

CuI/DEAD 促进的端炔的二聚偶联反应

杨振平 王兵南 许孝良* 王 红* 李小年

(浙江工业大学化工学院 杭州 310014)

摘要 端炔的二聚偶联反应是合成含有共轭碳碳叁键化合物的一个重要方法. 在 CuI 的催化下, 以催化量的 *N*-甲基咪唑为碱, 在偶氮二甲酸二乙酯(DEAD)的协助下, 各种不同的芳香族和脂肪族端炔都能顺利的发生二聚 Glaser 偶联反应. 考察了不同铜催化剂和溶剂对该反应的影响. 反应具有收率高、操作简单、条件温和等优点.

关键词 碘化亚铜; 偶氮二甲酸二乙酯; 端炔; Glaser 反应

Dimerization Coupling Reaction of Terminal Alkyne Promoted by CuI/DEAD

Yang, Zhenping Wang, Bingnan Xu, Xiaoliang* Wang, Hong* Li, Xiaonian

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

Abstract The dimerization coupling reaction of terminal alkynes is an important method for the synthesis of conjugated carbon-carbon triple bond compounds. Catalyzed by CuI and assisted by diethyl azodicarboxylate, a variety of aromatic and aliphatic alkynes could be dimerized to give the Glaser coupling products using a catalytic amount of *N*-methylimidazole as a base. The effect of copper catalysts and solvents on this reaction was surveyed. It has the advantage of high yields, simple operation, and mild reaction condition.

Keywords CuI; diethyl azodicarboxylate; terminal alkyne; Glaser reaction

偶氮二甲酸酯作为一种多功能化试剂, 由于其特殊的电子结构和独特的反应特性, 在有机合成中得到了广泛的应用^[1]. 偶氮二甲酸酯是一类同时带有偶氮和羧基官能团的化合物, 比较常见的有偶氮二甲酸二甲酯(DMAD)、偶氮二甲酸二乙酯(DEAD)、偶氮二甲酸二异丙酯(DIAD)、偶氮二甲酸二苄酯(DBAD)等.

自 Curtius 等^[2]首次报道了偶氮二甲酸酯在有机合成中的应用以来, 随着 Diels, Karasch, Hisgen, Alder 等^[3]对该试剂的研究, 偶氮二甲酸酯开始逐渐被人们所认识. 后来在 Mitsunobu 反应^[4,5]报道之后, 其在有机合成中的应用才得到了极大的发展. 受两个吸电子酯基的影响, 偶氮二甲酸酯中的氮氮双键非常容易被亲核性的试剂所进攻. 基于此, 偶氮二甲酸酯可以参与多种不同类型的有机反应, 高效和高选择性地形成了多种具有不同结构特点的碳碳及碳杂键, 方便快速地合成了各种各样的有机化合物. 到目前为止, 偶氮二甲酸酯介入的反应

主要包括 Mitsunobu 反应^[4,5]、氨化反应(如醛和酮的氨化^[6]、 α,β -不饱和醛的氨化^[7]、烯丙位的氨化及碳碳双键的还原氨化^[8]、芳香化合物的氨化和乙氧羰基化反应^[9])、Huisgen 两性离子反应^[10]、环加成反应^[11]、与烯酮的反应^[12]、醇的氧化脱氢反应^[13]、金属试剂的加成反应等^[14]. 虽然偶氮二甲酸酯在许多有机反应和化学转变中体现了独特的作用, 但是其在有机合成的一些领域的研究还有待拓展和加深.

共轭的碳碳叁键常见于各种高分子光电材料的复杂结构中, 以端炔为原料的 Glaser 偶联反应是常用的合成方法之一. 在金属钯或/和铜的催化下, 在不同的氧化剂的存在下, 实现了炔烃的二聚偶联. Glaser 等^[15]首次报道了在氨水和空气存在下 CuCl 催化苯乙炔合成 1,4-二苯基-1,3-丁二炔. Eglinton 等^[16]使用过量的 Cu(OAc)₂ 在吡啶和甲醇的混合溶剂中, 不需要分离炔铜直接得到偶联产物, 该方法极大的提高了 Glaser 反应的便捷性和

* E-mail: xuxiaoliang@zjut.edu.cn; chem_hong@163.com

Received June 13, 2014; revised September 29, 2014; published online October 13, 2014.

