溴化亚铜催化合成二甲亚砜叶立德的新方法

张宏宇^a 黄靖^a 杨尚东^{*a}^a 兰州大学功能有机分子国家重点实验室 兰州 730000

摘要 一个简单高效地制备二甲亚砜叶立德的方法已经被发展起来, 该方法以重氮化合物为原料, 在二甲亚砜溶剂中反应. 值得注意的是, 该方法使用了廉价低毒的溴化亚铜作为催化剂, 并且该方法反应体系温和、官能团兼容性好、产率高, 这将使该方法有着不错的应用前景.

关键词 溴化亚铜; 重氮化合物; 二甲亚砜; 二甲亚砜叶立德

Copper(I) Bromide-Catalyzed for the Synthesis of Sulfoxonium Ylides

Zhang, Hongyu^a Huang, Jing^a Yang, Shangdong^{*a}^a State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000

Abstract A simple and efficient method for the synthesis of substituted sulfoxonium ylides from diazocompounds in dimethyl sulfoxide was developed. It is notable that the reaction employs cheap and harmless copper(I) bromide as catalyst. Moreover, the mild reaction system and a wide range of substrates with high yields make the protocol very practical.

Keywords CuBr; diazocompounds; dimethyl sulfoxide; sulfoxonium ylides

一直以来硫叶立德都广泛地应用于有机合成中, 是非常重要的合成中间体, 在有机分子和天然产物合成方面有着不可替代的作用^[1]. 自从 20 世纪中叶 Corey 和 Chaykovsky 发现了 Corey-Chaykovsky 试剂之后, 氧代的硫叶立德即二甲亚砜叶立德, 就开始有了广泛的应用^[2a~2c]. 其中醛酮环氧化反应则是应用范围最广的反应之一; 并且与之相类似的碳碳双键环丙烷化反应, 包括随之发生的重排反应, 也有着重要的应用^[2]. 而其他一些反应, 比如: 在碳原子作为亲核位点的同时, 亚砜基团作为离去基团, 在温和的条件下, 被其他亲核试剂取代的反应^[3], 又或者发生重排反应, 生成新的不同取代基的亚砜类衍生物^[4], 在有机合成过程中都发挥着重要作用.

但是到目前为止, 用于合成这种二甲亚砜叶立德的方法还不是很多, 最早的方法是铊盐在强碱条件下去质子化的过程, 但是该方法条件略显苛刻, 主要用来制备简单的二甲基氧代亚甲基硫叶立德^[2a~2d], 更复杂的一些二甲亚砜叶立德衍生物, 则可以通过脂基或者其他离去基团与二甲基氧代亚甲基硫叶立德发生取代反应制

备^[5]. 随着重氮化物在制备碳卡宾方面的发展^[6], 用重氮化合物来制备二甲亚砜叶立德也有了报道. 磺基胍类化合物的氮原子可以作为离去基团, 被碳卡宾取代, 形成二甲亚砜叶立德^[7]. 当然, 最直接最原子经济性的方法是重氮化合物直接和二甲亚砜反应, 但是, 之前报道的方法所用的催化剂要么是毒性极大的氰化亚铜^[8], 要么是非常昂贵的铯催化剂^[9], 都不利于扩展应用. 也有一些零星的其他相关方法的报道, 但是都只有一两个例子, 没有系统性的研究^[10]. 因此, 我们小组发现的高效低毒原子经济性地合成二甲亚砜叶立德衍生物的新方法是有必要报道的. 该方法以廉价低毒的溴化亚铜为催化剂, 在二甲亚砜溶剂中得到二甲亚砜叶立德, 并且反应体系温和, 官能团兼容性好, 产率高, 这将使该方法有着广阔的应用前景(Scheme 1).

