Me₃SiCl 促进亚铁氰化钾为氰源的 α,β -不饱和酮的共轭氢氰化

杨靖亚* 占宝华 马 奔 向现成 保云芬 李 政

(西北师范大学化学化工学院 兰州 730070)

摘要 发展了一种以无毒的亚铁氰化钾为环境友好氰源、Me₃SiCl 促进的 α,β -不饱和酮的共轭氢氰化方法。采用“一锅法”，中间体三甲基硅氰无需分离。在 1 mol% Cs₂CO₃ 催化下，芳香类和脂肪类 α,β -不饱和酮专一区域选择性地转化为相应的共轭氢氰化产物 β -氰基酮。不使用传统的剧毒氰化试剂以及反应活性中间体三甲基硅氰无需分离等特点使得该方法具有较好的应用前景。

关键词 Michael 加成；氰化物； α,β -不饱和酮；绿色化学；亚铁氰化钾

Me₃SiCl-Promoted Conjugate Hydrocyanation of α,β -Unsaturated Ketones Using Potassium Hexacyanoferrate(II) as Cyanide Source

Yang, Jingya* Zhan, Baohua Ma, Ben Xiang, Xiancheng Bao, Yunfen Li, Zheng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract A Me₃SiCl-promoted conjugate hydrocyanation of α,β -unsaturated ketones using non-toxic potassium hexacyanoferrate(II) as an eco-friendly cyanide source is described. By “one-pot” procedure, the intermediate, trimethylsilyl cyanide, does not need separation. With 1 mol% Cs₂CO₃ as catalyst, a variety of aromatic and aliphatic α,β -unsaturated ketones afforded the corresponding β -cyano ketones regioselectivity exclusively. Avoiding the traditional highly toxic cyanide and without separation of the reactive intermediate trimethylsilyl cyanide make this protocol more practical.

Keywords Michael addition; cyanides; α,β -unsaturated ketones; green chemistry; potassium hexacyanoferrate(II)

α,β -不饱和羰基化合物的共轭氢氰化反应是有机合成中构建碳-碳键的重要方法之一。其中， α,β -不饱和酮的共轭氢氰化广泛应用于生物活性分子^[1]、天然产物^[2]和药物^[3]合成中。化学工作者使用多种氰源成功实现了这一转化(包括不对称催化反应)，取得了丰硕成果(Figure 1)。

其中，以 HCN^[4]、KCN^[5]和 Et₂AlCN^[6]为氰源得到广泛研究，但这些传统氰化试剂极毒。三甲基硅氰(TMSCN)^[7]是 α,β -不饱和酮的共轭氢氰化反应研究中普遍使用的氰源，但 TMSCN 对湿气敏感，容易释放出剧毒的 HCN，且价格相对昂贵。丙酮氰醇^[8]和二苯甲酮氰醇^[9]也可作为氰源，但也不稳定，容易释放出 HCN。最近，文献报道丙二腈^[10]和四乙基氰化铵^[11]可作为一种新型氰源应用于这一转化，但其毒性依然较大。因此，

图 1 α,β -不饱和酮的共轭氢氰化反应中报道的氰源
Figure 1 Reported “CN” sources in conjugate hydrocyanation of α,β -unsaturated ketones.

从绿色化学的角度出发，探索一种价廉易得、低毒或者无毒的新型氰源具有一定的积极意义和挑战性。最近，我们课题组报道了一种以亚铁氰化钾为环境友好氰源

* E-mail: yangjy@nwnu.edu.cn

Received January 15, 2015; revised January 27, 2015; published online February 5, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21362034 and 21162026), the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (No. 20136203120005) and the University Scientific Research Project of Gansu Province (No. 2013B-003).

国家自然科学基金(Nos. 21362034, 21162026)、高等学校博士学科点专项科研基金(No. 20136203120005)和甘肃省高等学校科研(No. 2013B-003)资助项目。

的 α,β -不饱和酮的共轭氢氰化反应方法^[12].

亚铁氰化钾, 分子式为 $K_4[Fe(CN)_6]$, 是煤化工的副产物, 市售以吨计, 比 KCN 还便宜. 亚铁氰化钾无毒, 甚至可以用作食品工业中的金属沉降剂和食盐抗结剂. 2004 年, Beller 课题组^[13]开创性地将 $K_4[Fe(CN)_6]$ 成功应用于卤代芳烃的氰化反应. 随后, 化学工作者相继报道了芳基卤^[14,15]、杂芳基卤^[15g,16]、三氟甲磺酸芳酯^[17]和苄基氯^[18]与 $K_4[Fe(CN)_6]$ 的多种氰化反应方法. 最近, $K_4[Fe(CN)_6]$ 作为氰源也被成功应用于一些其它氰化转化中^[19].