Project supported by the Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (No. LY12B02017).

浙江省自然科学基金(No. LY12B02017)资助项目.

应用范围,因此在大环分子的合成中快速得到应用. Hay^[17]对该反应做了重要改进,采用 CuCl 和四甲基乙二胺的催化体系实现了端炔的偶联,只需要催化量的 CuCl 和四甲基乙二胺,并且在室温和中性环境下即可发生. Rossi 等^[18]报道了使用钯铜共催化完成了端炔的自身偶联,室温下即可,条件温和,并且产率良好,尤其对于芳香炔,产率最高达 94%,而脂肪族炔相对偏低,在 48%~50%左右,而且还会出现多聚产物. 为了提高脂肪族炔的偶联产率, Burton 等^[19]以 Pd(PPh₃)₂Cl₂ 为催化剂,异丙胺为碱,反应中加入 0.5 equiv. 的碘为氧化剂,脂肪族炔的产率大幅度提高.

除了钯、铜外,近年来有人成功地将其它金属用到 Glaser 反应中. Periasamy 等^[20]报道了 TiCl₄/Et₃N 体系促进的苯乙炔的自身偶联反应,室温下反应 6 h 即可. Krafft 等^[21]则使用 Co₂(CO)₈/1,10-邻菲咯啉催化体系,在 101 kPa 的 CO 中,经过 18 h 反应,温度在 70 °C 左右,产率最高达 91%. Kabalka 等^[22]报道在微波协助下, CuCl₂ 催化的端炔偶联,反应只需要 8 min,产率即可达到 75%,有效节约了反应时间. Yadav 等^[23]报道在室温下,以离子液[bmim]PF₆为溶剂,产率最高达 95%,并且离子液体不仅本身可以多次循环使用,而且有助于催化剂的回收. Wang 等^[24]在超临界水中以 CuCl₂ 作催化剂,产率可达 60%~85%. Li 等^[25]采用 NaOAc 作碱, Me₃NO 作氧化剂,在钯和铜共催化下实现了炔烃的 Glaser 偶联反应.

尽管端炔的 Glaser 等^[26]偶联反应有很多文献报道,然而有些方法有一些不足之处,如后处理复杂、脂肪族炔的收率低等缺点,从反应路线的广泛性来看,发展新的偶联新方法是解决这些问题的重要途径之一. 我们在以前的研究 DEAD 的基础上,本文以 CuI 为催化剂,以催化量的 *N*-甲基咪唑为碱,以 DEAD 为氢受体实现了端炔的高效偶联.

1 结果与讨论

我们以苯乙炔为底物,尝试了不同铜盐催化剂、碱、溶剂对该反应的影响,寻找一个好的反应条件(Eq. 1, 表 1).

从表 1 中可以看到,以 CuI 为催化剂,在各种溶剂中都能获得比较满意的结果,分离收率都高于 80% (表 1, Entries 1~10). 溶剂的极性对该二聚偶联反应没有显著的影响,所使用的溶剂都不需要特别的无水处理. 其中在以甲醇为溶剂,以 0.05 equiv. CuI 为催化剂和 0.05 equiv. *N*-甲基咪唑为碱,以 0.6 equiv. DEAD 为氢受体,室温下反应 14 h, Glaser 偶联产物 **2a** 的产率可以达到 98% (表 1, Entry 7). 当尝试用吡啶来代替 *N*-甲基咪唑

时,在同样的条件下 **2a** 的分离收率只有 81% (表 1, Entry 10). 其它的铜盐催化剂如 Cu(OAc)₂, CuBr₂, CuCl 的催化效果相对较差,在 CuBr₂ 的催化下, **2a** 的分离收率只有 54% (表 1, Entries 11~13). 催化量的二价铜有催化效果的原因可能是 DEAD 具有比较显著的氧化性,把偶联反应中生成的低价铜氧化为高价铜,完成反应的循环^[16,22]. CuBr 的催化效率比 CuI 略差一点,分离收率有 92%(表 1, Entry 14). 在不加碱的情况下,反应速度很慢,收率只有 12%(表 1, Entry 15)^[27].