1 结果与讨论

1.1 反应的条件优化

首先研究了 2-重氮基-2-苯基乙酸甲酯(**1a**)在二甲亚砜(DMSO)中的反应(Eq. 1). 在 60 °C 下, 首先筛选了一

* E-mail: yangshd@lzu.edu.cn

Received April 7, 2015; revised May 4, 2015; published online May 8, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21272100).

国家自然科学基金(No. 21272100)资助项目.

图式 1 二甲亚砜叶立德的合成和应用

Scheme 1 Synthesis and applications of sulfoxonium ylides

些常用的铜催化剂, 如 CuOTf , CuCl , CuBr , $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, 发现二价铜催化剂对该反应无效, 而一价铜催化剂中溴化亚铜是最佳选择(表 1, Entries 1~6). 对于其他的过渡金属, 如 $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, AgOAc , AgOTf , AgBF_4 , AgSbF_6 , FeCl_3 等也进行了尝试, 铑催化效果与溴化亚铜相比略低, 并且考虑到价格因素, 依然选择溴化亚铜作催化剂. 同样, 银催化剂也能以中等产率得到目标产品(表 1, Entries 7~12). 对照试验证明, 没有催化剂时, 反应不发生(表 1, Entry 13). 接下来, 对反应的温度进行了优化, 当温度升高到 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 反应速率虽然加快, 但由于高温下 2-重氮基-2-苯基乙酸甲酯自聚增加, 故产率降低(表 1, Entry 14). 当温度降低到 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 反应速率明显减慢, 产率也有所降低(表 1, Entry 15). 最后, 确定了最佳反应条件是: 使用 $10\text{ mol}\%$ 溴化亚铜作为催化剂, 以二甲亚砜为溶剂, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应, 可以分离出 80% 的目标化合物 **2a**(表 1, Entry 3).

1.2 底物范围的扩展

获得了最优的反应条件之后, 我们以不同的重氮化合物 **1** 为底物在二甲亚砜中反应, 合成具有不同取代基的二甲亚砜叶立德衍生物 **2** (Eq. 2, 表 2). 从表中可以看出, 脂基上取代基的变化对产率影响不大, 都能以较高产率得到产品(表 2, **2a**~**2d**, **2q**). 当苯环上有邻位的取代基时, 电性对反应影响同样可以忽略(表 2, **2e**~**2f**), 并且我们顺利地得到了产物 **2e** 的单晶结构, 直观地证实了产物的结构(辅助材料, CCDC 为 1055412.). 但是当取代基位于苯环的对位时, 取代基的电子效应则十分明显, 吸电子基团都能得到很高的产率, 而对于略给电子的甲基则只能得到中等的产率, 同时对于强给电子的甲

表 1 由 **1a** 合成二甲亚砜叶立德的条件优化^aTable 1 Optimization of conditions for the synthesis of sulfoxonium ylide from **1a**

Entry	Catalyst/mol%	$t/^\circ\text{C}$	Solvent	Yield ^b /%
1	CuOTf (10)	60	DMSO	Trace
2	CuCl (10)	60	DMSO	65
3	CuBr (10)	60	DMSO	80
4	$\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (10)	60	DMSO	NR ^c
5	CuCl_2 (10)	60	DMSO	NR ^c
6	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (10)	60	DMSO	NR ^c
7	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (10)	60	DMSO	71
8	AgOAc (10)	60	DMSO	35
9	AgOTf (10)	60	DMSO	56
10	AgBF_4 (10)	60	DMSO	51
11	AgSbF_6 (10)	60	DMSO	35
12	FeCl_3 (10)	60	DMSO	NR ^c
13	none	60	DMSO	NR ^c
14	CuBr (10)	80	DMSO	49
15	CuBr (10)	40	DMSO	73

^a 反应条件为: **1a** (0.3 mmol), 溶剂为 3 mL, 氩气条件下, 反应时间 6 h;
^b 分离产率; ^c NR 表示不发生反应.