亚铁氰化钾非常稳定, 常规条件下很难参与有机反应. 因此, 促进剂的选择尤为关键. 之前, 我们发现苯甲酰氯可以充当这一角色, 能够将 $K_4[Fe(CN)_6]$ 转化为中间体苯甲酰氰进一步参与反应, 并成功实现了 α,β -不饱和酮^[12]、 α,β -不饱和酯^[20]以及磺酰亚胺^[21]的共轭氢氰化. 鉴于此, 我们设想能否将 $K_4[Fe(CN)_6]$ 原位转化为反应活性更高、应用更为广泛的中间体 TMSCN, 不经分离直接参与反应. 文献调研发现, TMSCl 与 Et_2AlCN ^[22]或 $NaCN$ ^[23]作用转化为 TMSCN 应用于氰化反应已有报道, 但尚未见其活化 $K_4[Fe(CN)_6]$ 应用于有机氰化反应的例子. 2008 年, 李振江等^[24]的专利公布了一种 TMSCl 与 $K_4[Fe(CN)_6]$ 反应制备 TMSCN 的方法, 但需要使用价格昂贵且剧毒的氰化银作催化剂. 除了我们之前的工作^[12], 尚未见 $K_4[Fe(CN)_6]$ 作为氰源应用于 α,β -不饱和酮共轭氢氰化反应的其它报道. 在此, 我们报道了一种 TMSCl 促进 $K_4[Fe(CN)_6]$ 与 α,β -不饱和酮的“一锅法”共轭氢氰化反应策略. 与课题组之前工作相比较, 以 TMSCl 代替苯甲酰氯, 能够在较低的温度下生成反应活性更高的中间体 TMSCN, 且催化剂用量更低, 底物耐受性更好, 操作性强(Scheme 1).

1 结果与讨论

1.1 反应条件优化

为了探索最佳反应条件, 我们以 $K_4[Fe(CN)_6]$ 和查尔酮(**1a**)为模板反应进行优化(Eq. 1). 首先, 以 TMSCl 为促进剂, 对第一步反应活化剂和第二步反应催化剂进行了筛选(表 1). 结果表明, 不加任何活化剂, 根本没有反应发生(表 1, Entry 1). 通过仔细筛选, 发现同时使用 PEG-400 和 ZnI_2 作活化剂, 可以有效促进反应, 以 92% 的高产率得到目标产物 β -氰基酮 **2a**(表 1, Entry 4), 二者缺一不可(表 1, Entries 2, 3). 我们推测 PEG-400 作为相转移催化剂(PTC)能够与 $K_4[Fe(CN)_6]$ 形成稳定的 $(K-PEG400)^+$ 和 $(Fe-PEG400)^{2+}$ 络合物, 从而释放出自由的氰根离子参与反应^[19a,25]. 用其它相转移催化剂如四丁基溴化铵(TBAB)、四丁基碘化铵(TBAI)和 18-冠-6

Our previous work:

This work:

图式 1 本文工作与我们之前工作的比较

Scheme 1 Comparison of this work with our previous one

代替 PEG-400, 没有或只有痕量 **2a** 产物生成(表 1, Entries 5~7). 对第二步反应催化剂的筛选表明, 不加催化剂时, 无目标产物生成(表 1, Entry 8). 相较于 Cs_2CO_3 , 考察的其它碱催化活性低, 得不到理想的反应结果(表 1, Entries 9~12), 这也和文献报道结果一致^[17]. 当用 KI 代替 ZnI_2 时, 只获得 80% 的产率(表 1, Entry 13). 需要说明的是, 反应第一步使用含水的 $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ 或者未干燥的溶剂会导致 TMSCl 水解, 生成三甲基硅醇和六甲基二硅氧烷.

接下来, 以 PEG-400 和 ZnI_2 作活化剂、1 mol% 的 Cs_2CO_3 作催化剂, 就溶剂对反应的影响进行考察, 发现溶剂对反应结果影响显著(表 2). 当以乙醚、THF、二氧六环、二氯甲烷、乙腈、异丙醇和 DMF 作溶剂时, 没有反应发生, 在正己烷、甲苯和乙醇中也只能以很低的产率得到目标产物(表 2, Entries 1~10). 推测起来, 可能是因为 $K_4[Fe(CN)_6]$ 在大多数溶剂中很难溶解所致. 而在常用偶极非质子溶剂中, DMSO 的极性最大, 对硬金属阳离子溶解性更好, 相反阴离子则在其中很难溶解从而具有较高的反应活性, 因此, 含钠离子或钾离子的无机盐溶解在 DMSO 中会使阴离子“裸露”从而增强

表 1 活化剂和催化剂的筛选^a

Table 1 Activators and catalysts screening for the model reaction

Entry	Activator	Catalyst	Yield ^b /%
1	—	Cs ₂ CO ₃	0
2	PEG-400	Cs ₂ CO ₃	0
3	ZnI ₂	Cs ₂ CO ₃	0
4	PEG-400, ZnI ₂	Cs ₂ CO ₃	92
5	TBAB, ZnI ₂	Cs ₂ CO ₃	Trace
6	TBAI, ZnI ₂	Cs ₂ CO ₃	Trace
7	18-crown-6, ZnI ₂	Cs ₂ CO ₃	0
8	PEG-400, ZnI ₂	—	0
9	PEG-400, ZnI ₂	Na ₂ CO ₃	9
10	PEG-400, ZnI ₂	K ₂ CO ₃	10
11	PEG-400, ZnI ₂	NaOH	15
12	PEG-400, ZnI ₂	KOH	20
13	PEG-400, KI	Cs ₂ CO ₃	80

^a 反应条件: K₄[Fe(CN)₆] (0.1 mmol), Me₃SiCl (0.8 mmol), 查尔酮(**1a**, 0.6 mmol), PEG-400 或其它 PTC (0.1 mmol), ZnI₂ 或 KI (0.4 mmol), 催化剂(1 mol%), H₂O (1 equiv. **1a**), DMSO (1.5 mL), 120 °C; ^b 分离产率。

其亲核性^[23,26]。基于上述考虑, 我们转而使用 DMSO 作溶剂。不出所料, 反应在 DMSO 中进行能以 92% 的高产率得到 **2a** (表 2, Entry 11)。