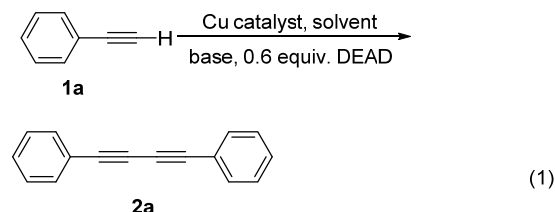


表 1 溶剂、铜盐、碱、反应时间的筛选

Table 1 Screen of solvents, copper salts, bases and reaction time

Entry	Copper catalyst	Solvent	Time/h	Yield ^{a,b/o} %
1	CuI	DMSO	17	82
2	CuI	DMF	18	92
3	CuI	THF	20	85
4	CuI	CH ₂ Cl ₂	20	88
5	CuI	1,4-Dioxane	20	80
6	CuI	Toluene	20	83
7	CuI	MeOH	14	98
8	CuI	CH ₃ CN	18	91
9	CuI	Ether	20	82
10	CuI	MeOH	20	81 ^c
11	Cu(OAc) ₂	MeOH	20	86
12	CuBr ₂	MeOH	20	54
13	CuCl	MeOH	20	81
14	CuBr	MeOH	20	92
15	CuI	MeOH	20	12

^a Reaction condition: phenylacetylene (1 mmol), *N*-methylimidazole (0.05 mmol), copper catalyst (0.05 mmol), solvent (2 mL), DEAD (0.6 mmol), room temperature. ^b Isolated yield based on phenylacetylene. ^c Pyridine (0.05 mmol) instead of *N*-methylimidazole (0.05 mmol).

为了扩大该反应的研究范围,在最优的反应条件下,考察了一系列端炔的 Glaser 偶联反应(Eq. 2, 表 2). 可以看出,所尝试的底物都能获得良好到优秀的收率. 底物上带有的不同吸电子以及供电子的取代基对反应没有显著的影响. 氟原子和氯原子在反应中未受影响(表 2, Entries 2, 4, 12, 16). 不同烷基取代的苯乙炔衍生物都能得到满意的结果. 脂肪族的端炔衍生物 1-庚炔也能顺利的发生二聚偶联反应,收率可以达到 74%(表 2, Entry 10); 含有硫原子的烷基端炔衍生物的偶联收率也很高(表 2, Entry 15). 带有三氟甲基取代基的苯乙炔反

应性很好, 分离收率得到了 88%(表 2, Entry 11). 以杂环噻吩为母体的端炔都能方便的获得双分子偶联产物(表 2, Entries 13, 14). 值得一提的是很容易离去的取代硅基端炔也能参与这个反应, 收率可以达到 90%, 没有发现脱硅基的产物(表 2, Entry 3).

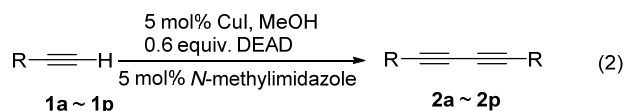
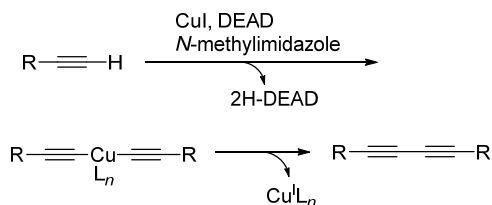


表 2 底物的拓展
Table 2 Scope of substrates

Entry	R	Product	Yield ^{a,b} /%
1	Ph	2a	98
2	3-ClC ₆ H ₄	2b	88
3	Ph ₃ Si	2c	90
4	4-FC ₆ H ₄	2d	92
5	4-EtC ₆ H ₄	2e	84
6	4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄	2f	81
7	4-PrC ₆ H ₄	2g	87
8	4-MeC ₆ H ₄	2h	98
9	4-MeOC ₆ H ₄	2i	84
10	<i>n</i> -Pentyl	2j	74
11	2-CF ₃ C ₆ H ₄	2k	88
12	3-FC ₆ H ₄	2l	79
13	2-Thienyl	2m	95
14	3-Thienyl	2n	87
15	PhSCH ₂	2o	89
16	4-ClC ₆ H ₄	2p	84

^a Reaction condition: terminal acetylene (1 mmol), *N*-methylimidazole (0.05 mmol), CuI (0.05 mmol), MeOH (2 mL), DEAD (0.6 mmol), room temperature. ^b Isolated yield based on terminal acetylene.

