钯催化苄基的 C(sp³)—H 键活化合成芳酸苄酯端木丹丹^a 梁柏健^a 蒋其柏^{*,b} 燕红^{*,a}^(^a 南京大学化学化工学院 配位化学重点实验室 南京 210093)^(^b 江苏扬农化工股份有限公司 扬州 225009)

摘要 主要介绍了一种新的 Pd(II)催化苄基 C(sp³)—H 键直接功能化合成反应, 制备了一系列芳酸苄酯类产物. 这类反应具有较高的官能团容忍性、较为宽泛的底物范围及相对较为温和的反应条件, 同时底物中存在多个 C(sp³)—H 键位点时能选择性构建目标产物, 通过初步的控制实验提出了 Pd(II)/Pd(IV)的氧化偶联反应机理.

关键词 钯(II)催化; C—H 活化; 芳酸苄酯; 过氧酯

Pd(II)-Catalyzed Synthesis of Benzyl Benzoates via Benzyl C(sp³)—H ActivationDuanmu, Dandan^a Leong, Pak-kin^a Jiang, Qibai^{*,b} Yan, Hong^{*,a}^(^a State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)^(^b Jiangsu Yangnong Chemical Co., Ltd., Yangzhou 225009)

Abstract An efficient Pd(II)-catalyzed synthesis of benzyl benzoates via direct functionalization of benzyl C(sp³)—H bonds was developed. The method features a broad substrate scope. This method features high tolerance of functional groups, mild reaction condition, and high chemoselective when there are multiple active C(sp³)—H bonds. A plausible oxidative coupling mechanism was proposed on the basis of mechanistic studies.

Keywords Pd(II)-catalysis; C—H activation; benzyl benzoates; perester

C—H 键活化作为有机合成中重要的一个分支, 广泛应用于药物、天然产物、农药、聚合物和原料等化合物的合成^[1]. 在过去的20年间, C—H键活化及官能团化取得了显著的发展^[2]. 在各种类型的 C—H 键中, 惰性的 C(sp³)—H 键直接活化构建 C—X (X=C, N, O)^[3–5]的反应是一项极具挑战性的工作, 因为惰性的 C(sp³)—H 键具有更高的键解离能, 缺乏 π 键的共轭参与, 缺乏与过渡金属催化中心相互作用的活性 HOMO 或 LUMO 轨道^[6]. 近年来, 相对活泼的烯丙基^[7–9]和苄基^[10–12]这两种特殊的 C(sp³)—H 键的研究逐渐增多, 促进了 C—H 键活化及功能化的发展.

芳基甲酸苄酯其结构类似于烯丙基酯, 常用于合成芳基衍生物及作为 C—O 键化合物的前驱体^[13]. 芳基甲酸苄酯作为一类重要的化学合成子, 已经发展了多

种合成方法, 包括酸或芳香醛与苄基醇的酯化反应、取代反应和卤代芳烃的羰基化反应^[14–17]. 在此基础上, 我们发展了一种新的 Pd 催化、苄基 C(sp³)—H 键直接活化的氧化偶联合成方式(Scheme 1), 该反应具有很好的区域选择性和较高的反应产率. 通过控制实验, 提出了一种氧化偶联反应机理.

1 结果与讨论

我们以 4-氯过氧苯甲酸叔丁酯(**1a**)和甲苯(**2a**)作为模板反应底物, 对反应条件进行筛选和优化, 包括筛选催化剂、配体、反应温度和反应时间, 所有反应均在氩气保护下进行, 结果如表 1 所示. 在条件筛选中, 我们发现使用 Pd(OAc)₂ (5 mol%)作催化剂时能得到产率 70%的苯甲酸苄酯(表 1, Entry 1). 当使用其他催化剂如

* Corresponding authors. E-mail: hyan1965@nju.edu.cn; jiangqibai@163.com

Received April 24, 2017; revised June 22, 2017; published online July 4, 2017.

Project supported by the National Basic Research Program of China (No. 2013CB922101) and the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21271102, 21472086).

国家重点基础研究(No. 2013CB922101)及国家自然科学基金(Nos. 21271102, 21472086)资助项目.

图式 1 芳基甲酸苄酯的合成方法
Scheme 1 Syntheses of benzyl benzoates

CuBr, Pd(bpy)₂Cl₂ 和 Pd(PPh₃)₄ 时只能生成少量产物, 甚至没有产物生成(表 1, Entries 2~4). 随后, 我们考察配体对反应的影响. 当使用 Pd(OAc)₂ (5 mol%), 1,3-(2,6-双异丙基苯基)氯化咪唑鎓盐(*i*-Pr•HCl, 5 mol%)时能够得到 92% 的产物(表 1, Entry 5). 当使用其他配体时产率没有增加甚至没有产物生成(表 1, Entries 6~8). 另一方面, 更改其他溶剂或增加催化用量时, 对产率没有明显的改善. 当反应温度提高到 130 °C 时反应的产率反而减少至 40%(表 1, Entry 9), 这可能是因为高温下 **1a** 会分解导致的. 最后, 在没有催化剂的情况下, 没有检测到产物(表 1, Entries 10~11). 通过以上反应条件的优化, 我们确定了最佳反应条件为: Pd(OAc)₂ (5 mol%), *i*-Pr•HCl (5 mol%), *t*-BuOK (5 mol%), 110 °C 反应 12 h, 在氩气保护下进行反应(表 1, Entry 5).