表 2 溶剂对反应的影响^a

Table 2 Effect of solvents on the model reaction

Entry	Solvent	Yield ^b /%
1	Et ₂ O	0
2	THF	0
3	1,4-Dioxane	0
4	CH ₂ Cl ₂	0
5	<i>n</i> -Hexane	20
6	Toluene	10
7	MeCN	0
8	<i>i</i> -PrOH	0
9	EtOH	27
10 ^c	DMF	0
11 ^c	DMSO	92

^a 反应条件: K₄[Fe(CN)₆] (0.1 mmol), Me₃SiCl (0.8 mmol), 查尔酮(**1a**, 0.6 mmol), PEG-400 (0.1 mmol), ZnI₂ (0.4 mmol), Cs₂CO₃ (1 mol%), H₂O (1 equiv. **1a**), 溶剂(1.5 mL), 回流; ^b 分离产率; ^c 120 °C。

随后, 以 DMSO 为溶剂, 就反应温度和时间对反应的影响进行了研究。由于 K₄[Fe(CN)₆] 结构稳定, 一般需要的活化温度较高, 随着第一步反应温度从 80 °C 升高至 120 °C, 产率逐步提高, 但进一步升高温度会导致产率下降。优化结果表明, 120 °C 也是第二步反应的最佳温度。谨慎起见, 我们还对 Cs₂CO₃ 催化下查尔酮直接与 TMSCN 在 DMSO 中的反应进行了研究, 发现其最佳反应温度同样为 120 °C。对反应时间的考察表明, 对第一步反应来说 12 h 是必须的, 延长或缩短反应时间均导致产率下降(此部分详细实验数据见辅助材料中表 S1)。考虑到完成反应需要质子参与, 且在近年来 TMSCN 与

α,β -不饱和羰基化合物的共轭加成反应报道中^[7d-7h,27]质子添加剂具有显著促进作用, 我们就质子添加剂对反应的影响进行了评估。不加添加剂, 只能以 65% 的产率得到目标产物 **2a**。而加入乙醇或苯酚, 对反应结果没有显著影响。但是, 在第二步反应中加入 1 equiv. H₂O 能够明显促进反应, 以 92% 的高产率单一地得到目标产物(此部分详细实验数据见辅助材料中表 S2)。

此外, 研究发现 K₄[Fe(CN)₆]、TMSCl、ZnI₂、PEG-400 和查尔酮的最佳物质的量比为 1 : 8 : 4 : 1 : 6, 这表明 K₄[Fe(CN)₆] 中的六个氰根离子全部参与了反应并转移到了产物当中。

1.2 底物拓展

在最佳反应条件下, 我们对 α,β -不饱和酮的底物耐受性进行了考察, 结果见表 3。芳香类 α,β -不饱和酮, 均能高产率地顺利转化为相应的 β -氰基酮 **2a~2t**, 芳环上取代基没有明显影响。高兴的是, 本法应用于脂肪类 α,β -不饱和酮同样能够得到满意的结果(**2u~2v**)。此外, 值得一提的是, 在所有反应中, 没有检测到 1,2-加成产物, 区域选择性良好。

1.3 反应机理

在实验结果基础上, 我们提出了可能的反应机理 (Scheme 2)。首先, Me₃SiCl 与 ZnI₂ 进行卤素交换, 转化为三甲基碘硅烷(**3**)。接着, 在 PEG-400 存在下, Me₃SiI 与 K₄[Fe(CN)₆] 经阴离子交换得到 TMSCN (**4**) (事实上, TMSCN 在第一步反应结束后可分离得到)。众所周知, 有机硅试剂参与反应往往经亲核活化涉及高价硅中间体过程^[28]。参考文献[7f, 29]我们提出 TMSCN 与 Cs₂CO₃ 部分解离的碳酸根离子作用形成五配位的硅酯 **5**, 作为真正的氰化试剂进一步与 α,β -不饱和酮经双活化过渡态 **6** 进行共轭加成得到烯醇硅醚 **7**, 并使催化剂 Cs₂CO₃ 得以循环。烯醇硅醚 **7** 则在 H₂O 存在下迅速水解得到目标产物 β -氰基酮 **2**。

2 结论

我们发展了一种以 K₄[Fe(CN)₆] 为氰源、TMSCl 促进 α,β -不饱和酮的“一锅两步法”共轭氢氰化新方法。在 PEG-400 和 ZnI₂ 存在下, TMSCl 能在相对较低的温度下将稳定的 K₄[Fe(CN)₆] 原位转化为反应活性更高的中间体 TMSCN。在 1 mol% Cs₂CO₃ 催化下, 以 85%~93% 的产率选择性地得到 1,4-加成产物 β -氰基酮。催化剂用量低, 区域选择性好, 底物适用广泛。而且, K₄[Fe(CN)₆] 价廉无毒, 生成的中间体 TMSCN 不经分离直接参与反应, 使得该方法与直接使用 TMSCN 作氰源相比, 操作安全, 经济可行。

表3 $K_4[Fe(CN)_6]$ 为氰源的 α,β -不饱和酮的共轭氢氰化底物扩展^aTable 3 Substrate scope of conjugate hydrocyanation of α,β -unsaturated ketones with $K_4[Fe(CN)_6]$

^a 反应条件: $K_4[Fe(CN)_6]$ (0.1 mmol), Me_3SiCl (0.8 mmol), α,β -不饱和酮(**1**, 0.6 mmol), PEG-400 (0.1 mmol), ZnI_2 (0.4 mmol), Cs_2CO_3 (1 mol%), H_2O (1 equiv. to **1**), DMSO (1.5 mL), 120 $^\circ\text{C}$. 分离产率, 第二步反应时间.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

X-4 数字显示显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司), 温度计未经校正; Varian Mercury-400BB 核磁共振仪(美国 Varian 公司), CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标; Alpha Centauri 傅立叶红外光谱仪(美国 Mattson 公司).