基于文献[15~17]和该实验的现象和结果, 可能的反应机理是(Scheme 1): 端炔在铜盐的催化下, 在 *N*-甲基咪唑作为碱和/或者作为配体的协助下, 生成双炔铜中间体, 然后还原消除生成产物, 同时铜催化剂实现再生. DEAD作为质子氢受体, 大量的2H-DEAD在反应结束后可以检测到.



图式 1 可能的反应机理
Scheme 1 The possible mechanism

2 结论

在 CuI 的催化下, 以催化量的 *N*-甲基咪唑为碱, DEAD 为氢受体, 顺利地实现了端炔的 Glaser 偶联反应. 该反应没有明显的取代基效应和电子效应, 应用范围广

泛, 并且反应条件温和, 产率高, 是一种高效合成含有共轭的碳碳叁键化合物的新方法.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

化合物柱分离硅胶 200~300 目(青岛海洋化工厂), X-4 数字显示显微熔点测定仪(巩义市予华仪器有限公司, 温度未经校正); 核磁共振仪为 Bruker AMX-500 MHz 或者 Bruker Advance 400 MHz, 四甲基硅烷为内标, 溶剂为 CDCl₃. 所用试剂均为市售分析纯或化学纯试剂, 未进一步提纯. 所有的反应未用氮气保护. 端炔和 DEAD 从阿拉丁试剂公司购买.

3.2 实验方法

向 15 mL 反应瓶中依次加入 2 mL 甲醇, 1 mmol 端炔 **1a~1p**, 0.05 mmol 的 CuI (9.5 mg), 0.05 mmol 的 *N*-甲基咪唑(约 4 μ L), 缓慢地滴加 0.6 mmol 的 DEAD. 投料完毕后, 盖上反应瓶盖, 室温搅拌 14~20 h, TLC 跟踪反应, 反应溶液直接用硅胶柱分离得到产物 **2a~2p**, 洗脱液为石油醚或者石油醚和乙酸乙酯的混合液.

1,4-二苯基-1,3-丁二炔(**2a**)^[28]: 得 99 mg 灰白色固体, 收率 98%. m.p. 88~90 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 7.35~7.42 (m, 6H), 7.55~7.57 (m, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 73.9, 81.6, 121.8, 128.4, 129.2, 132.5.

1,4-双(3-氯苯基)-1,3-丁二炔(**2b**)^[28]: 得 119 mg 灰白色固体, 收率 88%. m.p. 72~73 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 7.29 (d, *J*=7.8 Hz, 2H), 7.37~7.39 (m, 2H), 7.42 (d, *J*=7.6 Hz, 2H), 7.52 (t, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 74.7, 80.6, 123.3, 129.7, 130.7, 132.3, 134.4.

1,4-双(三苯基硅基)-1,3-丁二炔(**2c**)^[29]: 得 255 mg 灰白色固体, 收率 90%. m.p. 257~258 °C (dec.); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 7.40~7.43 (m, 12H), 7.46~7.49 (m, 6H), 7.66~7.67 (m, 12H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 82.2, 92.0, 128.1, 130.3, 132.2, 135.6.

1,4-双(4-氟苯基)-1,3-丁二炔(**2d**)^[28]: 得 109 mg 灰白色固体, 收率 92%. m.p. 188~189 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 7.03~7.07 (m, 4H), 7.51~7.54 (m, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 73.6, 80.5, 115.8, 116.0, 117.86, 117.88, 134.52, 134.59, 162.1, 164.1.