氧基则基本没有得到目标产品(表 2, **2g**~**2l**). 这可能是由于吸电子基团能更好的稳定叶立德的碳负离子, 从而使目标产物更稳定. 基于同样的原因, 对于比较给电子的苯环, 不论是 1 位取代还是 2 位都只能得到中等的产率(表 2, **2m**~**2n**). 值得一提的是, 这个方法对于双羰基的重氮化合物同样适用, 以中等产率得到目标产品(表 2, **2o**).

2 结论

我们以溴化亚铜作为催化剂, 成功地实现了由重氮化合物合成二甲亚砜叶立德衍生物的过程, 催化剂廉价低毒, 反应体系简单, 条件温和, 底物适用范围广泛, 并且收率高.

表 2 由 **1** 合成二甲亚砷叶立德的底物扩展^aTable 2 Scope of substrates for the synthesis of sulfoxonium ylides from **1**

Product	R ¹	R ²	Yield ^b /%
2a	COOMe	Ph	80
2b	COOEt	Ph	82
2c	COOPr- <i>i</i>	Ph	78
2d	COOBu- <i>n</i>	Ph	83
2e	COOEt	2-BrC ₆ H ₄	85 ^c
2f	COOEt	2-MeC ₆ H ₄	81
2g	COOEt	4-BrC ₆ H ₄	81
2h	COOEt	4-ClC ₆ H ₄	80
2i	COOEt	4-FC ₆ H ₄	83
2j	COOEt	4-CF ₃ C ₆ H ₄	82
2k	COOEt	4-MeC ₆ H ₄	55
2l	COOEt	4-MeOC ₆ H ₄	Trace
2m	COOEt	1-Naphthyl	61
2n	COOEt	2-Naphthyl	57
2o	COOEt	PhCO	57
2q	COOBn	Ph	63

^a 反应条件为: **1** (0.3 mmol), 溶剂为 3 mL, 氩气条件下; ^b 分离产率; ^c 得到单晶结构(辅助材料, CCDC: 1055412).

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

实验所用溶剂使用前均按照处理溶剂的标准方法进行预处理。¹H NMR, ¹³C NMR, ¹⁹F NMR 均在德国 Bruker 公司 400 MHz 核磁共振仪上测定(溶剂 CDCl₃, 或者 DMSO-*d*₆, 内标 TMS); 柱层析使用 200~300 目硅胶, 展开剂为石油醚(60~90 °C)和乙酸乙酯; 质谱数据的测定采用 Thermo Scientific DSQ II 质谱仪; 单晶数据测定使用 SuperNova, Dual, Cu at zero, Eos 衍射仪。初始原料购买自 Aldrich, Acros Organics, J&K Chemicals 或者 TCI, 使用前未经过特殊处理。

3.2 实验方法

在 25 mL Schlenk 管中依次加入 0.3 mmol 的重氮化合物 **1a**~**1q** 和 0.03 mmol 的溴化亚铜, 使用双排管置换氩气三次, 将 3 mL 处理好二甲亚砷通过注射器加入, 在 60 °C 下反应。TLC 检测反应, 一般 5~8 h 即可完成反应。反应结束后, 加入乙酸乙酯稀释, 再用乙酸乙酯和水的体系萃取 3~5 次, 直到水相中检测不到目标产品, 再用饱和氯化钠溶液洗有机相, 合并干燥有机相, 减压蒸馏除去溶剂, 得到粗产品, 通过柱层析纯化, 得到目标产物 **2a**~**2q**。

2-苯基-2-二甲基氧化硫-乙酸甲酯(**2a**): 产率 80%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.33~7.00 (m, 5H), 3.54 (s, 3H), 3.33 (s, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 166.6, 133.7, 132.3, 128.5, 127.2, 70.2, 50.4, 43.1; HRMS calcd for C₁₁H₁₅O₃S [M+H]⁺ 227.0664, found 227.0660.

