

无溶剂下三氟甲磺酸及稀土盐催化氟苯的傅克酰基化反应的研究

贾红燕 谢作松 郭耘 郭杨龙 王艳芹 卢冠忠*

(华东理工大学工业催化研究所 上海 200237)

摘要 研究了在无溶剂条件下以催化剂量的三氟甲磺酸(TfOH)及稀土盐(Re(OTf)₃)为复合催化剂,对氟苯与苯甲酰氯的傅克酰基化反应的催化性能。研究发现,由于少量固体酸Re(OTf)₃的添加,可以使液体酸催化剂的用量减少一半,且TfOH和Re(OTf)₃间存在协同作用。对于氟苯与苯甲酰氯的傅克酰基化反应,考察了11种稀土Re(OTf)₃的作用,发现La(OTf)₃具有最好的助催化活性,且可重复使用,经140℃反应4h后,产物对氟二苯甲酮的选择性高于99%,产率达到87%。对于不同反应物的酰基化反应,不同稀土的Re(OTf)₃显示出不同的助催化作用。对于二甲苯的傅克酰基化反应,在所测试的Re(OTf)₃催化剂中,Ce(OTf)₃的助催化效果最显著。

关键词 三氟甲磺酸及稀土盐; 氟苯; 苯甲酰氯; 傅克酰基化反应; 复合催化体系

Solvent-Free Friedel-Crafts Acylation of Fluorobenzene Catalyzed by Trifluoromethanesulfonic Acid and Rare Earth Triflates

Jia, Hongyan Xie, Zuosong Guo, Yun Guo, Yanglong
Wang, Yanqin Lu, Guanzhong*(Key Laboratory for Advanced Materials and Research Institute of Industrial Catalysis,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Solvent-free Friedel-Crafts acylation of fluorobenzene with benzoyl chloride was investigated over the trifluoromethanesulfonic acid (TfOH) and rare earth triflate (Re(OTf)₃) composite catalyst. The results showed that the presence of Re(OTf)₃ leads to the decrease in a half amount of TfOH catalyst, and there is a synergistic effect between TfOH and Re(OTf)₃ in this composite catalyst. For the solvent-free acylation of fluorobenzene with benzoyl chloride, the catalytic activities of 11 kinds of rare earth elements Re(OTf)₃ were tested, and it was found that among all Re(OTf)₃ compounds La(OTf)₃ exhibits the best catalytic performance and it can be repeatedly used. After the acylation of fluorobenzene with benzoyl chloride over the La(OTf)₃ and TfOH catalyst at 140℃ for 4 h, the selectivity and yield to para-product fluorobenzophenone reach up to 99% and 87%, respectively. For the acylation of different benzene derivatives with benzoyl chloride over the TfOH and Re(OTf)₃ catalyst, the promoting catalysis of different elements Re(OTf)₃ is different, for instance, for the acylation of dimethylbenzene, Ce(OTf)₃ exhibits the best catalytic performance among the tested Re(OTf)₃ promoters.

Keywords Trifluoromethanesulfonic acid and rare earth triflate; Fluorobenzene; Benzoyl chloride; Friedel-Crafts acylation; Composite catalyst system.

酰基化反应是有机合成中一个非常重要的反应,在医药、染料、农药及精细化学品生产中有着广泛的应用^[1,2]。金属氯化物是傅克酰基化反应的优良催化剂,如无水AlCl₃, ZnCl₂, FeCl₃等,尤其是无水AlCl₃,无论在科学研究中还是在实际生产中都被经常和广泛的使用^[3,4]。由于无水AlCl₃在实际生产过程中用量大,难回收使用,腐蚀性强,对设备要求高,且产生大量的废液,

会对环境造成严重的污染^[5]。

为了改善传统的无水AlCl₃催化剂存在的缺点,人们努力用环境友好的固体酸催化剂来替代无水AlCl₃催化傅克酰基化反应^[6],固体酸催化剂如固载的AlCl₃、沸石分子筛、金属氧化物、酸处理的金属氧化物、杂多酸等,也有用离子液体作为催化剂的报道,并取得了一定进展^[7]。但是它们大多只能对一些特定的反应表现出高

* E-mail: gzhlu@ecust.edu.cn

Received May 30, 2013; revised July 21, 2013; published online August 12, 2013.

