

微波辐照下烯烃和重氮化合物无催化剂的环丙烷化反应

蔡少君^{a, #} 肖龙强^{b, #} 廖立琼^b 刘立建^{*, b}^(a) 江汉大学光电化学材料与器件省部共建教育部重点实验室 武汉 430056^(b) 武汉大学化学与分子科学学院 武汉 430072

摘要 在微波辐照下, 重氮化合物和烯烃通过环丙烷化反应合成了环丙烷化合物. 和传统需要金属催化剂的合成方法相比, 该方法具有简便、对环境危害小等特点. 同时, 动力学研究结果表明微波辐照下的环丙烷化反应是二级反应.

关键词 重氮化合物; 环丙烷化; 微波; 动力学研究; 绿色化学

Catalyst-Free Cyclopropanation of Alkenes with Diazocompounds under Microwave Irradiation

Cai, Shaojun^{a, #} Xiao, Longqiang^{b, #} Liao, Liqiong^b Liu, Lijian^{*, b}^(a) Key Laboratory of Optoelectronic Chemical Materials and Devices of Ministry of Education, Jiangnan University, Wuhan 430056^(b) College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072

Abstract Cyclopropane derivatives were prepared by the reaction of diazocompounds and alkene without catalyst under microwave irradiation, which demonstrated that it is an efficient method in organic chemistry. Compared with traditional metal catalyzed cyclopropane, this method is convenient and less harmful to environment. A second-order process was involved in the cyclopropanation as shown by the kinetic study.

Keywords cyclopropanation; diazocompound; microwave; kinetic study; green chemistry

由于具有独特的环尺寸、环张力以及良好的反应活性, 环丙烷化合物在有机化学中具有重要作用^[1]. 据文献报道, 环丙烷化合物一般是在金属催化剂存在下, 通过烯烃和重氮化合物的环丙烷化合成. 常见金属催化剂有铑、钐、钴、铂、金、铜、钯、钌、铁、钨和铱等^[2]. 然而上述金属催化剂具有价格高昂及环境友好性较差等缺点. 因此, 发展一种高效的不需要金属催化剂的环丙烷化反应是亟待解决的问题, 也能满足可持续发展和绿色化学的需求.

在过去 30 年中, 微波化学作为一种有效的合成技术, 已经被广泛应用于实验室研究中, 而且在工业生产中也有一定应用^[3]. 微波辐照下的环加成反应、富勒烯(石墨烯)化学、杂环化学以及碳水化合物化学反应等, 均有大量文献报道^[4]. 上述研究工作表明, 微波辅助

有机化学合成具有高产率和反应时间短等特点^[5]. 在本研究中, 在未添加金属催化剂的条件下, 微波辐照的环丙烷化反应能有效并顺利进行. 本研究通过多种重氮化合物和烯烃反应得到了具有不同结构的环丙烷化合物, 该反应原理为通过重氮化合物的脱氮反应得到卡宾(RCH:), 然后与烯烃进行环加成反应得到环丙烷化合物. 该方法为环丙烷化合物的合成提供了一种有效并简单的方法.

1 结果与讨论

如表 1 所示, 在 800 W 微波辐照下, 四种重氮盐(MDA: methyl diazoacetate; EDA: ethyl diazoacetate; tBDA: *tert*-Butyl diazoacetate; PDM: phenyl diazoacetate)和五种烯烃(丙烯腈、苯乙烯、丙烯酸乙酯、丙烯酸叔

* E-mail: liulj@whu.edu.cn

Received July 19, 2013; revised August 19, 2013; published online August 29, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21074097, 21274112), and the Found of Key Laboratory of Optoelectronic Chemical Materials and Devices of Ministry of Education (No. JDGD-2012-07).

国家自然科学基金(Nos. 21074097, 21274112)、光电化学材料与器件教育部重点实验室开放项目基金(No. JDGD-2012-07)资助项目.

[#]并列第一作者(These authors contributed equally to this work).