1,4-双(4-乙基苯基)-1,3-丁二炔(**2e**)^[30]: 得 108 mg 灰白色固体, 收率 84%. m.p. 90~91 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 1.25 (t, *J*=7.6 Hz, 6H), 2.68 (q, *J*=7.6 Hz, 4H), 7.18 (d, *J*=8.0 Hz, 4H), 7.46 (d, *J*=8.1 Hz, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 15.2, 28.9, 73.5, 81.6, 119.0, 128.0, 132.5, 145.7.

1,4-双(4-叔丁基苯基)-1,3-丁二炔(**2f**)^[31]: 得 127 mg 灰白色固体, 收率 81%. m.p. 193~194 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 1.34 (s, 18H), 7.38 (d, $J=8.5$ Hz, 4H), 7.49 (d, $J=8.0$ Hz, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 31.1, 34.9, 73.5, 81.5, 118.8, 125.5, 132.3, 152.6.

1,4-双(4-丙基苯基)-1,3-丁二炔(**2g**)^[30]: 得 124 mg 灰白色固体, 收率 87%. m.p. 102~104 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 0.96 (t, $J=7.3$ Hz, 6H), 1.66 (q, $J=7.5$ Hz, 4H), 2.61 (t, $J=7.5$ Hz, 4H), 7.16 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 7.45 (d, $J=8.1$ Hz, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 13.7, 24.2, 38.0, 73.5, 81.6, 119.1, 128.6, 132.4, 144.2.

1,4-双(4-甲基苯基)-1,3-丁二炔(**2h**)^[31]: 得 112 mg 灰白色固体, 收率 98%. m.p. 181~183 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 2.38 (s, 6H), 7.15 (d, $J=7.9$ Hz, 4H), 7.43 (d, $J=8.0$ Hz, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 21.6, 73.4, 81.5, 118.8, 129.2, 132.4, 139.5.

1,4-双(4-甲氧基苯基)-1,3-丁二炔(**2i**)^[28]: 得 110 mg 灰白色固体, 收率 84%. m.p. 137~138 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 3.83 (s, 6H), 6.87 (t, $J=9.8$ Hz, 4H), 7.47~7.49 (m, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 55.3, 73.0, 81.3, 114.0, 114.2, 134.0, 160.3.

6,8-十四碳二炔(**2j**)^[32]: 得 70 mg 淡黄色液体, 收率 74%. ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 0.90 (t, $J=7.2$ Hz, 6H), 1.29~1.39 (m, 8H), 1.49~1.54 (m, 4H), 2.24 (t, $J=7.0$ Hz, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 13.9, 19.1, 22.1, 28.0, 31.0, 65.3, 77.4.

1,4-双(2-三氟甲基苯基)-1,3-丁二炔(**2k**)^[33]: 得 148 mg 白色固体, 收率 88%. m.p. 68~69 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 7.48~7.51 (m, 2H), 7.54~7.57 (m, 2H), 7.69~7.72 (m, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 78.5, 78.6, 119.1, 119.5, 121.7, 124.5, 125.9, 127.2, 129.0, 131.4, 131.9, 132.2, 132.5, 132.8, 134.9.

1,4-双(3-氟苯基)-1,3-丁二炔(**2l**)^[34]: 得 94 mg 白色固体, 收率 79%. m.p. 115~116 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 7.09~7.13 (m, 2H), 7.22~7.25 (m, 2H), 7.32~7.34 (m, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 73.5, 80.57, 80.6, 116.7, 116.9, 118.9, 119.2, 123.1, 123.2, 128.3, 128.33, 129.9, 130.0, 160.8, 163.3.

1,4-双(2-噻吩基)-1,3-丁二炔(**2m**)^[35]: 得 101 mg 白色固体, 收率 95%. m.p. 89~90 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 7.01~7.02 (m, 2H), 7.34~7.37 (m, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 76.6, 77.7, 121.7, 127.1, 128.7, 134.2.

1,4-双(3-噻吩基)-1,3-丁二炔(**2n**)^[36]: 得 93 mg 白色固体, 收率 87%. m.p. 103~104 °C; ¹H NMR (CDCl₃,

500 MHz) δ : 7.19~7.20 (m, 2H), 7.29~7.31 (m, 2H), 7.60~7.61 (m, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 73.5, 76.5, 120.7, 125.5, 130.0, 131.1.