Project supported by the National Basic Research Program (973 Program, No. 2010CB732300).

国家重点基础研究发展计划(973计划, No. 2010CB732300)资助项目。

的催化活性和选择性, 如具有活化基团芳环的傅克酰基化反应. 而对于一些具有钝化基团的芳环(如氟苯、氯苯等)的酰基化反应, 催化活性还不能令人满意.

三氟甲磺酸(TfOH)是有机酸中最强的酸, 属于液体超强酸. 三氟甲磺酸盐类固体酸催化剂因催化活性高, 且可回收和再生而被广泛关注^[8~11]. 沈卫平等^[12]采用硅胶固载三氟甲磺酸铈作为催化剂, 在微波辐射下催化氟苯的酰基化反应得到了对位酰基化产物, 在此方法中催化剂的制备及反应过程都较为复杂. Kawada 等^[13]使用三氟甲磺酸镧系稀土盐催化甲氧基苯与乙酸酐的酰基化反应, 取得了较好的催化效果, 其中 Yb(OTf)₃ 的催化活性最高, 对位产物收率达到了 99%, 但在催化甲苯、氟苯、氯苯酰基化反应时, 活性较差. Kobayashi 等^[14]采用 Hf(OTf)₄ 和 TfOH 为催化剂, 可催化苯、氯苯、氟苯、甲苯等与酰氯在一定条件下发生傅克酰基化反应得到相应的芳香酮产物, 如氟苯与苯甲酰氯在 100 °C 下反应 15 h, 可得到 83% 的产物收率. Yi 等^[15]采用全氟烷烃作溶剂, 以全氟辛磺酸(PfOH)和稀土盐 Re(OPf)₃ 为催化剂, 对苯及衍生物(如甲苯、二甲苯、氟苯和氯苯)的

傅克酰基化反应进行了研究. 结果发现, 对苯与苯甲酰氯的酰基化反应, Sc(OPf)₃ 具有最佳催化活性, 产物收率为 86%. 但全氟溶剂十分昂贵, 增加了生产成本.

本文研究了在无溶剂条件下 TfOH 和 Re(OTf)₃ 复合催化体系对芳环化合物傅克酰基化反应的催化性能, 研究了催化剂对不同反应底物酰基化反应的催化性能和不同稀土的 Re(OTf)₃ 对氟苯与苯甲酰氯傅克酰基化反应的助催化作用, 并根据实验结果对复合催化体系催化傅克酰基化反应的机理进行了讨论.

1 结果与讨论

1.1 催化剂组成对反应的影响

La(OTf)₃ 为固体酸, 可回收使用. TfOH 是液体酸, 反应后需经水洗后才能除去. 所以, 在反应中, 我们希望能通过加入 La(OTf)₃ 以减少 TfOH 的用量, 同时得到较好的催化效果. 为此, 分别以 La(OTf)₃ 及 TfOH 为催化剂考察了对氟苯与苯甲酰氯傅克酰基化反应的催化性能, 结果见图 1 (A, B). 从图 1A 中可以看出, 单独使

