{H}^+$) 271.1513, found 271.1516.

4-甲氧基苄基乙基二甲基硅烷(**1l**): 在无水无氧, 氩气保护条件下, 向装有磁子的 50 mL 圆底烧瓶中依次加入镁条(150 mg, 6.3 mmol)、无水四氢呋喃(10 mL)、乙基二甲基氯硅烷(1.4 mL, 10.0 mmol)和一粒碘. 室温下搅拌 15 min 后, 逐滴加入溶于 10 mL 无水四氢呋喃的 4-甲氧基苄氯(678 μL , 5.0 mmol), 室温下搅拌 12 h. 反应结束后, 加入 10 mL 饱和氯化铵溶液淬灭反应, 乙酸乙酯萃取(10 mL $\times$ 3), 无水硫酸镁干燥. 干燥后的有机相脱出溶剂, 经快速柱层析分离得到 697 mg 化合物 **1l**, 无色液体, 产率 67%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.92 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.78 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 3.78 (s, 3H), 2.01 (s, 2H), 0.93 (t, $J=8.0$ Hz, 3H), 0.48 (q, $J=8.0$ Hz, 2H), -0.05 (s, 6H); ^{13}C NMR δ : 156.5, 132.3, 128.8, 113.4, 55.2, 23.6, 7.2, 6.4, -4.4; IR (neat) ν : 1614, 1585, 1508, 1469 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{OSi}$ ($\text{M}+\text{H}^+$) 209.1356, found 209.1356.

4-甲氧基苄基三乙基硅烷(**1m**): 在无水无氧, 氩气

保护条件下, 向装有磁子的 50 mL 圆底烧瓶中依次加入镁条(152 mg, 6.3 mmol)、无水四氢呋喃(20 mL)、三乙基氯硅烷(1.7 mL, 10.0 mmol)和一粒碘。室温下搅拌 15 min 后, 逐滴加入溶于 5 mL 无水四氢呋喃的 4-甲氧基苄氯(678 μ L, 5.0 mmol), 室温下搅拌 19 h。反应结束后, 加入 10 mL 饱和氯化铵溶液淬灭反应, 乙酸乙酯萃取(10 mL $\times$ 3), 无水硫酸镁干燥。干燥后的有机相脱出溶剂, 经快速柱层析分离得到 710 mg 化合物 **1m**, 无色液体, 产率 60%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.93 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.76 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 3.76 (s, 3H), 2.02 (s, 2H), 0.91 (t, $J=8.0$ Hz, 9H), 0.49 (q, $J=8.0$ Hz, 6H); ^{13}C NMR δ : 156.4, 132.4, 128.8, 113.6, 55.2, 20.2, 7.3, 2.9; IR (neat) ν : 1617, 1582, 1511, 1466 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{OSi}$ ($\text{M}+\text{H}^+$) 237.1669, found 237.1663.

4-甲氧基苄基苯基二甲基硅烷(**1n**): 在无水无氧, 氩气保护条件下, 向装有磁子的 50 mL 圆底烧瓶中依次加入镁条(155 mg, 6.5 mmol)、无水四氢呋喃(20 mL)、苯基二甲基氯硅烷(1.7 mL, 10.0 mmol)和一粒碘。室温下搅拌 15 min 后, 逐滴加入溶于 5 mL 无水四氢呋喃的 4-甲氧基苄氯(678 μ L, 5.0 mmol), 室温下搅拌 12 h。反应结束后, 加入 20 mL 饱和氯化铵溶液淬灭反应, 乙酸乙酯萃取(20 mL $\times$ 3), 无水硫酸镁干燥。干燥后的有机相脱出溶剂, 经快速柱层析分离得到 953 mg 化合物 **1n**, 无色液体, 产率 74%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.47~7.43 (m, 2H), 7.37~7.32 (m, 3H), 6.84 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.74 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 3.76 (s, 3H), 2.23 (s, 2H), 0.23 (s, 6H); ^{13}C NMR δ : 156.6, 138.6, 133.7, 131.5, 129.1, 129.0, 127.7, 113.6, 55.2, 24.8, -3.5; IR (neat) ν : 1614, 1582, 1508, 1463, 1439, 1425 cm^{-1} ; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{OSi}$ 256.1283, found 256.1282.