表 1 反应条件筛选^a

Table 1 Optimization of reaction conditions

Entry	Catalyst	Ligand	Temp./°C	Time/h	Yield ^b /%
1	Pd(OAc) ₂	—	110	12	70
2	CuBr	—	110	12	20
3	Pd(bpy) ₂ Cl ₂	—	110	12	0
4	Pd(PPh ₃) ₄	—	110	12	0
5	Pd(OAc) ₂	<i>i</i> -Pr•HCl/ <i>t</i> -BuOK	110	12	92
6	Pd(OAc) ₂	Tp* <i>K</i> / <i>t</i> -BuOK	110	12	84
7	Pd(OAc) ₂	Py/ <i>t</i> -BuOK	110	12	0
8	Pd(OAc) ₂	PPh ₃ / <i>t</i> -BuOK	110	12	0
9	Pd(OAc) ₂	<i>i</i> -Pr•HCl/ <i>t</i> -BuOK	130	12	40
10	—	<i>i</i> -Pr•HCl/ <i>t</i> -BuOK	110	24	0
11	—	—	110	24	0

^a Reaction conditions: **1a** (1.0 mmol), **2a** (1.5 mmol), catalyst (0.05 mmol), ligand (0.05 mmol) reacting in 3 mL of PhCF₃. ^b Yield detected by ¹H NMR.

在最优化条件下, 我们首先固定甲苯为苄基底物, 考察该反应中芳基过氧叔丁酯的普适性, 结果如表 2 所示. 实验表明, 将 **1a** 换成其他的芳基过氧酯都能够得到相应的产物. 过氧酯上取代基的电子效应对反应的结果并没有明显的影响; 无论是给电子基还是吸电子基的芳基过氧酯底物, 都能得到较好产率的产物. 不同取代基包括卤素(**3a** 和 **3f~3h**)、醚类(**3i~3k**)、三氟甲基(**3l** 和 **3m**)以及硝基(**3n** 和 **3o**)的底物也能以较好收率的得到相应的产物. 另一方面, 芳基过氧酯的位阻效应对反应性也没有显著的影响, 如邻位连有基团的过氧酯也均高产率地生成了相应地芳酸苄基酯(**3h**, **3i** 和 **3n**). 值得一提的是, 有机杂环类过氧酯也适用于本实验的最优化条件, 均能得到比较好的产率(**3p** 和 **3q**).

为了进一步地探究反应性, 我们其后固定 4-氯过氧苯甲酸叔丁酯(**1a**)为底物, 考察了含有苄基 C(sp³)—H 键的底物的普适性, 结果如表 3 所示. 该反应体系对不同取代基的苄基类底物显示出良好至优秀的兼容性. 值得注意的是, 对于含有多个 C(sp³)—H 键位点的底物, 在该催化条件下只选择性地得到苄基位活化的产物, 而没有任何其他的副产物生成(**4a~4c**). 另一方面, 当使用乙基苯和异丙基苯时, 因位阻效应使相应的产率降低至 78% 和 70% (**4d** 和 **4e**). 同时, 当有强吸电子的基团时会降低产率(**4g**). 此外, 杂环类底物, 如 2-甲基吡啶、8-甲基喹啉、2-噻吩, 甚至是 2,5-二甲基咪唑也都能在该反应条件下经历 C—H 键氧化而生成相应的产物(**4h~4k**).

表 2 芳基过氧叔丁酯的范围^a
Table 2 Scope of aromatic perester substrates

1	3	Yield ^b /%	1	3	Yield ^b /%
92			90
84			93
76			87
78			89
79			78
82			80
90			80
88			72
87			

^a Reaction conditions: **1** (1.0 mmol), toluene (1.5 mmol), Pd(OAc)₂ (0.05 mmol), *i*-Pr·HCl (0.05 mmol), *t*-BuOK (0.05 mmol), 110 °C for 12 h in 3 mL PhCF₃.

^b Yield detected by ¹H NMR.

表 3 芳烃的范围^a
Table 3 Scope of arenes

2	4	Yield ^b /%
2a	4a	90
2b	4b	91
2c	4c	83
2d	4d	78
2e	4e	70
2f	4f	70
2	4	Yield ^b /%
2g	4g	67
2h	4h	91
2i	4i	81
2j	4j	88
2k	4k	84

^a Reaction conditions: **1a** (1.0 mmol), **2** (1.5 mmol), Pd(OAc)₂ (0.05 mmol), *i*-Pr·HCl (0.05 mmol), *t*-BuOK (0.05 mmol), 110 °C for 12 h in 3 mL of PhCF₃. ^b Yield detected by ¹H NMR.

苄醇类物质被广泛用于合成治疗肿瘤的药物, 应用于制备光敏材料、醇氧化酶和标记蛋白质与 DNA 的探针, 同时也是重要的有机试剂和医药中间体. 利用该反应体系制得的芳酸苄基酯类物质可以经过进一步地水解作用得到苄醇类物质. 如苄酯 **4d** 和 **4e** 可以通过水解得到稳定的苄醇^[18], 成功避免了使用其他氧化方法时过度氧化的问题(Scheme 2).