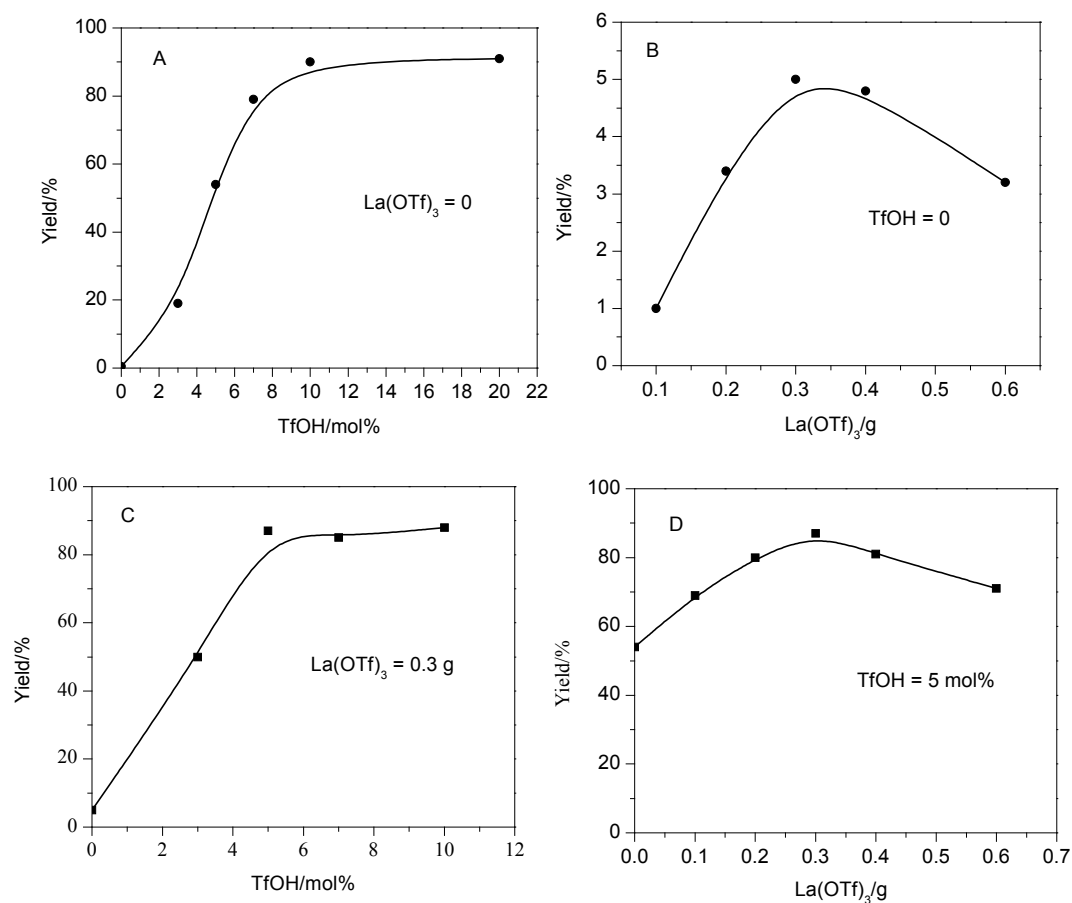


图 1 La(OTf)₃ 和 TfOH 用量对氟苯与苯甲酰氯酰基化反应的影响

Figure 1 Effects of the amounts of La(OTf)₃ and TfOH on the acylation of fluorobenzene and benzoyl chloride
Reaction condition: benzoyl chloride 10 mmol, fluorobenzene 20 mmol, reaction temperature 140 °C, reaction time 4 h

用 TfOH 作催化剂时, TfOH 用量达到 10 mol% 时, 产率达到最高(近 90%, 由于对位取代产物的选择性接近 100%, 即产率就是反应物的转化率, 下同), 继续增加 TfOH 的用量, 产物收率保持稳定. 由图 1B 可以看出, 单独采用 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 作催化剂, $\text{La}(\text{OTf})_3$ 用量为 0.30 g 时, 产物产率为 5%, 继续增加 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 的用量, 产物产率反而有所下降, 其原因有待进一步研究. 从上述的结果表明, 单一使用 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 为催化剂时其活性不能与 TfOH 相比, 因此不能代替 TfOH 催化剂.

TfOH 是液体酸, 反应后很难回收, 故我们向其中加入可回收的 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 固体酸催化剂, 希望能减少 TfOH 的用量并得到较好的催化效果. 为此, 我们固定 0.30 g $\text{La}(\text{OTf})_3$, 改变 TfOH 的用量, 结果(图 1C)表明, 当 TfOH 用量为 5 mol% 时得到了 87% 的产率, 继续增加 TfOH 的用量, 产率无明显上升. 当固定 TfOH 用量为 5 mol% 时, 改变 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 的用量, 结果(图 1D)表明, 当 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 的用量达到 0.30 g 时产物的收率达到最高(约 87%), 继续增加 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 的用量, 反应产率没有增加. 由此表明, 当采用 0.3 g $\text{La}(\text{OTf})_3$ 和 5 mol% TfOH 为催化剂时, 产物的产率可以达到最大值. 此时产物的产率明显高于采用单一 0.3 g $\text{La}(\text{OTf})_3$ 和 5 mol% TfOH 为催化剂时的产率之和, 如 5 mol% TfOH 为催化剂时产物产