$K_4[Fe(CN)_6]$ 是将 $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 研细后在真空干燥箱中于 100 $^\circ\text{C}$ 下烘干 24 h 得到; 溶剂使用前经干燥处理; 其它试剂为分析纯.

3.2 实验方法

以 **2a** 的合成为例: 将 $K_4[Fe(CN)_6]$ (38 mg, 0.1 mmol), ZnI_2 (128 mg, 0.4 mmol), PEG-400 (40 mg, 0.1 mmol), 干燥的 DMSO (1.5 mL)和 Me_3SiCl (102 μL , 0.8 mmol)依次加入配备冷指的干燥 Schlenk 反应管中. 于 120 $^\circ\text{C}$ 搅拌反应 12 h (溶液颜色变至浅蓝色). 冷却至室温, 加入查尔酮(**1a**, 125 mg, 0.6 mmol), Cs_2CO_3 (2 mg, 0.006 mmol, 1 mol%)和 H_2O (11 μL , 0.6 mmol, 1 equiv.), 升温至 120 $^\circ\text{C}$ 搅拌反应 8 h, 直至 TLC 检测反应完全.

图式 2 可能的反应机理

Scheme 2 The proposed mechanism

冷却至室温, 向体系中加入 H_2O (2 mL), 用乙酸乙酯(2 mL $\times$ 4)萃取, 合并有机相。依次用水(2 mL), 饱和食盐水(3 mL)洗涤, 无水 Na_2SO_4 干燥, 减压蒸除溶剂。粗产物经硅胶柱层析(石油醚-乙酸乙酯, $V:V=15:1$)分离, 得纯的目标产物 **2a**。

4-氧代-2,4-二苯基丁腈(2a): 白色固体, 产率 92%。m.p. 120~122 °C (lit.^[10a] 120~122 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.51 (dd, $J=6.0$, 18.0 Hz, 1H), 3.74 (dd, $J=8.0$, 18.0 Hz, 1H), 4.52 (dd, $J=6.0$, 8.0 Hz, 1H), 7.32~7.49 (m, 7H), 7.58~7.62 (m, 1H), 7.92~7.94 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 31.9, 44.5, 120.6, 127.5, 128.1, 128.4, 128.8, 129.3, 133.9, 135.2, 135.6, 194.6; IR (KBr) ν : 1681, 2238 cm^{-1} 。

2-(2-氯苯基)-4-氧代-4-苯基丁腈(2b): 白色固体, 产率 90%。m.p. 115~117 °C (lit.^[7f] 100~102 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.53 (dd, $J=4.4$, 18.0 Hz, 1H), 3.68 (dd, $J=9.2$, 18.0 Hz, 1H), 4.92 (dd, $J=4.4$, 9.2 Hz, 1H), 7.30~7.42 (m, 2H), 7.42~7.50 (m, 3H), 7.58~7.59 (m, 1H), 7.60~7.62 (m, 1H), 7.67~7.69 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 30.1, 42.5, 119.8, 127.8, 128.2, 128.9, 129.5, 129.9, 130.3, 132.73, 132.74, 134.0, 135.6, 194.5; IR (KBr) ν : 1686, 2246 cm^{-1} 。

2-(4-氯苯基)-4-氧代-4-苯基丁腈(2c): 白色固体, 产率 88%。m.p. 110~112 °C (lit.^[10a] 112~114 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.51 (dd, $J=6.0$, 18.0 Hz, 1H), 3.71 (dd, $J=4.4$, 18.0 Hz, 1H), 4.56 (dd, $J=4.4$, 6.0 Hz, 1H), 7.37~7.60 (m, 7H), 7.91 (d, $J=6.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 31.3, 44.3, 120.2, 128.1, 128.8, 128.9, 129.4, 133.7, 134.0, 134.4, 135.5, 194.3; IR (KBr) ν : 1678, 2242 cm^{-1} 。

2-(2,4-二氯苯基)-4-氧代-4-苯基丁腈(2d): 白色固体, 产率 87%。m.p. 89~90 °C (lit.^[7f] 90~91 °C); ^1H

NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.45 (dd, $J=4.8$, 18.0 Hz, 1H), 3.60 (dd, $J=9.2$, 18.0 Hz, 1H), 4.80 (dd, $J=4.8$, 9.2 Hz, 1H), 7.25~7.56 (m, 6H), 7.86 (d, $J=8.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 29.6, 42.1, 119.3, 128.0, 128.1, 128.8, 130.0, 130.4, 131.2, 133.4, 134.0, 135.2, 135.3, 194.1; IR (KBr) ν : 1680, 2250 cm^{-1} 。

2-(4-溴苯基)-4-氧代-4-苯基丁腈(2e): 白色固体, 产率 85%。m.p. 132~134 °C (lit.^[10a] 126~128 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.51 (dd, $J=6.4$, 18.0 Hz, 1H), 3.71 (dd, $J=7.2$, 18.0 Hz, 1H), 4.55 (dd, $J=6.4$, 7.2 Hz, 1H), 7.31~7.33 (m, 2H), 7.46~7.53 (m, 4H), 7.58~7.63 (m, 1H), 7.90~7.93 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 31.4, 44.2, 120.1, 122.5, 128.1, 128.9, 129.2, 132.4, 134.0, 134.3, 135.5, 194.3; IR (KBr) ν : 1775, 2210 cm^{-1} 。