1,6-双(苯硫基)-2,4-己二炔(**2o**)^[37]: 得 131 mg 棕黄色粘稠液体, 收率 89%. ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 3.67 (s, 4H), 7.27~7.30 (m, 2H), 7.32~7.36 (m, 4H), 7.45~7.47 (m, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 67.9, 74.6, 127.1, 128.9, 130.3, 134.3.

1,4-双(4-氯苯基)-1,3-丁二炔(**2p**)^[38]: 得 114 mg 白色固体, 收率 84%. m.p. 220~221 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 7.34 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 7.47 (d, $J=8.4$ Hz, 4H). 该化合物在氘代氯仿中溶解度很小, 物理性质与文献报道的基本一致.

辅助材料(Supporting Information) 产物 **2a**~**2p** 的 ¹H NMR 和 ¹³C 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] Nair, V.; Biju, A. T.; Mathew, S. C.; Babu, B. P. *Chem. Asian J.* **2008**, 3, 810.
- [2] Curtius, T.; Heidenreich, K. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 773.
- [3] (a) Diels, O. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1922**, 429, 1.
(b) Diels, O.; Blom, J. H.; Koll, W. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1925**, 443, 242.
(c) Kharasch, M. S.; White, P. C.; Mayo, F. R. *J. Org. Chem.* **1938**, 3, 33.
(d) Huisgen, R. In *The Adventure Playground of Mechanisms and Novel Reactions: Profiles, Pathways and Dreams*, Ed.: Seeman, J. I., American Chemical Society, Washington DC, **1994**, p. 62.
(e) Brunn, E.; Huisgen, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 513.
(f) Alder, K.; Pascher, F.; Schmitz, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1943**, 76, 27.
- [4] Swamy, K. C. K.; Kumar, N. N. B.; Balaraman, E.; Kumar, K. V. *P. P. Chem. Rev.* **2009**, 109, 2551.
- [5] (a) Mitsunobu, O.; Yamada, M.; Mukaiyama, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, 40, 935.
(b) Mitsunobu, O.; Yamada, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, 40, 2380.
(c) Mitsunobu, O.; Eguchi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 3427.
- [6] (a) Liu, C.; Zhu, Q.; Huang, K. W.; Lu, Y. X. *Org. Lett.* **2011**, 13, 2638.
(b) Fu, J. Y.; Yang, Q. C.; Wang, Q. L.; Ming, J. N.; Wang, F. Y.; Xu, X. Y.; Wang, L. X. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 4661.
(c) List, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5656.
- [7] (a) Galzerano, P.; Pesciaoli, F.; Mazzanti, A.; Bartoli, G.; Melchiorre, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 7892.
(b) Bertelsen, S.; Marigo, M.; Brandes, S.; Diner, P.; Jørgensen, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12973.
- [8] (a) Chang, L.; Kuang, Y. L.; Qin, B.; Zhou, X.; Liu, X. H.; Lin, L. L.; Feng, X. M. *Org. Lett.* **2010**, 12, 2214.
(b) Matsubara, R.; Kobayashi, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 7933.