丁酯和 1-戊烯-3-酮)通过环丙烷化合成了相对应的环丙烷化合物. 实验结果表明微波辐照下的环丙烷化反应具有效率高和产率高的特点. 在微波辐照下, 富电子烯烃和缺电子烯烃均能与重氮盐反应得到环丙烷化合物. 如表 1 中 Entries 1, 3, 4 所示, 缺电子类型的烯烃可以和重氮化合物反应合成相对应的环丙烷化合物. 同样, 如 Entry 2 所示, 富电子类型的烯烃也可以和重氮化合物反应合成相对应的环丙烷化合物. 为了考察烯烃的结构对环丙烷化反应的影响, 选取了四种不同结构的烯烃和重氮乙酸乙酯(EDA)在微波辐照下进行反应(表 1, Entries 1~4). 结果表明, EDA 和丙烯腈反应具有最高的产率(86%). 通过比较表 1 中 Entries 3 和 4 可以得知, 烯烃的空间位阻越大, 越不利于反应的进行. 并且, 随着烯烃的侧链增长, 所得到的环丙烷化合物的顺反异构比(*cis/trans*)也随之增大.

同时, 选取三种不同类型的溶剂(非质子性极性溶剂、质子性极性溶剂和非极性非质子性溶剂), 我们考察了不同溶液中的环丙烷化反应(表 2). 反应结果表明, 在

上述溶剂中, 环己烷(非极性非质子性溶剂)是最为理想的反应溶剂, 如反应产率达到 86%, 顺式产物和反式产物的比例接近 1:1 (表 2, Entry 1).

以 EDA 和苯乙烯的环丙烷化反应为例, 考察了该反应的动力学行为. 图 1 描述了 EDA 和苯乙烯的环丙烷化动力学研究结果, 其动力学曲线符合二级反应方程 (1).

$$\ln[(a-x)/(b-x)]/(a-b)=kt+c \quad (1)$$

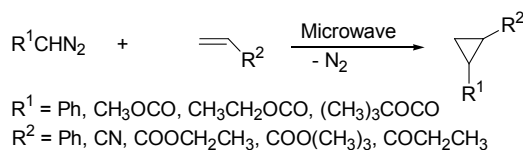
其中, k 是动力学反应常数, c 是常数, a 和 b 分别指的是苯乙烯和 EDA 的起始浓度, $(a-x)$ 和 $(b-x)$ 分别指的是在反应时间为 t 时苯乙烯和 EDA 的瞬时浓度. 上述表明了微波辅助下的环丙烷化反应是二级反应, 该结果和文献中报道的铜催化的环丙烷化反应具有相似的特征^[6].

2 结论

我们报道了一种新颖的、高效和绿色的制备环丙烷衍生物的方法. 该方法以微波为主要能源, 无需金属催

表 1 重氮化合物和烯烃的环丙烷化反应^a

Table 1 Cyclopropanation of diazocompounds with alkenes under microwave irradiation



Entry	Diazocompound ^b	Alkene	Cyclopropane	Yield ^c /%	<i>trans</i> : <i>cis</i> ^d	Time/h
1	EDA	Acrylonitrile	Ethyl 2-cyanocyclopropanecarboxylate	86	46 : 54	3.0
2	EDA	Styrene	Ethyl 2-phenylcyclopropylcarboxylates	84	61 : 39	2.0
3	EDA	Ethyl acrylate	Diethyl 1,2-cyclopropanedicarboxylate	80	56 : 44	2.0
4	EDA	<i>tert</i> -Butyl acrylate	<i>tert</i> -Butyl ethyl 1,2-cyclopropanedicarboxylate	84	56 : 44	3.0
5	tBDA	Ethyl acrylate	<i>tert</i> -Butyl ethyl 1,2-cyclopropanedicarboxylate	78	61 : 39	1.5
6	tBDA	Acrylonitrile	<i>tert</i> -Butyl 2-cyanocyclopropanecarboxylate	67	55 : 45	3.5
7	tBDA	Styrene	<i>tert</i> -Butyl 2-phenylcyclopropane-1-carboxylate	96	34 : 66	3.0
8	tBDA	Ethyl vinyl ketone	<i>tert</i> -Butyl 2-propionyl-cyclopropanecarboxylate	84	69 : 31	3.0
9	MDA	Styrene	Methyl 2-phenylcyclopropylcarboxylates	80	40 : 60	4.0
10	MDA	Acrylonitrile	Methyl 2-cyanocyclopropanecarboxylate	83	55 : 45	2.0
11	PDM	Acrylonitrile	2-Phenylcyclopropanecarbonitrile	71	60 : 40	2.0
12	PDM	Styrene	1,2-Diphenylcyclopropane	69	65 : 35	2.0