3.2.2 光反应标准方法

在无水无氧, 氩气保护条件下, 向 10 mL 石英反应管依次加入 *N*-溴代丁二酰亚胺(0.2 mmol)、苄基三甲基硅烷 **1** (0.2 mmol)、无水乙腈(10 mL), 之后经氩气超声脱气 10 min。在 Matrix185-10 光化学反应器中室温条件下反应至 TLC 监测反应结束。反应液脱出大部分溶剂后, 用饱和碳酸氢钠溶液洗涤, 乙醚萃取, 无水硫酸钠干燥。干燥后的有机相经快速柱层析纯化得到产物 **2**。

4-甲氧基苄溴(**2a**)^[29]: 黄色液体, 产率 74%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.30 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.85 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 4.48 (s, 2H), 3.78 (s, 3H)。

4-乙氧基苄溴(**2b**): 黄色液体, 产率 82%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.35~7.30 (m, 2H), 6.89~6.85 (m, 2H), 4.52 (s, 2H), 4.03 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 1.44 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 159.0, 130.3,

129.6, 114.6, 63.3, 34.0, 14.7; IR (neat) ν : 1712, 1611, 1511, 1472 cm^{-1} ; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BrO}$ 213.9993, found 213.9992.

4-苄氧基苄溴(**2c**)^[30]: 淡黄色固体, 产率 63%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.46~7.31 (m, 7H), 6.96~6.92 (m, 2H), 5.07 (s, 2H), 4.51 (s, 2H)。

4-苯氧基苄溴(**2d**)^[31]: 淡黄色液体, 产率 66%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.38~7.32 (m, 4H), 7.16~7.10 (m, 1H), 7.05~6.98 (m, 2H), 6.98~6.93 (m, 2H), 4.51 (s, 2H)。

五甲基苄溴(**2e**)^[32]: 白色固体, 产率 83%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 4.66 (s, 2H), 2.34 (s, 6H), 2.24~2.22 (m, 9H)。

1-溴甲基萘(**2i**)^[33]: 白色固体, 产率 72%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.16 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 7.90~7.80 (m, 2H), 7.66~7.58 (m, 1H), 7.57~7.46 (m, 2H), 7.45~7.36 (m, 1H), 4.97 (s, 2H)。

2-溴甲基萘(**2j**)^[34]: 浅棕色固体, 产率 63%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.89~7.79 (m, 4H), 7.57~7.47 (m, 3H), 4.69 (s, 2H)。

9-溴甲基蒽(**2k**)^[35]: 黄色固体, 产率 86%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.49 (s, 1H), 8.30 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 8.04 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.64 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.50 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 5.54 (s, 2H)。

辅助材料(Supporting Information) 所合成目标化合物的 NMR 图谱。这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>) 上下载。

References

- [1] Klein, S. M.; Zhang, C.; Jiang, Y. L. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 2638.
- [2] Stefely, J. A.; Palchadhuri, R.; Miller, P. A.; Peterson, R. J.; Monraski, G. C.; Hergenrother, P. J.; Miller, M. J. *J. Med. Chem.* **2010**, 53, 3389.
- [3] Firouzabadi, H.; Iranpoor, N.; Ebrahimzadeh, F. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 1771.
- [4] Manna, S.; Falck, J. R. *Synth. Commun.* **1985**, 15, 663.
- [5] González-Bobes, F.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5360.
- [6] Kamal, A.; Chouhan, G. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 1489.
- [7] Tongkate, P.; Pluempunapat, W.; Chavasiri, W. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 1146.
- [8] (a) Joseph, K. M.; Larraza-Sanchez, I. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 13.
(b) Liu, T. L.; Zhou, Y. B. *Chin. J. Org. Chem.* **2000**, 20, 758 (in Chinese).
(刘天麟, 周懿波, 有机化学, **2000**, 20, 758.)
(c) Wang, N.; Li, W.; Zhang, L.; Gao, Y.; Ji, C.; Chen, Y.; Chai, X.; Sun, H.; Bi, Y.; Wu, Q.; Meng, Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32, 922 (in Chinese).
(王楠, 李文娟, 张雷, 高一军, 冀春梅, 陈莹, 柴晓云, 孙海军,

