CuSO₄•5H₂O/NaAsc 催化下碘代芳烃和末端炔烃的 Sonogashira 偶联反应

威海棠 宋光琳 权正军 王喜存*

(西北师范大学化学化工学院 兰州 730070)

摘要 采用 CuSO₄•5H₂O/NaAsc 的均相催化体系, 实现了碘代芳烃和末端炔烃的 Sonogashira 反应. 此催化体系替代了一般的 Pd/Cu 结合膦配体的催化体系, 具有催化剂廉价易得, 后处理简单, 反应在均相条件下进行等优点, 符合绿色化学的要求.

关键词 碘代芳烃; 末端炔烃; CuSO₄•5H₂O/NaAsc; Sonogashira 偶联

CuSO₄•5H₂O/NaAsc-Catalyzed Sonogashira Coupling Reaction of Aryl Iodides and Terminal Alkynes

Qi, Haitang Song, Guanglin Quan, Zhengjun Wang, Xicun*

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

Abstract In this paper, the homogeneous catalytic system of CuSO₄•5H₂O/NaAsc was used to realize the Sonogashira reaction of aryl iodides and terminal alkynes. This catalytic system replaces the general catalytic system of Pd/Cu-bound phosphorus ligand, which has the advantages of cheap catalyst, simple post-treatment, reaction under homogeneous conditions, and meets the requirements of green chemistry.

Keywords aryl iodides; terminal alkynes; CuSO₄•5H₂O/NaAsc; Sonogashira coupling

Sonogashira 偶联反应是形成 C_{sp}—C_{sp}² 键的重要方法, 它通常是指在 Pd 和其它过渡金属催化下, 卤代芳烃或卤代烷烃与末端炔烃的交叉偶联反应. 早在 1975 年, Heck^[1], Cassar^[2]和 Sonogashira^[3]就报道了该反应. 该反应被广泛地应用于药物、聚合物和天然产物的合成中^[4]. 传统 Sonogashira 反应采用的是 Pd/Cu 双金属催化体系, 例如: Pd(PPh₃)₂Cl₂/CuI^[5], PdCl₂/CuI^[6], Pd₂Cl₂-(PPh₃)₂/CuI^[7], Pd(OAc)₂/TPPTS/CuI^[8], (NHC)-Pd/(NHC)-Cu^[9], Pd/Cu 纳米合金^[10,11]等. 科学家们还发展了只有 Pd 催化如: Pd(PPh₃)₃^[12], Pd(PPh₃)₂Cl₂^[13], PdCl₂(MeCN)/X-Phos^[14], 环钯配合物^[15]等一系列无铜助催化剂参与的催化体系^[16]. Au 催化剂也被用于该反应中^[17]. 以上几种催化体系比较适合于小剂量反应, 扩大到工业化仍存在诸多问题和不足: 一方面, 金属 Pd 会增大生产成本; 膦配体价格高且毒性大. 另一方面, 一些 Pd 催化剂对水分和空气较为敏感, 反应需要严格的无水无氧, 操作过程

繁琐. 1993 年, Miura 课题组^[18]首次发现不加 Pd 实现的 Sonogashira 反应, 受到这个反应的启发, 后来陆续出现了更多由铜盐配体催化的 Sonogashira 反应. 例如, 铜盐/膦配体^[19]、铜盐/氮配体^[20]、双官能化配体的铜盐^[21]、纳米铜^[22]、微波辅助^[23]等其它铜配体^[24]参与的反应. 这类无金属 Pd 催化的 Sonogashira 反应, 很大程度上降低了反应成本, 提高了该反应工业化的可能性. 除此之外, 还有其它过渡金属催化的 Sonogashira 反应, 例如: Bolm 课题组^[25]首次提出 Fe、Ni/Cu^[26]等催化的反应体系.