率仅为 53%, 以 0.3 g $\text{La}(\text{OTf})_3$ 为催化剂时的产率仅为 5%. 从以上现象表明, $\text{La}(\text{OTf})_3$ 作为催化剂不仅仅是取代 TfOH 催化剂, 而且在 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 和 TfOH 之间存在某种共催化作用, 用少量的 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 起到了 5 mol% TfOH 催化剂的作用.

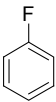
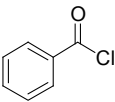
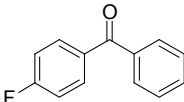
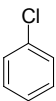
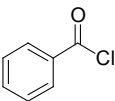
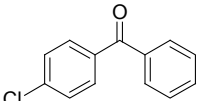
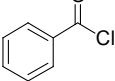
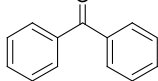
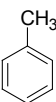
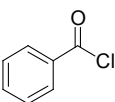
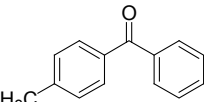
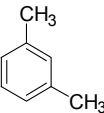
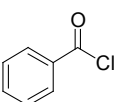
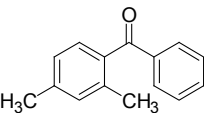
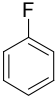
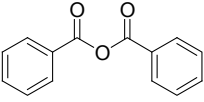
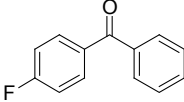
1.2 不同底物的傅克酰基化反应

为了进一步验证以 0.30 g $\text{La}(\text{OTf})_3$ 和 5 mol% TfOH 作为傅克酰基化反应催化剂的性能, 选择一系列不同反应底物进行傅克酰基化反应, 催化活性的考察结果列于表 1. 结果表明, 采用本复合催化剂体系, 以苯甲酰氯为酰基化剂, 无论是苯环上含有活化基团(如 CH_3)还是含有钝化基团(如 F、Cl), 对它们的傅克酰基化反应都表现出高的催化活性(> 80%)和很高的产物选择性(> 99%). 由此表明, 只要我们选择适当的反应条件, $\text{La}(\text{OTf})_3$ 和 TfOH 催化体系对芳烃的酰基化反应具有优异的催化性能. 鉴于 TfOH 是傅克酰基化反应高活性的催化剂, $\text{La}(\text{OTf})_3$ 在其中达到了辅助催化的作用, 因此在本文我们暂且称 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 为助催化剂.

1.3 不同种类 $\text{Re}(\text{OTf})_3$ 的助催化性能

为了考察不同种类 $\text{Re}(\text{OTf})_3$ 对本反应的助催化作用, 我们制备了表 2 中列出的 11 种 $\text{Re}(\text{OTf})_3$, 在相同

表 1 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 和 TfOH 催化傅克酰基化反应^a
Table 1 Friedel-Crafts acylation catalyzed by $\text{La}(\text{OTf})_3$ and TfOH

Entry	Substrate	Acid chloride	Product	Yield ^b /%
1				87
2				83
3				79
4				89
5				84
6				80

^a Acylating reagent 10 mmol, fluorobenzene 20 mmol, $\text{La}(\text{OTf})_3$ 0.30 g, TfOH 5 mol%, reaction temperature 140 °C, reaction time 4 h; ^b The yield of para-product, the selectivity to para product is over 99%.