2-苯基-2-二甲基氧化硫-乙酸乙酯(**2b**): 产率 82%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.38~7.11 (m, 5H), 4.11 (q, *J*=7.1 Hz, 2H), 3.40 (s, 6H), 1.20 (t, *J*=7.1 Hz, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 166.3, 133.6, 132.7, 128.3, 126.9, 70.4, 58.8, 43.2, 14.8; HRMS calcd for C₁₂H₁₇O₃S [M+H]⁺ 241.0820, found 241.0826.

2-苯基-2-二甲基氧化硫-乙酸异丙酯(**2c**): 产率 78%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.36~7.10 (m, 5H), 5.06~4.97 (m, 1H), 3.39 (s, 6H), 1.19 (d, *J*=6.3 Hz, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 165.9, 133.5, 132.9, 128.2, 126.7, 70.6, 65.9, 43.3, 22.3; HRMS calcd for C₁₃H₁₉O₃S [M+H]⁺ 255.0977, found 255.0971.

2-苯基-2-二甲基氧化硫-乙酸正丁酯(**2d**): 产率 83%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.36~7.10 (m, 5H), 4.04 (t, *J*=6.7 Hz, 2H), 3.39 (s, 6H), 1.64~1.45 (m, 2H), 1.42~1.16 (m, 2H), 0.87 (t, *J*=7.4 Hz, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 166.4, 133.5, 132.7, 128.3, 126.9, 70.4, 62.8, 43.1, 31.2, 19.3, 13.8; HRMS calcd for C₁₄H₂₁O₃S [M+H]⁺ 269.1133, found 269.1130.

2-(2-溴苯基)-2-二甲基氧化硫-乙酸乙酯(**2e**): 产率 85%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.63 (d, *J*=7.9 Hz, 1H), 7.44 (d, *J*=7.2 Hz, 1H), 7.31~7.28 (m, 1H), 7.19~7.15 (m, 1H), 4.25~3.91 (m, 2H), 3.68 (s, 3H), 3.10 (s, 3H), 1.14 (t, *J*=6.6 Hz, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 166.3, 137.1, 133.3, 132.8, 131.3, 129.6, 127.6, 69.1, 58.8, 43.3, 41.2, 14.9; HRMS calcd for C₁₂H₁₆BrO₃S [M+H]⁺ 318.9925, found 318.9930.

2-(2-甲基苯基)-2-二甲基氧化硫-乙酸乙酯(**2f**): 产率 81%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.47~6.84 (m, 4H), 4.31~3.82 (m, 2H), 3.48 (s, 3H), 3.21 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 1.15 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 141.6, 135.0, 130.3, 128.3, 126.0, 68.2, 58.7, 43.1, 42.3, 20.5, 15.0; HRMS calcd for C₁₃H₁₉O₃S [M+H]⁺ 255.0977, found 255.0972.

2-(4-溴苯基)-2-二甲基氧化硫-乙酸乙酯(**2g**): 产率 81%。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.46 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.17 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 3.96 (q, *J*=7.1 Hz, 2H), 3.47 (s, 6H), 1.09 (t, *J*=7.1 Hz, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 164.9, 135.6, 133.5, 131.2, 119.6, 70.4, 58.2, 42.5, 15.2; HRMS calcd for C₁₂H₁₆BrO₃S [M+H]⁺ 318.9925, found 318.9928.

2-(4-氯苯基)-2-二甲基氧化硫-乙酸乙酯(**2h**): 产率 80%。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.33 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 7.23 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 3.96 (q, *J*=7.1 Hz, 2H), 3.47 (s, 6H), 1.09 (t, *J*=7.1 Hz, 3H); ¹³C NMR (101 MHz,

DMSO- d_6) δ : 165.0, 135.3, 133.1, 131.1, 128.3, 70.3, 58.2, 42.5, 15.2; HRMS calcd for $C_{12}H_{16}ClO_3S$ $[M+H]^+$ 275.0430, found 275.0425.