在已报道的铜催化体系中, 大部分是一价铜或纳米铜催化体系. 我们课题组用 CuSO₄•5H₂O/NaAsc 体系成功实现了 C—N/C—O/C—S 偶联反应^[27]. 该均相催化体系操作简便, 反应效率高, CuSO₄•5H₂O/NaAsc 非常廉价, 而且只需加催化量就可很好地催化反应, 且 NaAsc 是一种廉价易得的配体, 这也为贵金属催化下限制该反应的大规模合成应用提供了较为有效的解决方案, 本文

* Corresponding authors. E-mail: wangxicun@nwnu.edu.cn; quanzhengjun@hotmail.com

Received January 5, 2017; revised February 22, 2017; published online March 14, 2017.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21362032, 21362031).

国家自然科学基金(Nos. 21362032, 21362031)资助项目.

将 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{NaAsc}$ 用于碘代芳烃和末端炔烃的 Sonogashira 偶联反应。

1 结果与讨论

首先,我们在空气气氛下探索了苯乙炔(**1a**)与 4-甲基碘苯(**2a**)的偶联反应,结果发现在 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{NaAsc}$ 催化下,高选择性地得到了苯乙炔的自偶联产物 **3aa**。实验结果表明,取代苯乙炔在此条件下也选择性的得到了自偶联产物 **3aa~3cc** (Eq. 1),产率优良,达 83%。炔的自身偶联产物在有机合成中具有重要意义^[28]。同时,我们还在反应体系中检测到了少量的交叉偶联产物。该实验结果与文献报道的结果相一致。

为了得到碘代炔与苯乙炔的偶联反应产物,我们在氩气气氛下进行了实验。如预期所致,该反应顺利地得到了产物 **3a**,但产率较低。因此,我们以苯乙炔和 4-甲基碘苯的反应作为典型实验优化了反应条件,实验结果见表 1。在 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{NaAsc}$ 催化、氩气气氛下,分别尝试了不同的碱和溶剂对反应结果的影响,结果发现碱对反应有较大的影响:当碱为 Et_3N 时,反应不发生 (Entry 9);当碱为 K_2CO_3 或 K_3PO_4 时,**3a** 的产率分别为 64% 和 66% (Entries 6, 7);当碱为 Cs_2CO_3 溶剂为 DMF 时,反应产率达 79% (Entry 3)。当反应中不加 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 时,反应不发生,空白实验表明铜盐对反应的重要性 (Entry 4)。当将铜催化剂用钯催化剂代替,发现反应效果并不理想,产率只有 61% (Entry 10)。但是,如果在反应体系中加入少量的钯催化剂,反应活性有所提高 (Entry 11)。为了验证铜催化剂的纯度对该反应的影响,我们对催化剂进行了能谱 (EDS) 分析。实验结果表明,除了铜催化剂,没有其他金属催化剂影响该反应。同时,我们在实验过程中发现,在氩气气氛下,生成产物主要为苯乙炔和碘代芳烃的交叉偶联产物;而在无氩气保护条件下,主要反应为苯乙炔的自身偶联反应 (Entry 5)。最后,我们得出该反应的最佳条件:氩气

氛下,催化剂 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10 mol%), 配体 NaAsc (20 mol%), 碱 Cs_2CO_3 (1.5 equiv.), 溶剂 DMF, 在 110 °C 条件下反应 24 h, 即可发生末端炔烃和碘代芳烃的交叉偶联反应。

表 1 条件的优化^a

Table 1 Optimization of reaction conditions

Entry	Catalyst	Ligand	Base	Solvent	Yield ^b /%
1	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	—	Cs_2CO_3	DMSO	—
2	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	NaAsc	Cs_2CO_3	DMSO	68
3	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	NaAsc	Cs_2CO_3	DMF	79
4	—	NaAsc	Cs_2CO_3	DMF	—
5 ^c	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	NaAsc	Cs_2CO_3	DMF	16
6	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	NaAsc	K_2CO_3	DMF	64
7	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	NaAsc	K_3PO_4	DMF	66
8	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	NaAsc	KOH	DMF	41
9	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	NaAsc	Et_3N	DMF	—
10	PdCl_2 (5%)	NaAsc	Cs_2CO_3	DMF	61
11	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{PdCl}_2$ (2%)	NaAsc	Cs_2CO_3	DMF	85

^a Reaction conditions: under argon atmosphere, 1-iodo-4-methylbenzene (1.2 mmol), ethynylbenzene (1.0 mmol), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol), ligand (0.2 mmol), base (1.5 mmol), solvent (3 mL), 110 °C, 24 h. ^b Isolated yield. ^c The catalytic reaction was performed in air.