反应条件下考察了对氟苯和二甲苯酰基化反应(Eq. 1)的催化活性, 结果表明, 在表 2 的 11 种 $\text{Re}(\text{OTf})_3$ 中, $\text{La}(\text{OTf})_3$ 的助催化效果最好(产率为 87%), 依次是 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ (产率为 86%)和 $\text{Tm}(\text{OTf})_3$ (产率为 80%)。氟苯是一类苯环被钝化的芳烃, 为了对 $\text{Re}(\text{OTf})_3$ 的助催化作用有更深入的了解, 我们采用间二甲苯为底物, 这是一类具有活化基团的芳烃化合物, 同样以苯甲酰氯为酰基化剂, 在相同条件下进行酰基化反应。结果表明, 在这 11 种稀土 $\text{Re}(\text{OTf})_3$ 化合物中, $\text{Ce}(\text{OTf})_3$ 具有最佳的助催化效果(产率为 92%), 依次是 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ (产率为 91%)、 $\text{La}(\text{OTf})_3$ (产率为 84%)和 $\text{Lu}(\text{OTf})_3$ (产率为 82%)。我们仔细分析表 2 的数据可以发现, 对于氟苯的酰基化反应, 当采用 $\text{Er}(\text{OTf})_3$ 作助催化剂时, 产率只有 42%, 比采用单一的 5 mol% TfOH 为催化剂时的产率(53%)还要低, 这表明 0.3 g $\text{Er}(\text{OTf})_3$ 的加入反而起到了负作用; 而 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 和 $\text{Sm}(\text{OTf})_3$ 的加入, 助催化作用不明显。这给我们启示, $\text{Re}(\text{OTf})_3$ 的加入肯定参与了整个酰基化反应中的一个基元反应, 即增强了酰基化反应中的某一步, 或是阻抑了其中的某一步。实验中发现, 无论采用哪种 $\text{Re}(\text{OTf})_3$ 作助催化剂, 反应得到的对位酰基化产物的选择性都可以达到 99%以上。

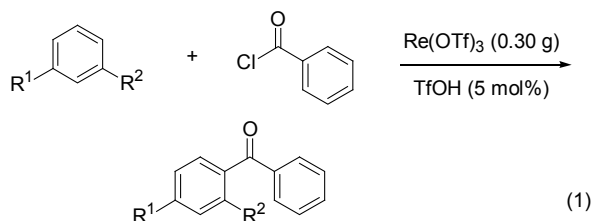


表 2 不同催化体系对氟苯和间二甲苯酰基化反应的催化作用^a

Table 2 Effects of different catalytic systems on the acylation of fluorobenzene and *m*-xylene

Entry	Catalyst	Yield ^b /%	Yield ^c /%
1	$\text{Yb}(\text{OTf})_3 + \text{TfOH}$	58	72
2	$\text{Ce}(\text{OTf})_3 + \text{TfOH}$	78	92
3	$\text{Er}(\text{OTf})_3 + \text{TfOH}$	42	75
4	$\text{Sm}(\text{OTf})_3 + \text{TfOH}$	58	81
5	$\text{La}(\text{OTf})_3 + \text{TfOH}$	87	84
6	$\text{Nd}(\text{OTf})_3 + \text{TfOH}$	71	81
7	$\text{Eu}(\text{OTf})_3 + \text{TfOH}$	60	63
8	$\text{Ho}(\text{OTf})_3 + \text{TfOH}$	73	78
9	$\text{Lu}(\text{OTf})_3 + \text{TfOH}$	71	82
10	$\text{Tm}(\text{OTf})_3 + \text{TfOH}$	80	80
11	$\text{Sc}(\text{OTf})_3 + \text{TfOH}$	86	91

^a Benzoyl chloride 10 mmol, fluorobenzene or *m*-xylene 20 mmol, reaction temperature 140 °C, reaction time 4 h; ^b $\text{R}^1 = \text{F}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, the yield of *para*-product, the selectivity to *para*-product is over 99%; ^c $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$; the yield of *para*-product, the selectivity to *para*-product is over 99%.

1.4 反应条件的影响

以 0.30 g $\text{La}(\text{OTf})_3$ 和 5 mol% TfOH 为催化剂, 对氟苯与苯甲酰氯傅克酰基化反应的反应条件进行了优化, 反应温度和反应时间对反应结果的影响见图 2。结果表明, 在反应温度低于 140 °C 时, 产物收率随温度的增加逐渐增加, 当反应温度高于 140 °C 时, 产物收率基本保持稳定。反应在初始的 1 h 内产物收率快速上升, 在 1~4 h 之间缓慢上升, 反应 4 h 后产物收率基本保持不变。因此, 对于氟苯与苯甲酰氯的傅克酰基化反应, 当采用 0.30 g $\text{La}(\text{OTf})_3$ 和 5 mol% TfOH 为催化剂时, 适宜的反应条件是在 140 °C 反应 4 h。