- 毕毅, 吴从业, 孟庆国, 有机化学, **2012**, 32, 922.)
- [9] Larock, R. C. *Comprehensive Organic Transformations: A Guide to Functional Group Preparations*, 2nd ed., Wiley-VCH, New York, **1999**.
- [10] Cantillo, D.; Frutos, O.; Rincon, J. A.; Mateos, C.; Kappe, C. O. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 223.
- [11] (a) Podgoršek, A.; Stavber, S.; Zupan, M.; Iskra, J. *Tetrahedron* **2009**, 65, 4429.
(b) Sheng, C. Q.; Li, Z. F.; Yang, C. J.; Lai, G. Q.; Qiu, H. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, 28, 515 (in Chinese).
(盛春荠, 李志芳, 杨成军, 来国桥, 邱化玉, 有机化学, **2008**, 28, 515.)
- [12] Gawande, M. B.; Deshpande, S. S.; Satam, J. R.; Jayaram, R. V. *Catal. Commun.* **2007**, 8, 576.
- [13] Baciocchi, E.; Crescenzi, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 658.
- [14] Bordeau, M.; Villeneuve, P.; Bennetau, B.; Dunoguès, J. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 331, 169.
- [15] Sun, J.; Wang, Y.; Han, L.; Xu, D.; Chen, Y.; Peng, X.; Guo, H. *Org. Chem. Front.* **2014**, 1, 1201.
- [16] Day, J. C.; Govindaraj, N.; McBain, D. S.; Skell, P. S.; Tanko, J. M. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4959.
- [17] Lüning, U.; Skell, P. S. *Tetrahedron* **1985**, 41, 4289.
- [18] Baciocchi, E.; Crescenzi, M.; Giacco, T. D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 3377.
- [19] Tamai, T.; Mizuno, K.; Hashida, I.; Otsuji, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 3747.
- [20] Coughlin, D. J.; Salomon, R. G. *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3784.
- [21] Ishibashi, H.; Nakatani, H.; Umei, Y.; Yamamoto, W.; Ikeda, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1987**, 589.
- [22] Maruyama, T.; Mizuno, Y.; Shimizu, I.; Suga, S.; Yoshida, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1902.
- [23] Protti, S.; Ravelli, D.; Mannucci, B.; Albini, A.; Fagnoni, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 8577.
- [24] Stern, A. J.; Swenton, J. S. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2953.
- [25] Das, M.; O'Shea, D. F. *Tetrahedron* **2013**, 69, 6448.
- [26] Tatsuya, S.; Yoshihiro, M.; Susumu, K.; Naoki, K. *Chem. Lett.* **1985**, 463.
- [27] Huckins, J. R.; Rychnovsky, S. D. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 10135.
- [28] Bailey, S. I.; Colgan, D.; Engelhardt, L. M.; Leung, W.; Papasergion, R. I.; Raston, C. L.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 603.
- [29] Khartulyari, A. S.; Kapur, M.; Maier, M. E. *Org. Lett.* **2006**, 8, 5833.
- [30] Flaherty, D. P.; Kiyota, T.; Dong, Y.; Ikezu, T.; Vennerstrom, J. L. *J. Med. Chem.* **2010**, 53, 7922.
- [31] Christiansen, E.; Due-Hansen, M. E.; Urban, C.; Merten, N.; Pfeleiderer, M.; Karlsen, K. K.; Rasmussen, S. S.; Steensgaard, M.; Hamacher, A.; Schmidt, J.; Drewke, C.; Petersen, R. K.; Kristiansen, K.; Ullrich, S.; Kostenis, E.; Kassack, M. U.; Ulven, T. *ACS Med. Chem. Lett.* **2010**, 1, 345.
- [32] Seklne, Y.; Bockelheide, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1777.
- [33] Cui, X.; Guan, Y.; Li, N.; Lv, H.; Fu, L.; Guo, K.; Fan, X. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 90.
- [34] Suarez, D.; Laval, G.; Tu, S.; Jiang, D.; Robinson, C. L.; Scott, R.; Golding, B. T. *Synthesis* **2009**, 1807.
- [35] Shu, C.; Chen, C.-B.; Chen, W.-X.; Ye, L.-W. *Org. Lett.* **2013**, 12, 5542.

(Li, L.; Fan, Y.)