^a Reactions were carried out in cyclohexane with 0.01 mol of alkenes and 1.2 equiv. of diazo reagent at 800 W. ^b MDA: methyl diazoacetate; EDA: ethyl diazoacetate; tBDA: *tert*-Butyl diazoacetate; PDM: phenyl diazoacetate. ^c Determined by ¹H NMR analysis of the crude product. ^d Determined by ¹H NMR and GC-MS.

表 2 微波辐照下重氮乙酸乙酯和丙烯腈在不同溶剂中的环丙烷化反应^a

Table 2 Cyclopropanation of ethyl diazoacetate (EDA) with acrylonitrile under microwaves irradiation in different solvents

Entry	Cyclopropane	Yield ^b /%	<i>trans</i> : <i>cis</i> ^b	Solvent
1	Ethyl 2-cyanocyclopropanecarboxylate	86.0	46 : 54	Cyclohexane
2	Ethyl 2-cyanocyclopropanecarboxylate	84.0	42 : 58	<i>n</i> -Pentane
3	Ethyl 2-cyanocyclopropanecarboxylate	53.7	48 : 52	THF
4	Ethyl 2-cyanocyclopropanecarboxylate	55.4	47 : 53	Acetonitrile
5	Ethyl 2-cyanocyclopropanecarboxylate	48.2	47 : 53	Ethanol
6	Ethyl 2-cyanocyclopropanecarboxylate	25.8	48 : 52	Isopropanol

^a Reactions were carried out with 0.01 mol of alkenes and 1.2 equiv. of diazo reagent at 800 W for 3 h. ^b Determined by ¹H NMR analysis of the crude product.

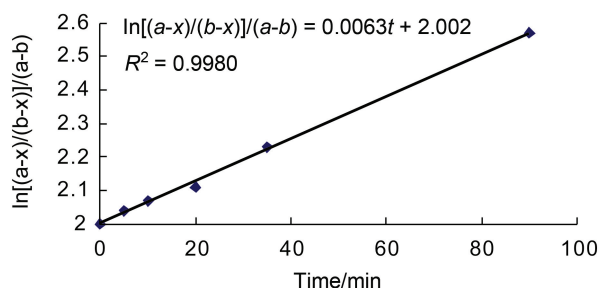


图1 微波辐照下 EDA 和丙烯腈在 357.31 K 时环丙烷化反应的动力学研究

Figure 1 Kinetics study of cyclopropanation of EDA with styrene under microwave irradiation in 357.31 K

化剂, 并具有较高的产率. 该方法可以用于制备具有不同结构的环丙烷化合物, 为环丙烷化合物的合成提供了一个新途径.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振氢谱(300 MHz)采用美国 Varian 公司 Mercury VX-300 MHz 型核磁共振仪测定, 以 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标; 液质联用采用美国 Varian 公司 450-GC 和 320-MS, 实验条件如下: 溶剂为丙酮, 氮气(流速 10 mL/min)为载气, 实验柱子为 VF-5ms, 规格为 $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$, ID DF=0.25 μm . 所用药品和试剂均为分析纯, 所有溶剂在使用前需要重蒸. 微波反应是在中国巩义予华公司生产的 WBFY-201 型微波反应器中进行.