- (c) Poulsen, T. B.; Alemparte, C.; Jørgensen, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11614.
- [9] (a) Yu, W. Y.; Sit, W. N.; Lai, K. M.; Zhou, Z. Y.; Chan, A. S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3304.
(b) Brandes, S.; Bella, M.; Kjrsgaard, A.; Jørgensen, K. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1147.
(c) Mitchell, H.; Leblanc, Y. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 682.
- [10] (a) Hong, D.; Zhu, Y. X.; Lin, X. F.; Wang, Y. G. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 650.
(b) Su, Y. H.; Jiang, Z.; Hong, D.; Lu, P.; Wang, Y. G.; Lin, X. F. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *66*, 2427.
(c) Cui, S. L.; Wang, J.; Wang, Y. G. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 13.
(d) Nair, V.; Mathew, S. C.; Biju, A. T.; Suresh, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2070.
(e) Brunn, B. E.; Huisgen, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1969**, *8*, 513.
- [11] (a) Monbaliu, J. C.; Tinant, B.; Peeters, D.; Marchand-Brynaert, J. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1052.
(b) Avalos, M.; Babiano, R.; Cintas, P.; Clemente, F. R.; Jimenez, J. L.; Palacios, J. C.; Sanchez, J. B. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6297.
(c) Cohen, B. S. G.; Zand, R.; Steel, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2895.
- [12] (a) Wei, D. H.; Zhu, Y. Y.; Zhang, C.; Sun, D. Z.; Zhang, W. J.; Tang, M. S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, *334*, 108.
(b) Huang, X. L.; Chen, X. Y.; Ye, S. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7585.
(c) Berlin, J. M.; Fu, G. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 7048.
- [13] (a) Cao, H. T.; Gree, R. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1493.
(b) Hayashi, M.; Matsuura, Y.; Watanabe, Y. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1409.
- [14] Muniz, K.; Iglesias, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6305.
- [15] Glaser, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422.
- [16] Eglinton, G.; Galbraith, A. R. *Chem. Ind. (London)* **1956**, 737.
- [17] Hay, A. S. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3320.
- [18] Rossi, R.; Carpita, A.; Bigelli, C. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 523.
- [19] Liu, Q.; Burton, D. J. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4371.
- [20] Bharathi, P.; Periasamy, M. *Organometallics* **2000**, *19*, 5511.
- [21] Kraffe, M. E.; hirosawa, C.; Dalal, N.; Ramsey, C.; Stiegman, A. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7733.
- [22] Kabalka, G. W.; Wang, L.; Pagni, R. M. *Synlett* **2001**, 108.
- [23] Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Bhaskar Reddy, K.; Gayathri, U. K.; Prasad, A. R. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6493.
- [24] Li, P. H.; Yan, J. C.; Wang, M.; Wang, L. *Chin. J. Chem.* **2004**, *22*, 219.
- [25] Li, J. H.; Liang, Y.; Zhang, X. D. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1903.
- [26] (a) Xu, X. L.; Du, P.; Cheng, D. P.; Wang, H.; Li, X. N. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1811.
(b) Xu, X. L.; Li, X. N. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1027.
(c) Xu, X. L.; Li, X. N.; Ma, L.; Ye, N.; Weng, B. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14048.
(d) Xu, X. L.; Cheng, G. H.; Li, X. N. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 1024 (in Chinese).
(许孝良, 程国华, 李幼年, 有机化学, **2012**, *32*, 1024.)
- [27] Ouyang, K. B.; Xi, Z. F. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 13 (in Chinese).
(欧阳昆冰, 席振峰, 化学学报, **2013**, *71*, 13.)
- [28] Merkul, E.; Urselmann, D.; Müller, T. J. *J. Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 238.
- [29] Yu, S. S.; You, X.; Liu, Y. H. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13936.
- [30] Jia, X. S.; Yin, K.; Li, C. J.; Li, J.; Bian, H. S. *Green Chem.* **2011**, *8*, 2175.
- [31] Zhu, Y. G.; Shi, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 7451.
- [32] Singh, F. V.; Amaral, M. F. Z. L.; Stefani, H. A. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2636.
- [33] Zheng, Q.; Hua, R.; Wan, Y. *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, *24*, 314.
- [34] Wang, A.-Z.; Jiang, H.-F. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, *27*, 619 (in Chinese).
(王阿忠, 江焕峰, 有机化学, **2007**, *27*, 619.)
- [35] Liu, D.-X.; Li, F.-L.; Li, H.-X.; Gao, J.; Lang, J.-P. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 2416.
- [36] Susanto, W.; Chu, C.-Y.; Ang, W. J.; Chou, T.-C.; Lo, L.-C.; Lam, Y. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2729.
- [37] Kurita, T.; Abe, M.; Maegawa, T.; Monguchi, Y.; Sajiki, H. *Synlett* **2007**, 2521.
- [38] Perez, J. M.; Cano, R.; Yue, M.; Ramon, D. J. *Synthesis* **2013**, *45*, 1373.

(Li, L.; Lu, Z.)