2-(3-硝基苯基)-4-氧代-4-苯基丁腈(2f): 淡黄色固体, 产率 86%。m.p. 138~140 °C (lit.^[7f] 132~133 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.62 (dd, $J=6.8$, 18.0 Hz, 1H), 3.81 (dd, $J=6.8$, 18.0 Hz, 1H), 4.72 (t, $J=6.8$ Hz, 1H), 7.47~7.51 (m, 2H), 7.59~7.64 (m, 2H), 7.84~7.85 (m, 1H), 7.92~7.94 (m, 2H), 8.20~8.23 (m, 1H), 8.33~8.34 (m, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 31.5, 43.9, 119.5, 122.7, 123.5, 128.1, 128.9, 130.3, 133.9, 134.2, 135.3, 137.3, 148.7, 193.8; IR (KBr) ν : 1680, 2246 cm^{-1} 。

2-(4-硝基苯基)-4-氧代-4-苯基丁腈(2g): 淡黄色固体, 产率 93%。m.p. 152~154 °C (lit.^[12a] 152~154 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.55 (dd, $J=5.6$, 18.0 Hz, 1H), 3.78 (dd, $J=8.0$, 18.0 Hz, 1H), 4.55 (dd, $J=5.6$, 8.0 Hz, 1H), 7.36~7.45 (m, 5H), 8.09 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 8.19 (d, $J=8.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 31.9, 45.0, 120.1, 124.0, 127.4, 128.6, 129.2, 129.4, 134.6, 139.9, 150.7, 193.3; IR (KBr) ν : 1684, 2241 cm^{-1} 。

4-氧代-4-苯基-2-对甲基丁腈(**2h**): 白色固体, 产率 87%. m.p. 138~140 °C (lit.^[7b] 135~137 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.27 (s, 3H), 3.42 (dd, $J=6.0$, 18.0 Hz, 1H), 3.63 (dd, $J=8.0$, 18.0 Hz, 1H), 4.45 (dd, $J=6.0$, 8.0 Hz, 1H), 7.11~7.54 (m, 7H), 7.84~7.86 (m, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 21.0, 31.5, 44.5, 120.8, 127.3, 128.0, 128.8, 129.9, 132.2, 133.8, 135.6, 138.2, 194.7; IR (KBr) ν : 1676, 2240 cm⁻¹.

2-(4-甲氧基苯基)-4-氧代-4-苯基丁腈(**2i**): 白色固体, 产率 87%. m.p. 115~117 °C (lit.^[8a] 116~117 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 3.41 (dd, $J=6.4$, 18.0 Hz, 1H), 3.62 (dd, $J=7.6$, 18.0 Hz, 1H), 3.72 (s, 3H), 4.44 (dd, $J=6.4$, 7.2 Hz, 1H), 6.82 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7.27 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7.37~7.41 (m, 2H), 7.50~7.54 (m, 1H), 7.83~7.85 (m, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 31.1, 44.5, 55.3, 114.5, 120.9, 127.1, 128.0, 128.6, 128.8, 133.8, 135.6, 159.5, 194.8; IR (KBr) ν : 1678, 2238 cm⁻¹.

2-(苯并[d][1,3]二氧杂环戊烯-5-基)-4-氧代-4-苯基丁腈(**2j**): 白色固体, 产率 91%. m.p. 134~136 °C (lit.^[10a] 126~128 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 3.49 (dd, $J=6.4$, 18.0 Hz, 1H), 3.68 (dd, $J=7.6$, 18.0 Hz, 1H), 4.49 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 5.97 (s, 2H), 6.70~6.81 (m, 1H), 6.88~6.90 (m, 2H), 7.43~7.49 (m, 2H), 7.55~7.62 (m, 1H), 7.91~7.96 (m, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 31.6, 44.5, 101.5, 107.9, 108.8, 120.7, 121.0, 128.08, 128.13, 128.8, 133.9, 135.7, 147.7, 148.3, 194.6; IR (KBr) ν : 1685, 2243 cm⁻¹.

4-(4-氯苯基)-4-氧代-2-苯基丁腈(**2k**): 白色固体, 产率 90%. m.p. 112~114 °C (lit.^[10a] 111~113 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 3.39 (dd, $J=5.6$, 18.0 Hz, 1H), 3.62 (dd, $J=8.4$, 18.0 Hz, 1H), 4.47 (dd, $J=5.6$, 8.4 Hz, 1H), 7.25~7.38 (m, 7H), 7.79 (d, $J=8.8$ Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 31.9, 44.5, 120.4, 127.4, 128.4, 129.2, 129.3, 129.5, 133.9, 135.0, 140.4, 193.5; IR (KBr) ν : 1676, 2241 cm⁻¹.

4-(4-硝基苯基)-4-氧代-2-苯基丁腈(**2l**): 淡黄色固体, 产率 88%. m.p. 148~150 °C (lit.^[12a] 148~150 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 3.55 (dd, $J=5.6$, 18.0 Hz, 1H), 3.79 (dd, $J=7.6$, 18.0 Hz, 1H), 4.55 (dd, $J=5.6$, 7.6 Hz, 1H), 7.38~7.43 (m, 5H), 8.09 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.32 (d, $J=8.0$ Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 31.8, 45.0, 120.1, 124.0, 127.4, 128.6, 129.2, 129.4, 134.6, 139.9, 150.7, 193.3; IR (KBr) ν : 1685, 2242 cm⁻¹.