我们探究了氩气保护下的反应,得到产物 **3a~3h**。实验结果如 Eq. 2 所示,当底物 **1** 中 R^1 为苯环,底物 **2** 中 R^2 为吸电子基团(氯、溴),相应的目标产物 **3b** 和 **3c** 可以较理想产率分离得到,或供电子取代基(甲基、甲氧基)所得的对应产物 **3a** 和 **3e**,也有较好产率,达 80%。当底物 **1** 中的 R^1 为不同取代基(甲基、甲氧基)的苯环,底物 **2** 中的 R^2 为吸电子(氯、溴)或给电子基团(甲氧基)时,相应产物 **3d**, **3f**, **3g**, **3h** 都能得到 80% 以上的产率。实验证明,在氩气保护条件下,发生末端炔烃与卤代芳烃之间的交叉偶联反应,而脂肪族的末端炔烃与卤代芳烃的反应并不理想。在反应猝灭后,没有检测到目标产物 **3i~3k**,这说明在该催化体系下,脂肪族末端炔烃的活性不及芳香族末端炔烃,这个结果在一些文献中也有报道^[29]。其主要原因可能是,脂肪链炔使得质子不易离去,而苯环作为拉电子共轭体系,增强了反应过程中形成的炔铜中间体的稳定性 (Scheme 1),使反应更易发生。

结合文献报道^[18],我们对反应的机理进行了可能的推测如 Scheme 1 所示,其中 L 表示配体如 NaAsc,溶

剂和炔烃.在交叉偶联反应中(path a), 首先, Cu^+ , NaAsc

图式 1 可能的反应机理

Scheme 1 Possible reaction mechanism

和末端炔氧化加成产生乙炔化铜中间体 **A**, 随后经由一个配位不饱和中间体 **B**, 中间体 **B** 再与卤代烃形成四中心过渡状态 **C**, 最后还原消除形成目标产物 **3a**. 在 path b 中, NaAsc 作为还原剂^[27,30], 反应经历炔铜中间体 **D**, 在空气中经由中间体 **E** 形成乙炔自由基 **F**, 乙炔自由基 **F** 自身偶联得到产物 **3aa**.

2 结论

本文发展了一种简单、经济的均相催化体系, 实现了碘代芳烃和末端苯乙炔的 Sonogashira 偶联反应. 反

应中采用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{NaAsc}$ 替代传统的 Pd/Cu 结合的磷配体催化体系, 降低了反应的成本, 与昂贵、有毒且对空气水分都很敏感的磷配体相比, NaAsc 更为稳定, 且廉价易得. 除此之外, 在氩气气氛下发生的交叉偶联反应和空气气氛下发生的自身偶联反应, 给我们提供了一种方便的方法来选择性的合成所需目标产物.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振谱用 Varian Mercury plus-600 MHz 核磁共振仪测定, CDCl_3 和 $\text{DMSO}-d_6$ 为溶剂, Me_4Si 为内标; 质谱用 Bruker Daltonics APEXII47e FT-ICR spectrometer by ESI; 熔点由 XT-4 显微熔点仪测定, 温度计未校正.

所有试剂均为分析纯, 使用前不做任何处理.

3.2 实验方法

在干净带有磁子 Schlenk 试管中, 加入 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (25 mg, 10 mol%), NaAsc (40 mg, 20 mol%), 碘苯 (1.2 mmol), 苯乙炔 (1.0 mmol), Cs_2CO_3 (488 mg, 1.5 equiv.), DMF (3.0 mL), 在 110 °C 下反应 24 h. 反应结束后冷却至室温, 加入 15 mL 饱和氯化铵溶液, 再用乙酸乙酯萃取 (20 mL $\times$ 3), 合并萃取液, 用无水 Na_2SO_4 干燥, 减压除去溶剂得粗产品, 通过柱色谱分离 (实验中需要注意的是, 需要氩气保护时, 根据实际情况, 先加入固体药品, 然后抽真空充氩气, 反复 3 次后, 再用针管打入液体药品, 然后在持续充氩气 3~5 min. 最后放置于反应磁盘上加热使之反应).