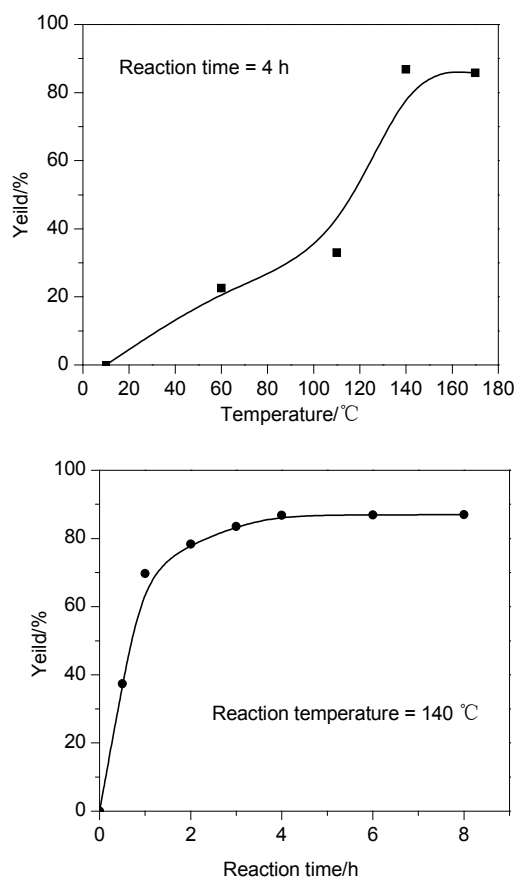


图 2 反应温度和反应时间对氟苯与苯甲酰氯酰基化反应的影响

Figure 2 Effects of the reaction temperature and reaction time on the acylation of fluorobenzene

1.5 助催化剂的再生及重复使用

$\text{Re}(\text{OTf})_3$ 作为一种绿色、环保的催化剂, 我们对其重复使用后的助催化性能进行了考察。 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 回收过程很简单: 反应结束后, 将母液水洗分液, 蒸发水相中水分, 固体置于烘箱中烘干即可, 然后可再次用于酰基化反应, 5 次使用后的催化活性见图 3。结果表明, $\text{La}(\text{OTf})_3$ 经过重复使用 5 次后, 没有明显失活, 且在每

次重复使用中,其选择性都维持在 99%以上,说明 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 是一种稳定的和易回收的催化剂。

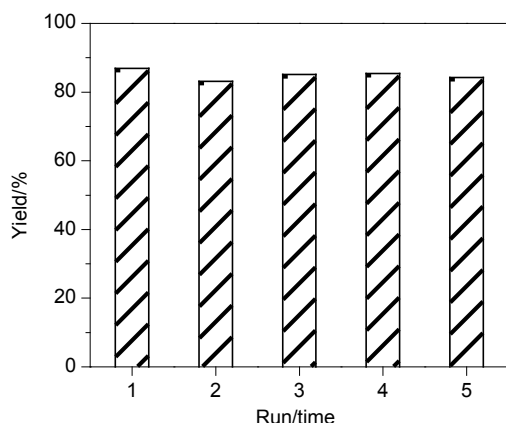


图3 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 重复使用对氟苯与苯甲酰氯酰基化反应性能的影响

Figure 3 The effect of $\text{La}(\text{OTf})_3$ repeated reuse on the acylation of fluorobenzene