4-氧代-2-苯基-4-对甲基丁腈(**2m**): 白色固体, 产率 87%. m.p. 66~68 °C (lit.^[10a] 64~66 °C); ¹H NMR

(CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.34 (s, 3 H), 3.41 (dd, $J=6.0$, 18.0 Hz, 1H), 3.63 (dd, $J=8.0$, 18.0 Hz, 1H), 4.50 (dd, $J=6.0$, 8.0 Hz, 1H), 7.18~7.38 (m, 7H), 7.75 (d, $J=8.0$ Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 21.7, 31.9, 44.4, 120.7, 127.5, 128.2, 128.3, 129.2, 129.5, 133.2, 135.3, 144.9, 194.2; IR (KBr) ν : 1676, 2242 cm⁻¹.

4-(4-甲氧基苯基)-4-氧代-2-苯基丁腈(**2n**)^[7b]: 无色油状液体, 产率 85%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 3.37 (dd, $J=6.0$, 17.6 Hz, 1H), 3.60 (dd, $J=8.0$, 17.6 Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 4.49 (dd, $J=6.0$, 8.0 Hz, 1H), 6.84~6.86 (m, 2H), 7.25~7.37 (m, 5H), 7.82~7.84 (m, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 31.9, 44.1, 55.5, 113.9, 120.8, 127.4, 128.3, 128.7, 129.2, 130.4, 135.4, 164.0, 193.0; IR (film) ν : 1676, 2243 cm⁻¹.

4-氧代-2,4-二对甲基丁腈(**2o**): 白色固体, 产率 87%. m.p. 110~112 °C (lit.^[12a] 108~110 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.27 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 3.39 (dd, $J=6.0$, 18.0 Hz, 1H), 3.61 (dd, $J=8.0$, 18.0 Hz, 1H), 4.45 (dd, $J=6.0$, 8.0 Hz, 1H), 7.11~7.26 (m, 6H), 7.74~7.76 (m, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 21.1, 21.7, 31.5, 44.4, 120.9, 127.3, 128.2, 129.5, 129.9, 132.3, 133.2, 138.2, 144.8, 194.3; IR (KBr) ν : 1671, 2243 cm⁻¹.

2-(4-甲氧基苯基)-4-氧代-4-对甲基丁腈(**2p**): 白色固体, 产率 88%. m.p. 100~102 °C (lit.^[12a] 100~102 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.41 (s, 3H), 3.46 (dd, $J=6.4$, 17.6 Hz, 1H), 3.66 (dd, $J=8.0$, 17.6 Hz, 1H), 3.80 (s, 3H), 4.51 (dd, $J=6.4$, 8.0 Hz, 1H), 6.90 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.26 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.82 (d, $J=8.0$ Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 21.9, 31.4, 44.7, 55.6, 114.8, 121.3, 127.5, 128.4, 128.9, 129.7, 133.5, 145.1, 159.7, 194.6; IR (KBr) ν : 1681, 2249 cm⁻¹.

4-(4-甲氧基苯基)-4-氧代-2-对甲基丁腈(**2q**)^[30]: 白色固体, 产率 86%. m.p. 92~94 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.34 (s, 3H), 3.43 (dd, $J=6.0$, 17.6 Hz, 1H), 3.65 (dd, $J=8.0$, 17.6 Hz, 1H), 3.86 (s, 3H), 4.52 (dd, $J=6.0$, 8.0 Hz, 1H), 6.92 (dd, $J=2.0$, 7.2 Hz, 2H), 7.18 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.31 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.90 (dd, $J=2.0$, 7.2 Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 21.0, 31.5, 44.1, 55.5, 113.9, 120.9, 127.3, 128.8, 129.8, 130.4, 132.4, 138.1, 164.0, 193.1; IR (KBr) ν : 1668, 2244 cm⁻¹.

2,4-二(4-甲氧基苯基)-4-氧代丁腈(**2r**): 白色固体, 产率 87%. m.p. 119~121 °C (lit.^[31] 97~100 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 3.43 (dd, $J=6.4$, 17.6 Hz, 1H), 3.63 (dd, $J=7.6$, 17.6 Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.86 (s,

3H), 4.50 (dd, $J=6.4, 7.6$ Hz, 1H), 6.88~6.93 (m, 4H), 7.33 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.89 (d, $J=8.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 31.3, 44.2, 55.4, 55.6, 114.0, 114.6, 121.1, 127.4, 128.7, 128.9, 130.5, 159.5, 164.1, 193.3; IR (KBr) ν : 1677, 2248 cm^{-1} .

2-(4-氯苯基)-4-氧代-4-对甲苯基丁腈(**2s**): 白色固体, 产率 87%. m.p. 111~113 $^{\circ}\text{C}$ (lit.^[12a] 102~104 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.36 (s, 3H), 3.43 (dd, $J=6.0, 18.0$ Hz, 1H), 3.63 (dd, $J=7.6, 18.0$ Hz, 1H), 4.51 (dd, $J=6.0, 7.6$ Hz, 1H), 7.22~7.23 (m, 2H), 7.29~7.34 (m, 4H), 7.76 (d, $J=8.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 21.7, 31.4, 44.1, 120.3, 128.9, 129.2, 129.3, 129.5, 133.0, 133.8, 134.3, 145.0, 193.9; IR (KBr) ν : 1670, 2247 cm^{-1} .

4-(4-氯苯基)-4-氧代-2-对甲苯基丁腈(**2t**): 白色固体, 产率 88%. m.p. 98~100 $^{\circ}\text{C}$ (lit.^[12a] 90~92 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.35 (s, 3H), 3.45 (dd, $J=6.4, 18.0$ Hz, 1H), 3.67 (dd, $J=8.4, 18.0$ Hz, 1H), 4.50 (dd, $J=6.4, 8.4$ Hz, 1H), 7.19 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.31 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.42~7.45 (m, 2H), 7.85~7.87 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 21.0, 31.5, 44.5, 120.6, 127.3, 129.1, 129.4, 129.9, 132.0, 134.0, 138.3, 140.4, 193.5; IR (KBr) ν : 1677, 2241 cm^{-1} .