图式 2 苄醇的制备
Scheme 2 Synthesis of benzyl alcohols

为了了解苄基 C(sp³)—H 键活化的反应机理, 我们以一系列控制实验进行了更进一步的研究. 当我们将 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)或者 2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP)加入到该反应体系中, 仍然能够得到产物, 而没有检测到任何与自由基捕获剂 TEMPO 或 TEMP 加和的产物. 同时, 将 3-氯过氧苯甲酸(一种很好的自由基的给体)代替 4-氯过氧苯甲酸叔丁酯加入到反应体系中, 同样没有检测到类似的产物(Scheme 3). 这些结果表明: 该反应可能并不属于自由基机理.

结合文献[19], 我们提出了一种可能的 Pd(II)/Pd(IV)催化循环机理, 如 Scheme 4 所示. 反应初期, 由过氧酯对 LPd^{II}(OAc)₂ 氧化加成, 生成中间体 A (Pd^{IV}), 接着发生转金属化作用实现苄基 C(sp³)—H 键活化, 生成中间体 B (Pd^{IV}), 随后中间体 B 发生还原消除得到预期产物, 并释放出 Pd^{II} 催化剂, 完成催化循环.

图式 3 反应机理的研究

Scheme 3 Control experiments for reaction mechanisms

图式 4 可能的反应机理

Scheme 4 Plausible mechanisms

2 结论

报道了在钯(II)催化下,通过苄基的 $C(sp^3)-H$ 键直接功能化合成芳酸苄酯的反应,反应具有很宽的底物适用范围以及温和的反应条件.通过机理研究提出了一个可能的氧化偶联机理.该方法为相关的芳基衍生物和苄醇衍生物的合成提供了新的思路.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

柱层析使用青海海洋化工厂分厂 200~300 目硅胶.使用 Bruker autoflex TOF/TOF 质谱仪测量质谱 Micromass GC-TOF (70 eV).高分辨质谱(ESI)是通过 maXis Impact+1290 Infinity 质谱仪测定.使用 Bruker AM-500 型核磁共振仪(500 MHz)测定核磁共振谱,以氘代氯仿($CDCl_3$)为溶剂, 1H NMR: 25 °C, TMS 作为内标($CHCl_3$, δ 7.27); ^{13}C NMR: 25 °C, $CDCl_3$ 作为内标(δ 77.0).所有试剂均购于试剂公司,未经进一步纯化.

3.2 实验方法

3.2.1 过氧芳甲酸叔丁酯 **1a**~**1q** 的制备

以相应的芳醛与过氧化叔丁醇为原料合成,制备方法与鉴定数据参见文献[20],具体步骤如下:在 25 mL 干净的反应管中依次加入 Bu_4NI (73.6 mg, 0.1 mmol)、2.0 mL H_2O 、芳醛(0.5 mmol)和 TBHP (3.0 equiv., 70%水溶液),加热至 40 °C 反应 24 h,薄层色谱(TLC)监测反应至反应结束,冷至室温,反应物用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,有机相用无水硫酸钠干燥,抽滤,浓缩,得浅黄色油状物,硅胶柱分离得所需的过氧酯.

3.2.2 芳酸苄酯 **3a**~**3q** 和 **4a**~**4k** 的合成

在 25 mL 干燥的 Schlenk 瓶中依次加入芳基过氧酯 **1a**~**1q** (1.0 mmol), $Pd(OAc)_2$ (2.8 mg, 0.05 mmol)、*i-Pr*· HCl (4.9 mg, 0.05 mmol), *t-BuOK* (2.8 mg, 0.05 mol), 含苄基底物 **2a**~**2k** (1.5 mmol, 3 equiv.)和溶剂 $PhCF_3$ (3 mL), 110 °C 回流 12 h, TLC 跟踪反应至完全,冷至室温,除去溶剂得粗产品,再经柱层析分离[洗脱剂为 V (二氯甲烷): V (石油醚)=1:2]得产物,产率为 67%~93%.

4-氯苯甲酸苄酯(**3a**)^[21]: 浅黄色油状物,产率 92%. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.03 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.43~7.40 (m, 4H), 7.38~7.35 (m, 1H), 5.38 (s, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 165.55, 139.48, 135.77, 131.07, 128.71, 128.62, 128.56, 128.35, 128.22, 66.92; MS (70 eV) m/z (%): 246 (100, M^+), 248 (32), 247 (15), 249.05 (4), 248 (1).

苯甲酸苄酯(**3b**)^[21]: 浅黄色油状物,产率 84%. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.11 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.57 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.48~7.44 (m, 4H), 7.42~7.40 (m, 2H), 7.37~7.35 (m, 1H), 5.39 (s, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 166.44, 136.06, 133.02, 130.14, 129.70, 128.59, 128.36, 128.23, 128.15, 66.68; MS (70 eV) m/z (%): 212 (100, M^+), 213 (15), 214 (1).

4-甲基苯甲酸苄酯(**3c**)^[22]: 浅黄色油状物,产率 76%. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.97 (d, $J=6.6$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.39 (t, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.35 (m, 1H), 7.24 (d, $J=7.3$ Hz, 2H), 5.36 (s, 2H), 2.41 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 166.51, 143.70, 136.20, 129.73, 129.08, 128.56, 128.16, 128.10, 127.39, 66.49, 21.65; MS (70 eV) m/z (%): 226 (100, M^+), 227 (16), 228 (1).