3.2 实验方法

EDA 的合成: 在 250 mL 的三颈瓶中加入 13.95 g 甘氨酸乙酯盐酸盐, 20 mL 蒸馏水, 3 mL 0.5 mol/L 的硫酸以及 30 mL 1,2-二氯乙烷, 反应体系冷却至 10 $^{\circ}\text{C}$. 搅拌下逐滴滴加 15 mL 8 mol/L 的亚硝酸钠水溶液, 保持反应体系温度在 10 $^{\circ}\text{C}$. 滴加完毕后搅拌 120 min. 反应完成后, 将所有溶液转移至分液漏斗中, 分出有机相, 水相用 16 mL 1,2-二氯乙烷萃取 2 次, 合并有机层. 用 20 mL 饱和碳酸氢钠溶液洗涤有机层 2 次, 之后用无水硫酸钠干燥. 过滤, 旋转蒸发除去溶剂. 在 250 Pa 压力下, 35 $^{\circ}\text{C}$ 减压蒸馏得到 EDA.

MDA 的合成: 合成方法和 EDA 的合成方法相同, 所用原料为 12.56 g 甘氨酸甲酯盐酸盐.

tBDA^[7]和 PMDA^[8]是根据已经报道的文献进行合成的.

环丙烷化反应: 将 2 mL 溶剂、0.01 mol 烯烃和 0.012 mol 重氮化合物加入到圆底烧瓶中. 在 800 W 功率微波下辐照 2~3 h(回流, 常压下). 溶剂通过旋转蒸发仪除去, 经过柱层析得到产物 [$V(\text{乙酸乙酯})/V(\text{环己烷})=1/9$].

3.3 反应产物表征数据

1-乙氧羰基-2-氰基环丙烷^[9]: *trans*-isomer: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 4.20 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 2.23~2.29 (m, 1H), 1.91~1.98 (m, 1H), 1.48~1.51 (m, 2H), 1.30 (t, $J=7.2$ Hz, 3H). *cis*-isomer: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 4.25 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 2.08~2.17 (m, 1H), 1.83~1.91 (m, 1H), 1.62~1.70 (m, 1H), 1.38~1.44 (m, 1H), 1.32 (t, $J=7.2$ Hz, 3H). GC-MS analysis: G-TA (Temp. program: initial temp=50 $^{\circ}\text{C}$, 10.00 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, final temp=200 $^{\circ}\text{C}$), *trans*-isomer: $t=8.579$ min, m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}_2$: 140.071; found 139.969; *cis*-isomer: $t=10.244$ min, m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}_2$: 140.071; found 139.938.

1-乙氧羰基-2-苯基环丙烷^[10]: *trans*-isomer: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.07~7.31 (m, 5H), 4.13~4.25 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 2.48~2.61 (m, 1H), 1.87~1.93 (m, 1H), 1.56~1.62 (m, 2H), 1.28~1.30 (t, $J=7.2$ Hz, 3H). *cis*-isomer: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.20~7.28 (m, 5H), 3.83~3.90 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 2.03~2.11 (m, 1H), 1.68~1.74 (m, 2H), 1.31~1.35 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 0.94~1.12 (m, 1H). GC-MS analysis: G-TA (Temp. program: initial temp=50 $^{\circ}\text{C}$, 10.00 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, final temp=200 $^{\circ}\text{C}$), *trans*-isomer: $t=12.974$ min, m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2$: 191.107; found 191.027; *cis*-isomer: $t=13.674$ min, m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2$: 191.107; found 191.035.

1,2-二乙氧羰基环丙烷^[9]: *trans*-isomer: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 4.13~4.18 (q, $J=7.2$ Hz, 4H), 2.13~2.18 (m, 2H), 1.40~1.45 (m, 2H), 1.27 (t, $J=7.2$ Hz, 6H). *cis*-isomer: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 4.25~4.34 (q, $J=7.2$ Hz, 4H), 2.03~2.08 (m, 2H), 1.31~1.35 (m, 2H), 1.30 (t, $J=7.2$ Hz, 6H). GC-MS analysis: G-TA (Temp. program: initial temp=50 $^{\circ}\text{C}$, 10.00 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, final temp=200 $^{\circ}\text{C}$), *trans*-isomer: $t=11.010$ min, m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_4$: 187.097; found 187.215; *cis*-isomer: $t=11.363$ min, m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_4$: 187.097; found 187.172.