2-(2-氧代丙基)庚腈(**2u**)^[7f]: 淡黄色油状液体, 产率 85%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.87 (t, $J=6.8$ Hz, 3H), 1.23~1.34 (m, 4H), 1.41~1.57 (m, 4H), 2.18 (s, 3H), 2.65 (dd, $J=6.4, 18.0$ Hz, 1H), 2.84 (dd, $J=7.2, 18.0$ Hz, 1H), 2.98~3.05 (m, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 13.8, 22.3, 25.9, 26.7, 29.9, 31.0, 31.7, 45.3, 121.6, 203.7; IR (film) ν : 1720, 2242 cm^{-1} .

2-(2-氧代丙基)己腈(**2v**)^[7f]: 淡黄色油状液体, 产率 86%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.92 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.22~1.67 (m, 6H), 2.20 (s, 3H), 2.67 (dd, $J=6.8, 18.0$ Hz, 1H), 2.87 (dd, $J=7.2, 18.0$ Hz, 1H), 3.03~3.07 (m, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 13.7, 22.1, 25.9, 29.1, 29.7, 31.5, 45.4, 121.6, 203.7; IR (film) ν : 1720, 2242 cm^{-1} .

辅助材料(Supporting Information) 反应温度和时间优化及质子添加剂筛选的详细实验数据; 所有产物的核磁共振谱图. 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>) 上下载.

References

[1] For selected examples, see: (a) Nicolaou, K. C.; Stepan, A. F.; Lister, T.; Li, A.; Montero, A.; Trias, G. S.; Turner, C. I.; Tang, Y.;

Wang, J.; Denton, R. M.; Edmonds, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13110.
 (b) Winkler, M.; Knall, A. C.; Kulterer, M. R.; Klempier, N. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7423.
 [2] For selected examples, see: (a) Nazef, N.; Davies, R. D. M.; Greaney, M. F. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3720.
 (b) Utsugi, M.; Kamada, Y.; Miyamoto, H.; Nakada, M. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6868.
 (c) Peese, K. M.; Gin, D. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8734.
 (d) Rahman, S. M. A.; Ohno, H.; Maezaki, N.; Iwata, C.; Tanaka, T. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2893.
 (e) Fox, M. E.; Li, C.; Marino, J. P.; Overman, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5467.
 [3] For selected examples, see: (a) Fukuta, Y.; Mita, T.; Fukuda, N.; Kanai, M.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6312.
 (b) Ok, D.; Li, C.; Abbadie, C.; Felix, J. P.; Fisher, M. H.; Garcia, M. L.; Kaczorowski, G. J.; Lyons, K. A.; Martin, W. J.; Priest, B. T.; Smith, M. M.; Williams, B. S.; Wyvratt, M. J.; Parsons, W. H. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 1358.
 [4] Kurono, N.; Nii, N.; Sakaguchi, Y.; Uemura, M.; Ohkuma, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 5541.
 [5] Cook, C. E.; Allen, D. A.; Miller, D. B.; Whisnant, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7269.
 [6] Nagata, W.; Yoshioka, M.; Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4654.
 [7] For selected examples, see: (a) Hayashi, M.; Kawabata, H.; Shimono, S.; Kakehi, A. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2591.
 (b) Iida, H.; Moromizato, T.; Hamana, H.; Matsumoto, K. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2037.
 (c) Tanaka, Y.; Kanai, M.; Shibasaki, M. *Synlett* **2008**, 2295.
 (d) Tanaka, Y.; Kanai, M.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6072.
 (e) Yang, J.; Wang, Y.; Wu, S.; Chen, F.-X. *Synlett* **2009**, 3365.
 (f) Yang, J.; Shen, Y.; Chen, F.-X. *Synthesis* **2010**, 1325.
 (g) Yang, J.; Chen, F.-X. *Chin. J. Chem.* **2010**, *28*, 981.
 (h) Tanaka, Y.; Kanai, M.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8862.
 (i) Yang, J.; Wu, S.; Chen, F.-X. *Synlett* **2010**, 2725.
 (j) Zhang, J.; Liu, X.; Wang, R. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4911.
 [8] For selected examples, see: (a) Ellis, J. E.; Davis, E. M.; Brower, P. L. *Org. Process Res. Dev.* **1997**, *1*, 250.
 (b) Provencher, B. A.; Bartelson, K. J.; Liu, Y.; Foxman, B. M.; Deng, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 10565.
 (c) Kawai, H.; Okusu, S.; Tokunaga, E.; Sato, H.; Shiro, M.; Shibata, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 4959.
 [9] Wang, Y.-F.; Zeng, W.; Sohail, M.; Guo, J.; Wu, S.; Chen, F.-X. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 4624.
 [10] (a) Lin, S.; Wei, Y.; Liang, F. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9879.
 (b) Dong, H.-R.; Dong, W.-J.; Li, R.-S.; Hu, Y.-M.; Dong, H.-S.; Xie, Z.-X. *Green Chem.* **2014**, *16*, 3454.
 [11] Ramesh, S.; Lalitha, A. *Acta Chim. Slov.* **2013**, *60*, 689.
 [12] (a) Li, Z.; Liu, C.; Zhang, Y.; Li, R.; Ma, B.; Yang, J. *Synlett* **2012**, 23, 2567.
 (b) Li, Z.; Yin, J.; Li, T.; Wen, G.; Shen, X.; Yang, J. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 5619.
 [13] Schareina, T.; Zapf, A.; Beller, M. *Chem. Commun.* **2004**, 1388.
 [14] For reviews, see: (a) Anbarasan, P.; Schareina, T.; Beller, M. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5049.
 (b) Wang, L.; Zhao, W.; Duan, Z. *Prog. Chem.* **2010**, *22*, 1964 (in Chinese).
 (王丽丽, 赵伟宁, 段征, 化学进展, **2010**, *22*, 1964.)
 [15] For selected examples, see: (a) Mariampillai, B.; Alliot, J.; Li, M.;