4-异丙基苯甲酸苄酯(**3d**): 浅黄色油状物,产率 78%. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.01 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), 7.38 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.34 (t, $J=7.0$ Hz, 1H), 7.29 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 5.36 (s, 2H), 2.96 (dt, $J=13.7, 6.9$ Hz, 1H), 1.14~1.40 (m, 6H); ^{13}C

NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 166.48, 154.48, 136.25, 129.87, 128.55, 128.13, 128.07, 127.74, 126.48, 66.45, 34.25, 23.68; MS (70 eV) m/z (%): 254 (100, M^+), 255 (18), 256 (1); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NaO}_2$ ($\text{M} + \text{Na}$)⁺ 277.1199, found 277.1197.

2-萘甲酸苄酯(**3e**)^[23]: 浅黄色油状物, 产率 79%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.97 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 8.25 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 8.04 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.90 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.63 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.56~7.49 (m, 4H), 7.43 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.39~7.36 (m, 1H), 5.48 (s, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 167.27, 136.10, 133.84, 133.49, 131.43, 130.37, 128.63, 128.53, 128.25, 127.97, 127.80, 126.21, 125.79, 124.47, 66.78; MS (70 eV) m/z (%): 262 (100, M^+), 263 (19), 264 (1).

4-氟苯甲酸苄酯(**3f**)^[21]: 浅黄色油状物, 产率 82%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.08 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.56 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.45~7.42 (m, 3H), 7.39 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.36~7.33 (m, 1H), 5.37 (s, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 166.07 (d, $J_{\text{C-F}}=173.8$ Hz), 164.75, 135.85, 132.19 (d, $J_{\text{C-F}}=9.3$ Hz), 128.56, 128.26, 128.15, 126.33 (d, $J_{\text{C-F}}=2.0$ Hz), 115.45 (d, $J_{\text{C-F}}=22.0$ Hz), 66.76; MS (70 eV) m/z (%): 230 (100, M^+), 231 (15), 232 (1).

4-溴苯甲酸苄酯(**3g**)^[23]: 浅黄色油状物, 产率 90%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.95 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.59 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.46~7.45 (m, 2H), 7.43~7.40 (m, 2H), 7.38~7.35 (m, 1H), 5.37 (s, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 165.69, 135.76, 131.72, 131.22, 131.11, 129.03, 128.64, 128.38, 128.24, 128.17, 66.96; MS (70 eV) m/z (%): 290 (100, M^+), 291 (97), 291 (15), 293 (14), 292 (1), 294 (1).

2-溴苯甲酸苄酯(**3h**)^[24]: 浅黄色油状物, 产率 88%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.82 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.66 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.47~7.48 (m, 2H), 7.36 (m, 5H), 5.39 (s, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 165.87, 135.45, 134.31, 132.56, 132.00, 131.36, 128.55, 128.38, 128.33, 127.09, 121.74, 67.30; MS (70 eV) m/z (%): 290 (100, M^+), 291 (97), 291 (15), 293 (14), 292 (1), 294 (1).

2-甲氧基苯甲酸苄酯(**3i**)^[21]: 浅黄色油状物, 产率 87%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.86 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.50~7.46 (m, 3H), 7.40 (t, $J=7.1$ Hz, 2H), 7.34 (t, $J=7.1$ Hz, 1H), 6.99 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 5.37 (s, 2H), 3.92 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 165.81, 159.29, 136.19, 133.55, 131.66, 128.42, 127.97, 120.03, 111.99, 66.38, 55.87; MS (70 eV) m/z (%): 242 (100, M^+), 243 (16), 244 (1).

3-甲氧基苯甲酸苄酯(**3j**)^[21]: 浅黄色油状物, 产率 90%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.66 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.43 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.34 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.31 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.09~7.07 (m, 1H), 5.34 (s, 2H), 3.80 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 166.23, 159.51, 135.98, 131.38, 129.34, 128.53, 128.17, 128.08, 122.03, 119.41, 114.16, 66.68, 55.35; MS (70 eV) m/z (%): 242 (100, M^+), 243 (16), 244 (1).

4-甲氧基苯甲酸苄酯(**3k**)^[21]: 浅黄色油状物, 产率 93%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.08 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.48 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.41 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.36 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 6.94 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 5.37 (s, 2H), 3.86 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 166.05, 163.35, 136.23, 131.63, 128.46, 128.03, 127.99, 122.44, 113.53, 66.26, 55.27; MS (70 eV) m/z (%): 242 (100, M^+), 243 (16), 244 (1).

3-三氟甲基苯甲酸苄酯(**3l**)^[21]: 浅黄色油状物, 产率 87%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.37 (s, 1H), 8.28 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.82 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.58 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.49 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.26~7.56 (m, 3H), 5.43 (s, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 165.04, 135.54, 132.85, 131.04 (q, $J_{\text{C-F}}=33.1$ Hz), 130.98, 129.46 (d, $J_{\text{C-F}}=3.6$ Hz), 129.01, 128.63, 128.44, 128.31, 128.13, 126.53 (d, $J_{\text{C-F}}=3.6$ Hz), 123.62 (q, $J_{\text{C-F}}=272.5$ Hz), 67.19; MS (70 eV) m/z (%): 280 (100, M^+), 281 (16), 282 (1).