1-叔丁氧羰基-2-乙氧羰基环丙烷^[9]: *trans*-isomer: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 4.08~4.16 (q, $J=7.2$ Hz, 4H), 1.95~2.00 (m, 2H), 1.45 (s, 9H), 1.27~1.31 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.12~1.21 (m, 2H). *cis*-isomer: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 4.18~4.27 (q, $J=7.2$ Hz, 4H), 2.04~2.12 (m, 2H), 1.50 (s, 9H), 1.33~1.40 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.22~1.30 (m, 2H). GC-MS analysis: G-TA (Temp. program: initial temp=50 $^{\circ}\text{C}$, 10.00 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, final

temp=200 °C), *trans*-isomer: $t=11.498$ min, m/z $[M+H]^+$ calcd for $C_{11}H_{19}O_4$: 215.128; found 215.535; *cis*-isomer: $t=12.731$ min, m/z $[M+H]^+$ calcd for $C_{11}H_{19}O_4$: 215.128; found 215.066.

1-叔丁氧羰基-2-氰基环丙烷^[9]: *trans*-isomer: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.14~2.20 (m, 1H), 1.82~1.90 (m, 1H), 1.38~1.50 (m, 2H), 1.46 (s, 9H). *cis*-isomer: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.98~2.05 (m, 1H), 1.74~1.79 (m, 1H), 1.57~1.67 (m, 1H), 1.55 (s, 9H), 1.31~1.38 (m, 1H). GC-MS analysis: G-TA (Temp. program: initial temp=50 °C, 10.00 °C/min, final temp=200 °C), *trans*-isomer: $t=9.334$ min, m/z $[M+H]^+$ calcd for $C_9H_{13}NO_2$: 168.09; found 167.980; *cis*-isomer: $t=10.840$ min, m/z $[M+H]^+$ calcd for $C_9H_{13}NO_2$: 168.09; found 167.977.

1-叔丁氧羰基-2-苯基环丙烷^[11]: *trans*-isomer: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.98~7.13 (m, 5H), 2.32~2.35 (m, 1H), 1.75 (m, 1H), 1.55 (s, 9H), 1.43 (m, 1H), 1.11~1.30 (m, 1H). *cis*-isomer: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.16~7.34 (m, 5H), 2.39~2.45 (m, 1H), 1.91 (m, 1H), 1.57 (s, 9H), 1.34 (m, 1H), 1.05 (m, 1H). GC-MS analysis: G-TA (Temp. program: initial temp=50 °C, 10.00 °C/min, final temp=200 °C), *trans*-isomer: $t=13.854$ min, m/z $[M+H]^+$ calcd for $C_{14}H_{19}O_2$: 219.139; found 219.422; *cis*-isomer: $t=15.023$ min, m/z $[M+H]^+$ calcd for $C_{14}H_{19}O_2$: 219.139; found 219.177.

1-叔丁氧羰基-2-丙酰基环丙烷^[9]: *trans*-isomer: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.60~2.67 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 2.34~2.40 (m, 1H), 2.05~2.12 (m, 1H), 1.44 (s, 9H), 1.32~1.36 (m, 2H), 1.08 (t, $J=7.2$ Hz, 3H). *cis*-isomer: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.81~2.89 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 2.44~2.54 (m, 1H), 2.14~2.19 (m, 1H), 1.53 (s, 9H), 1.41~1.43 (m, 2H), 1.17 (t, $J=7.2$ Hz, 3H). GC-MS analysis: G-TA (Temp. program: initial temp=50 °C, 10.00 °C/min, final temp=200 °C), *trans*-isomer: $t=11.183$ min, m/z $[M+H]^+$ calcd for $C_{11}H_{19}O_3$: 199.133; found 199.633; *cis*-isomer: $t=11.512$ min, m/z $[M+H]^+$ calcd for $C_{11}H_{19}O_3$: 199.133; found 199.047.