1,4-二苯基-1,3-丁二炔 (**3aa**): 白色固体 (161 mg, 80%). m.p. 84~85 °C [$V(\text{乙酸乙酯})/V(\text{石油醚}) = 1:80$]; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.53 (dd, $J = 8.1, 1.3$ Hz, 4H), 7.37~7.32 (m, 6H); ^{13}C NMR (150 MHz,

CDCl_3) δ : 132.48, 129.18, 128.41, 121.78, 81.53, 73.89. HRMS (ESI^+) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{11}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 203.0861; found 203.0868.

1,4-二对甲苯基-1,3-丁二炔(**3bb**): 白色固体(189 mg, 82%), m.p. 196~197 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.41 (d, $J=7.9$ Hz, 4H), 7.14 (d, $J=7.8$ Hz, 4H), 2.36 (s, 6H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 139.46, 132.36, 129.19, 118.77, 81.52, 73.43, 21.60. HRMS (ESI^+) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{15}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 231.1174; found 231.1162.

1,4-双(4-甲氧基苯基)-1,3-丁二炔(**3cc**): 白色固体(220 mg, 84%), m.p. 137~138 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.46 (d, $J=8.8$ Hz, 4H), 6.85 (d, $J=8.8$ Hz, 4H), 3.82 (s, 6H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 160.21, 134.01, 114.11, 113.93, 81.21, 72.93, 55.32. HRMS (ESI^+) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 263.1067; found 263.1061.

1-(4-甲基苯基)-2-苯基乙炔(**3a**): 白色固体(161 mg, 84%), m.p. 72~73 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.53 (d, $J=6.2$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.35~7.32 (m, 3H), 7.16 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 2.37 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 138.61, 131.77, 131.72, 129.34, 128.53, 128.29, 123.70, 120.40, 89.78, 88.94, 21.75. HRMS (ESI^+) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 193.1017; found 193.1023.

1-(4-氯苯基)-2-苯基乙炔(**3b**): 白色固体(163 mg, 77%), m.p. 82~83 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.52 (dd, $J=6.5, 3.1$ Hz, 2H), 7.46~7.44 (m, 2H), 7.36~7.31 (m, 5H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 134.23, 132.78, 131.57, 128.66, 128.45, 128.36, 122.91, 121.77, 90.29, 88.21. HRMS (ESI^+) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 213.0466; found 213.0458.

1-(4-溴苯基)-2-苯基乙炔(**3c**): 白色固体(214 mg, 84%), m.p. 94~95 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.49 (dd, $J=23.6, 7.7$ Hz, 4H), 7.35~7.31 (m, 3H), 6.88 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 3.83 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 159.82, 133.26, 131.66, 128.52, 128.14, 123.81, 115.60, 114.21, 89.57, 88.28, 55.53. HRMS (ESI^+) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Br}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 256.9960; found 256.9964.

1-(4-氯苯基)-2-(4-甲基苯基)乙炔(**3d**): 白色固体(183 mg, 81%), m.p. 141~142 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.43 (dd, $J=16.7, 8.3$ Hz, 4H), 7.31 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.16 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 2.37 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 138.63, 134.02, 132.71, 131.47, 129.13, 128.62, 122.00, 119.84, 90.51, 87.59, 21.50. HRMS (ESI^+) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cl}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 227.0622; found 227.0617.

1-(4-甲氧基苯基)-2-苯基乙炔(**3e**): 白色固体(162 mg, 78%), m.p. 81~82 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.53~7.52 (m, 2H), 7.48 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.39 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.35~7.34 (m, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 132.95, 131.55, 131.53, 128.45, 128.33, 122.83, 122.40, 122.17, 90.43, 88.23. HRMS (ESI^+) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 209.0961; found 209.0956.

1-(4-溴苯基)-2-(4-甲基苯基)乙炔(**3f**): 白色固体(232 mg, 86%), m.p. 148~149 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.47 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.41 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.37 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.16 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 2.37 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 138.67, 132.93, 131.55, 131.46, 129.14, 122.44, 122.21, 119.80, 90.69, 87.65, 21.51. HRMS (ESI^+) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 271.0117; found 271.0121.