4-三氟甲基苯甲酸苄酯(**3m**)^[21]: 浅黄色油状物, 产率 89%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.21 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.71 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.48 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.43 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.38~7.40 (m, 1H), 5.42 (s, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 165.10, 135.55, 134.42 (q, $J_{\text{C-F}}=32.7$ Hz), 133.32, 130.04, 128.62, 128.42, 128.24, 125.34 (d, $J_{\text{C-F}}=3.2$ Hz), 123.58 (q, $J_{\text{C-F}}=272.8$ Hz), 67.17; MS (70 eV) m/z (%): 280 (100, M^+), 281 (16), 282 (1).

2-硝基苯甲酸苄酯(**3n**)^[21]: 浅黄色油状物, 产率 78%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.09 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.56 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.46~7.44 (m, 3H), 7.42 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.40~7.38 (m, 1H), 7.36~7.33 (m, 1H), 5.37 (s, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 165.14, 148.12, 134.70, 132.83, 131.73, 129.80, 128.57, 128.54, 128.50, 127.42, 123.83, 68.22; MS (70 eV) m/z (%): 257 (100, M^+), 258 (15), 259 (1).

4-硝基苯甲酸苄酯(**3o**)^[21]: 浅黄色油状物, 产率 80%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.29~8.23 (m, 4H),

7.47~7.45 (m, 2H), 7.43~7.40 (m, 2H), 7.39~7.38 (m, 1H), 5.41 (s, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 164.50, 150.57, 135.48, 135.22, 130.79, 128.71, 128.62, 128.40, 123.51, 67.62; MS (70 eV) m/z (%): 257 (100, M^+), 258 (15), 259 (1).

2-呋喃基甲酸苄酯(**3p**)^[25]: 浅黄色油状物, 产率 80%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.58 (s, 1H), 7.44 (d, $J=5.9$ Hz, 2H), 7.39~7.34 (m, 3H), 7.21 (s, 1H), 6.50 (s, 1H), 5.35 (s, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 158.49, 146.38, 144.53, 135.57, 128.56, 128.33, 128.30, 118.13, 111.80, 66.47; MS (70 eV) m/z (%): 202 (100, M^+), 203 (13).

2-吡啶基甲酸苄酯(**3q**)^[26]: 浅黄色油状物, 产率 72%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.11 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.57 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.47 (t, $J=7.5$ Hz, 3H), 7.44~7.40 (m, 2H), 7.39~7.34 (m, 1H), 5.40 (s, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 166.35, 136.02, 132.95, 130.09, 129.64, 128.53, 128.30, 128.17, 128.09, 66.61; MS (70 eV) m/z (%): 213 (100, M^+), 214 (14).

4-氯苯甲酸-(2-甲基)苄酯(**4a**)^[27]: 浅黄色油状物, 产率 90%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.99 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.40~7.40 (m, 3H), 7.28~7.24 (m, 1H), 7.24~7.19 (m, 2H), 5.36 (s, 2H), 2.40 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 165.53, 139.45, 137.06, 133.70, 131.03, 130.43, 129.32, 128.71, 128.65, 128.57, 126.05, 65.42, 18.95; MS (70 eV) m/z (%): 260 (100, M^+), 262 (32), 261 (16), 263 (5), 262 (1).

4-氯苯甲酸-(4-甲基)苄酯(**4b**): 浅黄色油状物, 产率 91%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.01 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.40 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.21 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 5.33 (s, 2H), 2.38 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 165.55, 139.37, 138.19, 132.75, 131.03, 130.93, 129.26, 128.64, 128.38, 66.87, 21.16; MS (70 eV) m/z (%): 260 (100, M^+), 262 (32), 261 (16), 263 (5), 262 (1); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClNaO}_2$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$ 283.0496, found 283.0499.

4-氯苯甲酸-(3,5-二甲基)苄酯(**4c**): 浅黄色油状物, 产率 83%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.04~8.00 (m, 2H), 7.43~7.40 (m, 2H), 7.06 (s, 2H), 7.00 (s, 1H), 5.30 (s, 2H), 2.35 (s, 6H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 165.56, 139.38, 138.20, 135.60, 131.07, 130.89, 129.99, 128.65, 126.09, 67.01, 21.20; MS (70 eV) m/z (%): 274 (100, M^+), 276 (32), 275 (17), 277 (5), 276 (1); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClNaO}_2$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$ 297.0653, found 297.0649.

4-氯苯甲酸-(α -甲基)苄酯(**4d**)^[27]: 浅黄色油状物, 产率 78%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.04 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.43~7.38 (m, 4H), 7.34~7.32 (m, 1H), 6.17 (q, $J=6.5$ Hz, 1H), 1.71 (d, $J=6.5$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 164.77, 141.44, 139.23, 130.93, 128.90, 128.56, 128.50, 127.91, 125.96, 73.15, 22.21; MS (70 eV) m/z (%): 260 (100, M^+), 262 (32), 261 (16), 263 (5), 262 (1).