1-甲氧羰基-2-苯基环丙烷^[12]: *trans*-isomer: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.01~7.26 (m, 5H), 3.70 (s, 3H), 2.49~2.52 (m, 1H), 1.89~1.92 (m, 1H), 1.56~1.62 (m, 1H), 1.27~1.30 (m, 1H). *cis*-isomer: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.28~7.41 (m, 5H), 3.76 (s, 3H), 2.52~2.57 (m, 1H), 2.04~2.12 (m, 1H), 1.67~1.73 (m, 1H), 1.31~1.36 (m, 1H). GC-MS analysis: G-TA (Temp.

program: initial temp=50 °C, 10.00 °C/min, final temp=200 °C), *trans*-isomer: $t=2.152$ min, m/z $[M+H]^+$ calcd for $C_{11}H_{13}O_2$: 177.092; found 176.648; *cis*-isomer: $t=12.910$, m/z $[M+H]^+$ calcd for $C_{11}H_{13}O_2$: 177.092; found 176.840.

1-甲氧羰基-2-氰基环丙烷: *trans*-isomer: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.75 (s, 3H), 2.12~2.17 (m, 1H), 1.83~1.91 (m, 1H), 1.50~1.57 (m, 1H), 1.21~1.26 (m, 1H). *cis*-isomer: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.89 (s, 3H), 2.27~2.32 (m, 1H), 1.93~2.00 (m, 1H), 1.66~1.73 (m, 1H), 1.41~1.46 (m, 1H). GC-MS analysis: G-TA (Temp. program: initial temp=50 °C, 10.00 °C/min, final temp=200 °C), *trans*-isomer: $t=7.202$ min, m/z $[M+H]^+$ calcd for $C_6H_8NO_2$: 126.056; found 126.0743; *cis*-isomer: $t=9.012$, m/z $[M+H]^+$ calcd for $C_6H_8NO_2$: 126.056; found 126.129.

1-氰基-2-苯基环丙烷: *trans*-isomer: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : *trans*-isomer: 7.01~7.36 (m, 5H), 2.48~2.52 (m, 1H), 1.70~1.73 (m, 1H), 1.47~1.50 (m, 1H), 1.38~1.43 (m, 1H). *cis*-isomer: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.17~7.52 (m, 5H), 2.40~2.43 (m, 1H), 1.48~1.54 (m, 1H), 1.44~1.47 (m, 1H), 1.30~1.37 (m, 1H). GC-MS analysis: G-TA (Temp. program: initial temp=50 °C, 10.00 °C/min, final temp=200 °C), *trans*-isomer: $t=12.058$ min, m/z $[M+H]^+$ calcd for $C_{10}H_{10}N$: 144.081; found 143.863; *cis*-isomer: $t=12.507$, m/z $[M+H]^+$ calcd for $C_{10}H_{10}N$: 144.081; found 143.883.

1,2-二苯基环丙烷^[13]: *trans*-isomer: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.19~7.36 (m, 10H), 2.04~2.10 (m, 2H), 1.32~1.43 (m, 2H). *cis*-isomer: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.83~7.30 (m, 10H), 2.37~2.40 (m, 2H), 1.26~1.34 (m, 2H). GC-MS analysis: G-TA (Temp. program: initial temp=50 °C, 10.00 °C/min, final temp=200 °C), *trans*-isomer: $t=15.114$ min, m/z $[M+H]^+$ calcd for $C_{15}H_{15}$: 195.117; found 195.234; *cis*-isomer: $t=16.335$, m/z $[M+H]^+$ calcd for $C_{15}H_{15}$: 195.117; found 195.332.