2-(4-氟苯基)-2-二甲基氧化硫-乙酸乙酯(**2i**): 产率 83%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.33~7.19 (m, 2H), 7.03~6.98 (m, 2H), 4.10 (q, $J=7.1$ Hz, 2H), 3.40 (s, 6H), 1.19 (t, $J=7.1$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 166.2, 161.9 (d, $J=246.3$ Hz), 135.4 (d, $J=8.1$ Hz), 128.4, 115.2 (d, $J=21.3$ Hz), 68.8, 58.9, 43.2, 14.8; ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ : -115.3 (s). HRMS calcd for $C_{12}H_{16}FO_3S$ $[M+H]^+$ 259.0726, found 259.0730.

2-(4-三氟甲基苯基)-2-二甲基氧化硫-乙酸乙酯(**2j**): 产率 83%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.54 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 4.12 (q, $J=7.1$ Hz, 2H), 3.47 (s, 6H), 1.22 (t, $J=7.1$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 165.7, 136.6, 132.7, 127.8 (q, $J=32.5$ Hz), 124.9 (d, $J=3.5$ Hz), 124.4 (q, $J=271.8$ Hz), 68.9, 59.1, 43.6, 14.7; ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ : -62.3 (s); HRMS calcd for $C_{13}H_{16}F_3O_3S$ $[M+H]^+$ 309.0694, found 309.0690.

2-(4-甲基苯基)-2-二甲基氧化硫-乙酸乙酯(**2k**): 产率 55%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.20 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.14 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 4.11 (q, $J=7.1$ Hz, 2H), 3.40 (s, 6H), 2.35 (s, 3H), 1.20 (t, $J=7.1$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 166.5, 136.8, 133.6, 129.5, 129.2, 69.9, 58.8, 43.1, 21.2, 14.9; HRMS calcd for $C_{13}H_{19}O_3S$ $[M+H]^+$ 255.0977, found 255.0973.

2-(1-萘基)-2-二甲基氧化硫-乙酸乙酯(**2m**): 产率 61%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.90~7.70 (m, 4H), 7.56~7.35 (m, 3H), 4.15 (q, $J=7.1$ Hz, 2H), 3.43 (s, 6H), 1.21 (t, $J=7.1$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 166.3, 133.5, 132.3, 131.9, 131.7, 130.3, 127.9, 127.7, 127.5, 126.0, 125.9, 70.8, 59.0, 43.2, 14.8; HRMS calcd for $C_{16}H_{19}O_3S$ $[M+H]^+$ 291.0977, found 291.0972.

2-(2-萘基)-2-二甲基氧化硫-乙酸乙酯(**2n**): 产率 57%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.08 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 7.86 (t, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.61~7.40 (m, 4H), 4.30~3.88 (m, 2H), 3.51 (s, 3H), 3.14 (s, 3H), 1.28~0.78 (m, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 135.4, 134.2, 133.0, 130.2, 128.8, 128.4, 126.5, 125.9, 125.9, 125.7, 67.4, 58.8, 42.8, 42.1, 14.8; HRMS calcd for $C_{16}H_{19}O_3S$ $[M+H]^+$ 291.0977, found 291.0971.

3-氧代-3-苯基-2-二甲基氧化硫-丙酸乙酯(**2o**): 产率 57%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.65~7.48 (m, 2H), 7.47~7.26 (m, 3H), 3.92~3.90 (m, 2H), 3.74 (s,

6H), 0.83 (t, $J=6.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 190.5, 164.5, 142.1, 130.4, 127.9, 127.5, 90.2, 59.7, 43.7, 13.6; HRMS calcd for $C_{13}H_{17}O_4S$ $[M+H]^+$ 269.0769, found 269.0763.

2-苯基-2-二甲基氧化硫-乙酸苄酯(**2q**): 产率 63%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.53~7.07 (m, 10H), 5.16 (s, 2H), 3.38 (s, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 165.8, 137.8, 133.7, 132.5, 128.4, 128.3, 127.4, 127.2, 127.2, 70.7, 64.4, 43.1; HRMS calcd for $C_{17}H_{19}O_3S$ $[M+H]^+$ 303.0977, found 303.0981.