4-氯苯甲酸-(α,α -二甲基)苄酯(**4e**)^[27]: 浅黄色油状物, 产率 70%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.98 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.44~7.40 (m, 4H), 7.35 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.28~7.25 (m, 1H), 1.92 (s, 6H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 164.16, 145.48, 139.00, 130.88, 129.89, 128.52, 128.30, 127.08, 124.18, 82.52, 28.62; MS (70 eV) m/z (%): 274 (100, M^+), 276 (32), 275 (17), 277 (5), 276 (1).

4-氯苯甲酸-(4-甲氧基)苄酯(**4f**)^[28]: 浅黄色油状物, 产率 70%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.00 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.39~7.41 (m, 4H), 6.93 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 5.30 (s, 2H), 3.83 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 165.54, 159.69, 139.30, 130.99, 130.76, 130.08, 128.60, 127.84, 113.95, 66.72, 55.19; MS (70 eV) m/z (%): 276 (100, M^+), 278 (32), 277 (16), 279 (5), 278 (1).

4-氯苯甲酸-(2-硝基)苄酯(**4g**): 浅黄色油状物, 产率 67%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.09 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.56 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.27~7.54 (m, 3H), 7.40 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.35 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 5.78 (s, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 165.11, 139.95, 133.76, 131.98, 131.15, 129.64, 129.10, 128.97, 128.94, 128.02, 125.16, 63.59; MS (70 eV) m/z (%): 291 (100, M^+), 293 (32), 292 (15), 294 (4), 293 (1); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClNaO}_4$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$ 314.0191, found 314.0195.

4-氯苯甲酸-2-甲基吡啶酯(**4h**)^[29]: 浅黄色油状物, 产率 91%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.61 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 8.03 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.72~7.69 (m, 1H), 7.42~7.40 (m, 3H), 7.25~7.22 (m, 1H), 5.46 (s, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 165.31, 155.65, 149.50, 139.63, 136.80, 131.13, 128.74, 128.24, 122.94, 121.78, 67.35; MS (70 eV) m/z (%): 247 (100, M^+), 249 (32), 248 (14), 250 (4).

4-氯苯甲酸-8-甲基喹啉酯(**4i**)^[30]: 浅黄色油状物, 产率 81%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.97 (dd, $J=4.1, 1.5$ Hz, 1H), 8.18 (dd, $J=8.3, 1.5$ Hz, 1H), 8.05 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.85~7.80 (m, 2H), 7.55 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.45 (dd, $J=8.3, 4.1$ Hz, 1H), 7.41 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 6.11 (s, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 165.69,

149.90, 146.11, 139.35, 136.19, 134.16, 131.15, 130.88, 128.85, 128.67, 128.36, 128.13, 126.19, 121.35, 63.44; MS (70 eV) m/z (%): 297 (100, M^+), 299 (32), 298 (18), 300 (6%), 299 (1).

4-氯苯甲酸-2-甲基噻吩酯(**4j**): 浅黄色油状物, 产率 88%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.99 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.40 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J=5.0$ Hz, 1H), 7.18~7.17 (m, 1H), 7.02~7.01 (m, 1H), 5.51 (s, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 165.39, 139.58, 137.69, 131.12, 128.72, 128.34, 128.01, 126.98, 126.86, 61.22; MS (70 eV) m/z (%): 252 (100, M^+), 254 (32), 253 (13), 254 (4), 255 (4), 256 (1); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClNaO}_2\text{S}$ ($M+\text{Na}$) $^+$ 274.9904, found 274.9907.

4-氯苯甲酸-(5-甲基)-2-甲基呋喃酯(**4k**): 浅黄色油状物, 产率 84%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.99 (d, $J=8.4$, 2H), 7.39 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.36~6.34 (m, 1H), 5.97~5.95 (m, 1H), 5.24 (s, 2H), 2.31 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 165.38, 153.25, 147.41, 139.40, 131.10, 130.92, 128.60, 112.01, 106.59, 58.90, 13.56; MS (70 eV) m/z (%): 250 (100, M^+), 252 (32), 251 (14), 253 (5); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NaO}_3$ ($M+\text{Na}$) $^+$ 273.0289, found 273.0288.

3.2.3 反应机理研究的控制实验

在 25 mL 干燥的 Schlenk 瓶中依次加入 **1a** (0.5 mmol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.01 mmol), ***i*-Pr•HCl** (0.01 mmol), *t*-BuOK (0.02 mmol), 甲苯(3 mL)和 TEMPO (1.0 mmol) 或 TEMP (1.0 mmol), 110 °C 回流 12 h, TLC 跟踪反应至完全, 冷至室温, 除去溶剂得粗产品, 再经柱层析分离, 洗脱剂为 *V*(二氯甲烷):(石油醚)=1:2, 可得产物 **3a** 产率分别为 90%和 92%.

在 25 mL 干燥的 Schlenk 瓶中依次加入 3-氯过氧苯甲酸(1.0 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.05 mmol), ***i*-Pr•HCl** (0.05 mmol), *t*-BuOK (0.10 mmol), 甲苯(3 mL), 110 °C 回流 12 h, TLC 跟踪反应, 没有发现 **3a** 产物.