1.6 反应机理探讨

依据采用单一 5 mol% TfOH 催化氟苯与苯甲酰氯酰基化反应就可获得不错的产物收率(54%)的事实表明, TfOH 对于本傅克酰基化反应是一个性能优异的催化剂, 由于液体酸对设备的腐蚀和整个过程对环境造成的污染, 促使人们要不断的减少使用液体酸, 最好是用固体酸将其取代. 如果用 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 取代 TfOH 用作催化剂, $\text{La}(\text{OTf})_3$ 的活性又太低. 当同时采用 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 和 TfOH 作为复合催化剂时, 产物收率较单独采用 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 或 TfOH 时之和要高出很多, 这充分说明 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 在反应中部分取代了 TfOH 催化剂, 且起到了更好的助催化作用. Dzudza 等^[16]认为 $\text{Re}(\text{OTf})_3$ 的存在可以促进芳烃中 C—H 键的断裂, $\text{Re}(\text{OTf})_3$ 中的金属离子半径是影响反应的重要因素. 依据文献报道及我们的实验结果, 我们对于以 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 和 TfOH 作为复合催化剂体系催化傅克酰基化反应的机理提出如图4的推测. 在此催化体系中, TfOH 使酰氯或者酸酐中的羰基碳成为碳正离子去进攻底物分子中的苯环, 得到相应的芳香酮碳正离子, 然后在助催化剂 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 作用下促进了 C—H 键的断裂得到产物. 由于 C—H 键的断裂是本反应的速度控制步^[16], 在此过程中, $\text{La}(\text{OTf})_3$ 的催化作用要强于 TfOH 催化剂, 因此在 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 和 TfOH 的复合催化剂体系中, $\text{La}(\text{OTf})_3$ 对 C—H 键的断裂起到了重要的活化作用.

2 结论

采用催化剂量的三氟甲磺酸(TfOH)及其稀土盐 $[\text{Re}(\text{OTf})_3]$ 为催化剂, 对苯以及苯衍生物与苯甲酰氯的

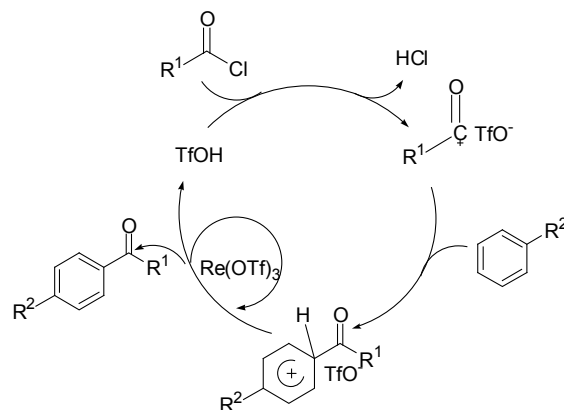


图4 酰基化反应的催化循环

Figure 4 Assumed catalytic cycle of acylation

傅克酰基化反应具有优异的催化活性, 由于少量固体酸 $\text{Re}(\text{OTf})_3$ 的添加, 可以使液体酸的用量下降一半. 在 TfOH 和 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 催化剂体系中, 采用单一的 $\text{Re}(\text{OTf})_3$ 为催化剂时, 催化活性很低, 不能满足应用的要求, 因此 TfOH 是主催化剂, $\text{Re}(\text{OTf})_3$ 起助催化作用. 对于氟苯与苯甲酰氯的傅克酰基化反应, 在 11 个稀土 $\text{Re}(\text{OTf})_3$ 中, $\text{La}(\text{OTf})_3$ 的助催化活性最好, 采用催化剂量的 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 和 TfOH 为催化剂, 在 140 °C 反应 4 h 后, 对位产物 4-氟二苯甲酮的选择性可达 99%以上, 产率可达 87%. 反应结束后, $\text{La}(\text{OTf})_3$ 经过滤干燥后可以重复使用.

对于不同反应底物的酰基化反应, 不同稀土的 $\text{Re}(\text{OTf})_3$ 的助催化作用是不同的. 对于二甲苯与苯甲酰氯的傅克酰基化反应, 在所测试的 $\text{Re}(\text{OTf})_3$ 中, $\text{Ce}(\text{OTf})_3$ 的助催化效果最好.

3 实验部分

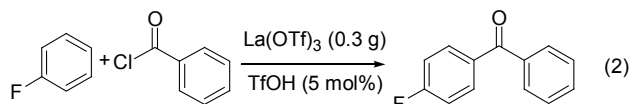
3.1 催化剂制备

三氟甲磺酸稀土盐 $\text{Re}(\text{OTf})_3$ 依据文献^[17]方法制备, 由稀土氧化物或氯化物与三氟甲磺酸反应制得, 具体方法如下: 将 TfOH 溶液与稀土氧化物在搅拌回流下反应(或与稀土氯化物溶液在搅拌下室温反应), 反应结束后, 将得到的固体分离, 水洗至中性, 在 150 °C 下真空干燥后, 得到白色粉末状固体, 即为 $\text{Re}(\text{OTf})_3$.