辅助材料(Supporting Information) 产物 **2a~2q** 的核磁共振谱图和化合物 **2e** 的晶体结构数据. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Padwa, A.; Hornbuckle, S. H. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 263.
(b) Wang, Q.-G.; Deng, X.-M.; Zhu, B.-H.; Ye, L.-W.; Sun, X.-L.; Li, C.-Y.; Zhu, C.-Y.; Shen, Q.; Tang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5408.
(c) Li, Y.; Huang, Z.; Xu, P.-F.; Zhang, Y.; Wang, J. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 2024 (in Chinese).
(李玉叶, 黄重行, 许鹏飞, 张艳, 王剑波, 化学学报, **2012**, *70*, 2024.)
(d) Li, G.; Wang, L.; Huang, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 1900 (in Chinese).
(李公春, 王利叶, 黄有, 有机化学, **2013**, *33*, 1900.)
(e) Ma, M.; Peng, L.; Zhang, X.; Wang, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, *25*, 408 (in Chinese).
(马明, 彭玲玲, 张秀, 王剑波, 有机化学, **2005**, *25*, 408.)
(f) Deng, X.-M.; Cai, P.; Ye, S.; Sun, X.-L.; Liao, W.-W.; Li, K.; Tang, Y.; Wu, Y.-D.; Dai, L.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9730.
(g) Wang, D.-K.; Dai, L.-X.; Hou, X.-L. *Chem. Commun.* **1997**, 1231.
(h) Qu, J.-P.; Xu, Z.-H.; Zhou, J.; Cao, C.-L.; Sun, X.-L.; Dai, L.-X.; Tang, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 308.
(i) Ma, M.; Peng, L.; Li, C.; Zhang, X.; Wang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15016.
(j) Lu, L.-Q.; Zhang, J.-J.; Li, F.; Cheng, Y.; An, J.; Chen, J.-R.; Xiao, W.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 4495.
(k) Yang, Q.-Q.; Xiao, C.; Lu, L.; An, J.; Tan, F.; Li, B.-J.; Xiao, W.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 9137.
(l) Lu, L.; Chen, J.-R.; Xiao, W.-J. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1278.
(m) Chen, Z.; Zhang, J. *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1527.
(n) Jiang, Y.; Ma, D. *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 1033.
- [2] (a) Corey, E. J.; Chaykovsky, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 867.
(b) Corey, E. J.; Chaykovsky, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1640.
(c) Corey, E. J.; Chaykovsky, M. *Tetrahedron Lett.* **1963**, *4*, 169.
(b) Corey, E. J.; Chaykovsky, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1353.
(e) Gololobov, Y.G.; Nesmeyanov, A. N.; Lysenko, V. P.; Boldeskul, I. E. *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2609.
(f) Bernard, A.M.; Frongia, A.; Piras, P.P.; Secci, F.; Spiga, M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4565.
(g) Kakei, H.; Sone, T.; Sohtome, Y.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13410.
(h) Yamashita, M.; Okuyama, K.; Kawajiri, T.; Ohta, S. *Tetrahedron*