辅助材料(Supporting Information) 反应条件筛选、所有产物的 ^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] Lyons, T. W.; Sanford, M. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147.
- [2] Recent reviews on C—H bond activation and functionalization: (a) Yuan, Y.-Z.; Song, S.; Jiao, N. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 1231 (in Chinese). (袁逸之, 宋颂, 焦宁, 化学学报, **2015**, *73*, 1231.) (b) Yu, J.-Q.; Ding, K.-L. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 1223 (in Chinese). (余金权, 丁奎岭, 化学学报, **2015**, *73*, 1223.)

- (c) Gang, F.-L.; Xu, G.-L.; Dong, T.-S.; Yang, L.; Du, Z.-Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 1428 (in Chinese). (刚芳莉, 徐光利, 董涛生, 杨丽, 杜正银, 有机化学, **2015**, *35*, 1428.)
- (d) Liao, G.; Shi, B.-F. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 1283 (in Chinese). (廖港, 史炳锋, 化学学报, **2015**, *73*, 1283.)
- (e) Zhang, J.-R.; Xu, L.; Liao, Y.-Y.; Deng, J.-C.; Tang, R.-Y. *Chin. J. Chem.* **2017**, *35*, 271.
- (f) Mkhali, I. A. I.; Bamard, J. H.; Marder, T. B.; Murphy, J. M.; Hatwig, J. F. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890.
- (g) Sun, C. L.; Li, B. J.; Shi, Z. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1293.
- (h) Chen, X.; Engle, K. M.; Wang, D. H.; Yu, J. Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094.
- (i) Yeung, C. S.; Dong, V. M. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1215.
- (j) Lu, Y.; Leow, D.; Wang, X.; Engle, K. M.; Yu, J. Q. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 967.
- (k) Li, B.-J.; Shi, Z.-J. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 488.
- (l) Haffemayer, B.; Gulias, M.; Gaunt, M. J. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 312.
- (m) Yeung, C. S.; Zhao, X.; Borduas, N.; Dong, V. M. *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 331.
- (n) Godula, K.; Sames, D. *Science* **2006**, *312*, 67.
- (o) Campeau, L. C.; Fagnou, K. *Chem. Commun.* **2006**, 1253.
- (p) Bergman, R. G. *Nature* **2007**, *446*, 391.
- (q) Alberico, D.; Scott, M. E.; Lautens, M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174.
- (r) Ackermann, L.; Vicente, R.; Kapdi, A. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9792.
- (s) Giri, R.; Shi, B. F.; Engle, K. M.; Mangel, N.; Yu, J. Q. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3242.
- [3] Recent examples of palladium(II)-catalyzed $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ activation of methyl and methylene groups: (a) Gault, B. L.; Fagnou, K. *Organometallics* **2008**, *27*, 4841.
- (b) Wasa, M.; Engle, K. M.; Yu, J. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3680.
- (c) Yoo, E. J.; Wasa, M.; Yu, J. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17378.
- (d) Stowers, K. J.; Fortner, K. C.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6541.
- (e) Novk, P.; Correa, A.; Gallardo-Donaire, J.; Martin, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12236.
- (f) Wasa, M.; Engle, K. M.; Lin, D. W.; Yoo, E. J.; Yu, J. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19598.
- (g) Ano, Y.; Yobisu, M.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12984.
- (h) He, G.; Chen, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 5192.
- (i) Young, A. J.; White, M. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6824.
- (j) Desai, L. V.; Hull, K. L.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9542.
- (k) Jazsar, R.; Htice, J.; Renaudat, A.; Sofack-Kreutzer, J.; Baudoin, O. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2654.
- (l) Baudoin, O. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4902.
- (m) Chen, X.; Engle, K. M.; Wang, D. H.; Yu, J. Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094.
- [4] $\text{Pd}(0)$ -catalyzed C—C bond forming reactions from non-acidic $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ bonds: (a) Htice, J.; Retailleau, P.; Baudoin, O. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 792.
- (b) Lafrance, M.; Gorelsky, S. I.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14570.
- (c) Chaumontet, M.; Piccardi, R.; Audic, N.; Htice, J.; Peglion, J. L.; Clot, E.; Baudoin, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15157.
- (d) Wasa, M.; Engle, K. M.; Yu, J. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9886.
- (e) Rousseaux, S.; Gorelsky, S. I.; Chung, B. K. W.; Fagnou, K. J. *Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10692.