- Lautens, M. J. *Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15372.
- (b) Schareina, T.; Zapf, A.; Mägerlein, W.; Müller, N.; Beller, M. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6249.
- (c) Ren, Y.; Liu, Z.; Zhao, S.; Tian, X.; Wang, J.; Yin, W.; He, S. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 768.
- (d) Schareina, T.; Jackstell, R.; Schulz, T.; Zapf, A.; Cotté, A.; Gotta, M.; Beller, M. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 643.
- (e) Gerber, R.; Oberholzer, M.; Frech, C. M. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2978.
- (f) Modak, A.; Mondal, J.; Bhaumik, A. *Green Chem.* **2012**, *14*, 2840.
- (g) Senecal, T. D.; Shu, W.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 10035.
- (h) Giachi, G.; Frediani, M.; Oberhauser, W.; Lamaty, F.; Martinez, J.; Colacino, E. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 919.
- [16] Schareina, T.; Zapf, A.; Mägerlein, W.; Müller, N.; Beller, M. *Synlett* **2007**, 555.
- [17] Zhu, Y.-Z.; Cai, C. *Synth. Commun.* **2008**, *38*, 2753.
- [18] (a) Ren, Y.; Yan, M.; Zhao, S.; Sun, Y.; Wang, J.; Yin, W.; Liu, Z. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 5107.
- (b) Ren, Y.; Dong, C.; Zhao, S.; Sun, Y.; Wang, J.; Ma, J.; Hou, C. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 2825.
- [19] For selected examples, see: (a) Li, Z.; Shi, S.; Yang, J. *Synlett* **2006**, 2495.
- (b) Cheng, Y.-N.; Duan, Z.; Yu, L.; Li, Z.; Zhu, Y.; Wu, Y. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 901.
- (c) Yan, G.; Kuang, C.; Zhang, Y.; Wang, J. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1052.
- (d) Li, Z.; Ma, Y.; Xu, J.; Shi, J.; Cai, H. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3922.
- (e) Li, Z.; Tian, G.; Ma, Y. *Synlett* **2010**, 2164.
- (f) Zhao, Z.; Li, Z. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 5460.
- (g) Hu, X.; Ma, Y.; Li, Z. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *705*, 70.
- (h) Li, Z.; Xu, J.; Niu, P.; Liu, C.; Yang, J. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 8880.
- (i) Hu, X.; Li, H.; Yang, J.; Li, Z. *Synlett* **2014**, 25, 1786.
- (j) Li, Z.; Wen, F.; Yang, J. *Chin. J. Chem.* **2014**, *32*, 1251.
- [20] Li, Z.; Zhang, Y.; Wen, F.; Yin, J.; Zheng, H.; Li, H.; Yang, J. *J. Chem. Res.* **2013**, *37*, 601.
- [21] Li, Z.; Li, R.; Zheng, H.; Wen, F.; Li, H.; Yin, J.; Yang, J. *Braz. Chem. Soc.* **2013**, *24*, 1739.
- [22] Samson, M.; Vandewalle, M. *Synth. Commun.* **1978**, *8*, 231.
- [23] Cabirol, F. L.; Lim, A. E. C.; Hanefeld, U.; Sheldon, R. A.; Lyapkalo, I. M. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2446.
- [24] Li, Z.; Sun, Y.; Song, G.; Zhou, J. *CN 101250197*, **2008** [*Chem. Abstr.* **2008**, *149*, 356032].
- [25] (a) Chen, J.; Spear, S. K.; Huddleston, J. G.; Rogers, R. D. *Green Chem.* **2005**, *7*, 64.
- (b) Chen, G.; Weng, J.; Zheng, Z.; Zhu, X.; Cai, Y.; Cai, J.; Wan, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 3524.
- [26] (a) Landini, D.; Maia, A.; Montanari, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2796.
- (b) Parker, A. J. *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 1.
- [27] (a) Sammis, G. M.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4442.
- (b) Sammis, G. M.; Danjo, H.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9928.
- (c) Mita, T.; Sasaki, K.; Kanai, M.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 514.
- (d) Mazet, C.; Jacobsen, E. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1762.
- [28] (a) Gawronski, J.; Wascinska, N.; Gajewy, J. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5227.
- (b) Benaglia, M.; Guizzetti, S.; Pignataro, L. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 492.
- (c) Rendler, S.; Oestreich, M. *Synthesis* **2005**, 1727.
- [29] Prakash, G. K. S.; Vaghoo, H.; Panja, C.; Surampudi, V.; Kultyshev, R.; Mathew, T.; Olah, G. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 3026.
- [30] Berryman, K. A.; Doherty, A. M.; Edmunds, J. J.; Patt, W. C.; Plummer, M. S.; Repine, J. T. *US 5691373*, **1997** [*Chem. Abstr.* **1997**, *128*, 48214].
- [31] Davey, W.; Tivey, D. J. *J. Chem. Soc.* **1958**, 1230.

(Li, L.; Fan, Y.)