1-(4-溴苯基)-2-(4-甲氧基苯基)乙炔(**3g**): 白色固体(254 mg, 89%), m.p. 149~150 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.47~7.45 (m, 4H), 7.36 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 6.88 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 3.83 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 159.78, 133.04, 132.83, 131.53, 122.58, 122.03, 114.98, 114.04, 90.53, 87.03, 55.30. HRMS (ESI^+) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{BrO}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 287.0066; found 287.0069.

1,2-双(4-甲氧基苯基)乙炔(**3h**): 白色固体(198 mg, 83%), m.p. 153~154 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.45 (d, $J=8.6$ Hz, 4H), 6.87 (d, $J=8.6$ Hz, 4H), 3.82 (s, 6H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 159.37, 132.85, 115.71, 113.95, 87.94, 55.27. HRMS (ESI^+) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 239.1067; found 239.1061.

辅助材料(Supporting Information) 所有合成化合物的 ^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] Dieck, H. A.; Heck, F. R. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259.
- [2] Cassar, L. J. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253.
- [3] Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.
- [4] (a) Wang, D.; Gao, S. H. *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 556.
(b) Paterson, I.; Davies, R. D. M.; Marquez, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 603.
(c) Paterson, I.; Paquet, T. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2158.
(d) Taunton, J.; Wood, J. L.; Schreiber, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10378.
(e) Myers, A. G.; Hogan, P. C.; Hurd, A. R.; Goldberg, S. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1062.
(f) Koyama, Y.; Lear, M. J.; Mashimo, T.; Hirama, M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 267.
- [5] (a) Erdélyi, M.; Gogoll, A. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6431.
(b) Elangovan, A.; Wang, Y. H.; Ho, T. I. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1841.
(c) Cranwell, P. B.; Peterson, A. M.; Littlefield, B. T. R.; Russell, A.