- (f) Rousseaux, S.; Davi, M.; Sofack-Kreutzer, J.; Pierre, C.; Kefalidis, C. E.; Clot, E.; Fagnou, K.; Baudoin, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10706.
- (g) Pierre, C.; Baudoin, O. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1816.
- [5] Pd-catalyzed arylations of unactivated methylene C—H bonds:
- (a) Watanabe, T.; Oishi, S.; Fujii, N.; Ohno, H. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1759.
- (b) Kim, H. S.; Gowrisankar, S.; Kim, S. H.; Kim, J. N. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3858.
- (c) Nakanishi, M.; Katavev, D.; Besnard, C.; Kundig, E. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7438.
- (d) Zaitsev, V. G.; Shabashov, D.; Daugulis, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13154.
- (e) Reddy, B. V. S.; Reddy, L. R.; Corey, E. J. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3391.
- (f) Shabashov, D.; Daugulis, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3965.
- (g) Feng, Y.; Wang, Y.; Landgraf, B.; Liu, S.; Chen, G. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3414.
- (h) He, G.; Chen, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 5192.
- (i) Cambeiro, F.; Lopez, S.; Varela, J. A.; Saa, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 723.
- [6] Li, H.; Li, B.-J.; Shi, Z.-J. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 191.
- [7] (a) Chen, H.; Cai, C.; Liu, X.; Li, X.; Jiang, H. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12224.
- (b) Liu, W. B.; Zheng, C.; Zhuo, C. X.; Dai, L. X.; You, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4812.
- (c) Li, Q.; Yu, Z. X. *Organometallics* **2012**, *31*, 5185.
- [8] Rakshit, S.; Patureau, F. W.; Glorius, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9585.
- [9] (a) Kharasch, M. S.; Fono, A. *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 324.
- (b) Kharasch, M. S.; Sosnovsky, G.; Yang, N. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5819.
- (c) Andrus, M. B.; Lashley, J. C. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 845.
- (d) Eames, J.; Watkinson, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3567.
- (e) Malkov, A. V.; Bella, M.; Langer, V.; Kocovsky, P. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3047.
- (f) Andrus, M. B.; Zhou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8806.
- (g) Rispens, M. T.; Zondercu, C.; Feringa, B. L. *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 661.
- [10] (a) Dick, A. R.; Hull, K. L.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2300.
- (b) Takahara, S.; Kitamura, A.; Sakuragi, H.; Tokumaru, K. *Chem. Lett.* **1983**, *8*, 1315.
- [11] (a) Li, Z.; Cao, L.; Li, C. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6505.
- (b) Pan, S.; Liu, J.; Li, Y.; Li, Z. P. *Chin. Sci. Bull.* **2012**, *57*, 2382.
- (c) Xiong, T.; Li, Y.; Bi, X.; Lv, Y.; Zhang, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7140.
- [12] Chen, C.; Xu, X.; Yang, B.; Qing, F. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3372.
- [13] (a) Weaver, J. D.; Recio, A.; Grenning, A. J.; Tunge, J. A. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1846.
- (b) Kuwano, R. *Synthesis* **2009**, 1049.
- [14] (a) Evangelisti, C.; Schiavi, E.; Aronica, L. A.; Caporusso, A. M.; Vitulli, G.; Bertinietti, L.; Martra, G.; Balerna, A.; Mobilo, S. *J. Catal.* **2012**, *286*, 224.
- (b) Zhang, M. J.; Vedantham, P.; Flynn, D. L.; Hanson, P. R. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8340.
- [15] (a) Jovanovic, J.; Hengeveld, W.; Rebrov, E. V.; Nijhuis, T. A.; Hessel, V.; Schouten, J. C. *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34*, 1691.
- (b) Gathirwa, J. W.; Maki, T. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 370.
- (c) Gok, Y. Alici, B.; Cetinkaya, E.; Ozdemir, I.; Ozeroglu, O.; *Turk. J. Chem.* **2010**, *34*, 187.
- [16] Werner, T.; Barrett, A. G. M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4302.
- [17] (a) Hao, W. Y.; Sha, J. C.; Sheng, S. R.; Cai, M. Z. *Catal. Commun.* **2008**, *10*, 257.
- (b) Salvadori, J.; Balducci, E.; Zara, S.; Petricci, E.; Taddei, M. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1841.
- (c) Ramesh, C.; Nakamura, R.; Kubota, Y.; Miwa, M.; Sugi, Y. *Synthesis* **2003**, *4*, 501.
- [18] Su, X.-B.; Zhang, Q.-H.; Wu, Y.-Q.; Xu, J.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2002**, *22*, 496 (in Chinese).
- (苏贤斌, 张奇涵, 武永庆, 许家喜, 有机化学, **2002**, *22*, 496.)
- [19] Wu, T.; Mu, X.; Liu, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 12578.
- [20] Wei, W.; Zhang, C.; Xu, Y.; Wan, X. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10827.
- [21] Liu, H.; Shi, G.; Pan, S.; Jiang, Y.; Zhang, Y. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4098.
- [22] Sather, A. C.; Berryman, O. B.; Ajami, D.; Rebek, Jr. J. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2100.
- [23] Khan, K. M.; Maharvi, G. M.; Hayat, S.; Zia, U.; Choudhary, M. I.; Rahman, A. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 5549.
- [24] Shen, H.; Lu, X.; Jiang, K.; Yang, K.; Lu, Y.; Zheng, Z.; Lai, G.; Xu, L. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 8916.
- [25] Green, R. A.; Pletcher, D.; Leach, S. G.; Brown, R. C. D. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3290.
- [26] Blaser, H.; Diggelmann, M.; Meier, H.; Naud, F.; Scheppach, E.; Schnyde, A.; Studer, M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3725.
- [27] Majji, G.; Guin, S.; Gogoi, A.; Rout, S. K.; Patel, B. K. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3031.
- [28] Curran, S. P.; Connon, S. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 10866.
- [29] Zhang, S.; Luo, F.; Wang, W.; Jia, X.; Hu, M.; Cheng, J. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3317.
- [30] Tatamidani, H.; Yokota, K.; Kakiuchi, F.; Chatani, N. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5615.

(Zhao, C.)