3.2 傅克酰基化反应

依次加入计量的三氟甲磺酸、稀土盐、氟苯和酰基化试剂到圆底烧瓶中, 加热到一定温度下催化傅克酰基化反应. 典型的反应如下: 在室温下将 $\text{La}(\text{OTf})_3$ (0.30 g)、氟苯(1.92 g, 20 mmol)和苯甲酰氯(1.41 g, 10 mmol)依次加入到 25 mL 的圆底烧瓶中, 搅拌下混合均匀后缓慢滴加 TfOH (0.08 g, 0.5 mmol), 加入完毕后, 缓慢升温至所需温度回流反应 4 h, 反应结束后冷却至室温, 加

入 10 mL 水和 10 mL 二氯甲烷洗涤、分相后, 将水相中水分蒸发, 固体烘干, 回收得到催化剂 $\text{La}(\text{OTf})_3$; 将有机相水洗至中性, 减压蒸馏回收二氯甲烷和氟苯, 母液旋蒸后得到黄色蜡状物, 取样后用气-质联用仪(Agilent 7890A-5975C)定性分析氟苯傅克酰基化反应合成的产物, 如 Eq. 2 所示; 用气相色谱仪(福立 2060A)定量分析产物的选择性和得率.



References

- [1] Wen, R. *Organic Reactions for Drug Synthesis*, Chemical Industry Press, Beijing, **2010**, pp. 87~125 (in Chinese).
(闻韧, 药物合成反应, 化学工业出版社, 北京, **2010**, pp. 87~125.)
- [2] Cai, H.-T.; Li, D.-D.; Liu, Z.; Wang, G.-W. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 717 (in Chinese).
(蔡海婷, 李丹丹, 刘姿, 王官武, 化学学报, **2013**, *71*, 717.)
- [3] Corma, A.; García, H. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4307.
- [4] Huang, Z.-L.; Jin, L.-Q.; Lei, A.-W. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 775 (in Chinese).
(黄志良, 靳立群, 雷爱文, 有机化学, **2011**, *31*, 775.)
- [5] Qiao, X.-L.; Hu, X.-Y.; Fang, Y. *Chem. Ind. Eng. Prog.* **2012**, *12*, 2702 (in Chinese).
(乔兴龙, 胡学一, 方云, 化工进展, **2012**, *12*, 2702.)
- [6] Pei, W.; Li, F.-J.; Wang, H.-B.; Sun, L.; Li, X.-N. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 1188 (in Chinese).
(裴文, 李凤军, 王海滨, 胡香凝, 孙莉, 李小年, 有机化学, **2011**, *31*, 1188.)
- [7] Sartori, G.; Maggi, R. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 181.
- [8] Desmurs, J. R.; Labrouilère, M.; Le, R. C.; Gaspard, H.; Laporterie, A.; Dubac, J. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8871.
- [9] Olah, G. A.; Farooq, O.; Morteza, S.; Farnia, F.; Olah, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2565.
- [10] Procopio, A.; Dalpozzo, R.; Nino, A. D.; Maiuolo, L.; Russo, B.; Sindonab, G. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1465.
- [11] Fillion, E.; Fishlock, D. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 6682.
- [12] Shen, W.-P.; Zhang, J.-Y.; Zhou, H.; Qu, N. *CN 101462931*, **2009** [*Chem. Abstr.* **2009**, *151*, 173060].
- [13] Kawada, A.; Mitamura, S.; Kobayashi, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, *14*, 1157.
- [14] Kobayashi, S.; Lwamoto, S. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4697.
- [15] Yi, W.-B.; Cai, C. *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 1191.
- [16] Dzudza, A.; Marks, T. J. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4004.
- [17] Hanamoto, T.; Sugimoto, Y.; Jin, Y. Z.; Inanaga, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1421.

(Li, L.; Lu, Z.)