- 2002, 58, 1497
- [3] (a) Schomaker, J. M.; Bhattacharjee, S.; Yan, J.; Borhan, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1996.
(b) Hodgson, D. M.; Fleming, M. J.; Xu, Z. Q.; Stanway, S. J. *Chem. Commun.* **2006**, 3226.
(c) Molinaro, C.; Bulger, P. G.; Lee, E. E.; Kosjek, B.; Lau, S.; Gauvreau, D.; Howard, M. E.; Wallace, D. J.; O'Shea, P. D. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 2299.
(d) Luong, H.; Luss-Lusis, E.; Tanoury, G. J.; Nugent, W. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 4238.
(e) Mangion, I. K.; Nwamba, I. K.; Shevlin, M.; Huffman, M. A. *Org. Lett.* **2009**, 11, 3566.
- [4] Guan, X.-Y.; Liu, Z.-Q.; Huang, H.-X.; Yang, L.-P.; Jian, L.; Hu, W.-H. *Synlett* **2009**, 2183.
- [5] (a) Gao, B.-L.; Ma, S.-T.; Liu, Z.-P. *Lett. Org. Chem.* **2009**, 6, 648.
(b) Tamura, Y.; Taniguchi, H.; Miyamoto, T.; Tsunekawa, M.; Ikeda, M. *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 3519.
(c) Wang, D.; Schwinden, M. D.; Radesca, L.; Patel, B.; Kronenthal, D.; Huang, M.-H.; Nugent, W. A. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 1629.
- [6] (a) Padwa, A.; Weingarten, M. D. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 223.
(b) Xiao, Q.; Wang, J.-B. *Acta Chim. Sinica* **2007**, 65, 1733 (in Chinese).
(肖卿, 王剑波, 化学学报, **2007**, 65, 1733.)
(c) Zhu, Y.; Liu, X.; Dong, S.; Zhou, Y.; Li, W.; Lin, L.; Feng, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 1636.
(d) Ren, L.; Lian, X.-L.; Gong, L.-Z. *Chem.-Eur. J.* **2013**, 19, 3315.
(e) Qiu, L.; Guo, X.; Ma, C.; Qiu, H.; Liu, S.; Yang, L. P.; Hu, W. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 2196.
(f) Qiu, L.; Gao, L.; Tang, J.; Wang, D.; Guo, X.; Liu, S.; Yang, L.; Li, J.; Hu, W. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 4142.
(g) Liu, C.-R.; Zhu, B.-H.; Zheng, J.-C.; Sun, X.-L.; Xie, Z.; Tang, Y. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1342.
(h) Liu, B.; Zhu, S.-F.; Zhang, W.; Chen, C.; Zhou, Q.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5834.
- [7] (a) Furukawa, N.; Takahashi, F.; Yoshimura, T.; Oae, S. *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 3633.
(b) Furukawa, N.; Takahashi, F.; Yoshimura, T.; Oae, S. *Tetrahedron* **1979**, 35, 317.
- [8] (a) Dost, F.; Gosselck, J. *Chem. Ber.* **1972**, 105, 948.
(b) Dost, F.; Gosselck, J. *Tetrahedron Lett.* **1970**, 11, 5091.
- [9] (a) Pang, W.; Zhu, S.; Xing, C.; Luo, N.; Jiang, H.; Zhu, S. *J. Fluorine Chem.* **2008**, 129, 343.
(b) Moody, C. J.; Taylor, R. J. *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 6005.
(c) Moody, C. J.; Slawin, A. M. Z.; Taylor, R. J.; Williams, D. J. *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 6009.
(d) Moody, C. J.; Taylor, R. J. *Tetrahedron* **1990**, 46, 6525.
(e) Suarez, A. I. O.; del Rio, M. P.; Remerie, K.; Reek, J. N. H.; de Bruin, B. *ACS Catal.* **2012**, 2, 2046.
- [10] (a) Zhu, S.; Zhu, S.; Liao, Y. *J. Fluorine Chem.* **2004**, 125, 1071.
(b) Takebayashi, M.; Kashiwada, T.; Hamaguchi, M.; Ibata, T. *Chem. Lett.* **1973**, 809.
(c) Ando, W.; Yagihara, T.; Tozune, S.; Imai, I.; Suzuki, J.; Toyama, T.; Nakaido, S.; Migita, T. *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 1721.
(d) Ando, W.; Yagihara, T.; Tozune, S.; Nakaido, S.; Migita, T. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 10, 1979.

(Lu, Y.)