References

- [1] (a) Maas, G. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 183.
(b) Lebel, H.; Marcoux, J. F.; Molinaro, C.; Charette, A. B. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 977.
(c) Xu, M.; Lin, G. *Chin. J. Org. Chem.* **2000**, 20, 475.
(d) Zhu, L. *Chin. J. Org. Chem.* **1991**, 11, 437.
(e) Yan, G.; Kuang, C.; Peng, C.; Wang, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, 29, 813.
(f) Han, X.; Ye, L.; Sun, X. *Chin. J. Org. Chem.*, **2009**, 29, 309.
- [2] (a) Thommes, K.; Kiefer, G.; Scopelliti, R.; Severin, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 8115.

- (b) Concellon, J. M.; Solla, H. R.; Concellon, C.; Amo, V. D. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4103.
- (c) Fields, K. B.; Engle, J. T.; Spriothongnak, S.; Kim, C.; Zhang, X. P.; Ziegler, C. J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 749.
- (d) Lyons, T. W.; Sanford, M. S. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3211.
- (e) Zhou, Y.; Trewyn, B. G.; Angelici, R. J.; Woo, L. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11734.
- (f) Lopez, J. G.; Rodriguea, V. Y.; Rocas, L.; Granda, S. G.; Martinez, A.; Garcia, A. G.; Castro, G. R.; Villacorta, F. J.; Iglesias, M. J.; Ortiz, F. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10665.
- (g) Illa, O.; Garcia, C. R.; Silva, C. A.; Favier, I.; Picurelli, D.; Oliva, A.; Gomez, M.; Branchadell, V.; Ortuno, R. M. *Organometallics* **2007**, *26*, 3306.
- (h) Lindsay, V. N. G.; Icolas, C.; Charette, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8972.
- (i) Wang, S. R.; Zhu, C. Y.; Sun, X. L.; Tang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4192.
- (j) Moebius, D. C.; Kingsbury, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 878.
- (k) Suematsu, H.; Kanchiku, S.; Uchida, T.; Katsuki, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10327.
- [3] (a) Larhed, M.; Moberg, C.; Hallberg, A. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 717.
- (b) Nadagouda, M. N.; Speth, T. F.; Varma, R. S. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 469.
- (c) Zhang, C.; Li, J.; Luo, Y.; Ge, Z. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 492.
- (d) Wang, Y.; Liu, Y.; Ruan, R.; Wan, Y.; Zhang, J.; Peng, H. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 114.
- (e) Wang, X.; Han, Y.; Yu, J.; Xu, R. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1496.
- [4] (a) Ortiz, A. D.; Langa, F.; Hozand, A.; Moreno, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *4*, 3659.
- (b) Langa, F.; Cruz, P.; Espildora, E.; Garcia, J. J.; Perez, M. C.; Hoz, A. *Carbon* **2000**, *38*, 1641.
- (c) Xu, Y.; Guo, Q. X. *Heterocycles* **2004**, *63*, 903.
- (d) Das, S. K. *Synlett* **2004**, 915.
- [5] Nuchter, M.; Ondruschka, B.; Bonrath, W.; Gum, A. *Green Chem.* **2004**, *6*, 128.
- [6] Shishkov, I. V.; Rominger, F.; Hofmann, P. *Organometallics* **2009**, *28*, 1049.
- [7] Ito, J.; Ujiie, S.; Nishiyama, H. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4986.
- [8] Ferrand, Y.; Maux, P. L.; Simonneaux, G. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 3829.
- [9] Chen, Y.; Ruppel, J. V.; Zhang, X. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12074.
- [10] Krawczyk, H.; Wasek, K.; Kedzia, J.; Wojciechowski, J.; Wolf, W. M. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 308.
- [11] Rosenberg, M. L.; Vlasana, K.; Gupta, N. S.; Wragg, D.; Tilset, M. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2465.
- [12] Davi, M.; Lebel, H. *Chem. Commun.* **2008**, 4974.
- [13] Berkessel, A.; Kaiser, P.; Lex, J. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4746.

(Li, L.; Lu, Z.)