- T. J. Chem. Ed. **2015**, 92, 1110.
- [6] Wen, T. M.; Xie, J. Y.; Feng, R. G.; Huang, X. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, 35, 735 (in Chinese).
(温燕梅, 谢建英, 冯润光, 黄绪明, 有机化学, **2015**, 35, 735.)
- [7] García, D.; Cuadro, A. M.; Builla, J. A.; Vaquero, J. J. *Org. Lett.* **2004**, 6, 4175.
- [8] Bakherad, M. *Appl. Organomet. Chem.* **2013**, 27, 125.
- [9] Christopher, W.; Gallop, D.; Chen, M. T.; Navarro, O. *Org. Lett.* **2014**, 16, 3724.
- [10] (a) Xu, W.; Sun, H. M.; Yu, B.; Zhang, G. F.; Zhang, W. Q.; Gao, Z. W. *Appl. Mater. Interf.* **2014**, 6, 20261.
(b) Diyarbakir, S.; Can, H.; Metin, O. *Appl. Mater. Interf.* **2015**, 7, 3199.
- [11] Ren, X.; Kong, S.; Shu, Q.; Shu, M. *Chin. J. Chem.* **2016**, 34, 373.
- [12] Sikk, L.; Taul, J. T.; Burk, P. *Organometallics* **2011**, 30, 5656.
- [13] (a) Prabhu, R. N.; Pal, S. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 5252.
(b) Huang, H.; Liu, H.; Jiang, H. L.; Chen, K. X. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 6037.
(c) Fukuyama, T.; Shinmen, M.; Nishitani, S.; Sato, M.; Ryu, I. *Org. Lett.* **2002**, 4, 1691.
- [14] Carnavalet, B. D. C.; Archambeau, A.; Meyer, C.; Cossy, J.; Folleas, B.; Brayer, J. L.; Demoute, J. P. *Org. Lett.* **2011**, 13, 956.
- [15] Zhang, G.; Zhang, W.; Luan, Y.; Han, X.; Ding, C. *Chin. J. Chem.* **2015**, 33, 705.
- [16] (a) Hu, H.; Yang, F.; Wu, Y. J. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 10506.
(b) Liang, B.; Dai, M. J.; Chen, J. H.; Yang, Z. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 391.
(c) Gogoi, A.; Dewana, A.; Bora, U. *RSC Adv.* **2015**, 5, 16.
(d) Liang, Y.; Xie, Y. X.; Li, J. H. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 379.
(e) Pu, X. T.; Li, H. B.; Colacot, T. J. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 568.
(f) Pérez, A. L.; Meseguer, J. O.; Marqués, P. R.; Corma, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 11554.
- [17] Lauterbach, T.; Livendahl, M.; Rosellón, A.; Espinet, P.; Echavarren, A. M. *Org. Lett.* **2010**, 12, 3006.
- [18] Okuro, K.; Furuue, M.; Enna, M.; Miura, M.; Nomura, M. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 4716.
- [19] (a) Lin, C. H.; Wang, Y. J.; Lee, C. F. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 4368.
(b) Kotovshchikov, Y. N.; Latyshev, G. V.; Lukashev, N. V.; Beletskaya, I. P. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, 5542.
(c) Bates, C. G.; Saejueng, P.; Venkataraman, D. *Org. Lett.* **2004**, 6, 1441.
(d) Gujadhur, R. K.; Bates, C. G.; Venkataraman, D. *Org. Lett.* **2001**, 3, 4315.
- [20] (a) Ma, D. W.; Liu, F. *Chem. Commun.* **2004**, 1934.
(b) Liu, F.; Ma, D. W. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 4844.
(c) Santandrea, J.; Bédard, A. C.; Collins, S. K. *Org. Lett.* **2014**, 16, 3892.
- [21] Wu, M. Y.; Mao, J. C.; Guo, J.; Ji, S. J. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4050.
- [22] (a) Messegue, J. O.; Liu, L.; García, S. G.; Giménez, C. C.; Domínguez, I.; Gavara, R.; Carbó, A. D.; Concepción, P.; Pérez, A. L.; Corma, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 3894.
(b) He, H.; Wu, Y. J. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 3237.
- [23] Monnier, F.; Turtaut, F.; Duroure, L.; Taillefer, M. *Org. Lett.* **2008**, 10, 3203.
- [24] (a) Nakane, T.; Tanioka, Y.; Tsukada, N. *Organometallics* **2015**, 34, 1191.
(b) Carril, M.; Correa, A.; Bolm, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 4862.
- [25] (a) Wang, M.; Li, P. H.; Wang, L. *Synth. Commun.* **2004**, 34, 2803.
(b) Wang, L.; Li, P. H.; Zhang, Y. C. *Chem. Commun.* **2004**, 514.
- [26] (a) Quan, Z. J.; Xu, Q.; Zhang, Z.; Da, Y. X.; Wang, X. C. *Tetrahedron* **2013**, 69, 881.
(b) Quan, Z. J.; Xia, H. D.; Zhang, Z.; Da, Y. X.; Wang, X. C. *Tetrahedron* **2013**, 69, 8368.
(c) Quan, Z. J.; Xia, H. D.; Zhang, Z.; Da, Y. X.; Wang, X. C. *Chin. J. Chem.* **2013**, 31, 501.
(d) Song, G. L.; Zhang, Z.; Da, Y. X.; Wang, X. C. *Tetrahedron* **2015**, 71, 8823.
- [27] (a) Kuhn, P.; Alix, A.; Kumarraja, M.; Louis, B.; Pale, P.; Sommer, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 423.
(b) Peng, H. H.; Xi, Y. M.; Ronaghi, N.; Dong, B.; Akhmedov, N. G.; Shi, X. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13174.
(c) Weng, Y.; Cheng, B.; He, C.; Lei, A. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 9547.
- [28] (a) Wu, M. Y.; Mao, J. C.; Guo, J.; Jun, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4050.
(b) Gujadhur, R. K.; Bates, C. G.; Venkataraman, D. *Org. Lett.* **2001**, 3, 4315.
- [29] Magagnano, G.; Gualandi, A.; Marchini, M.; Mengozzi, L.; Ceroni, P.; Cozzi, P. G. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 1591.

(Lu, Y.)