

异硫氰酸酯的合成改进

李正义 石嵩 庄跃 郑崇谦 张金龙 孙小强*

(常州大学石油化工学院 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室 常州 213164)

摘要 以硫代氯甲酸苯酯和伯胺为原料, 无需额外加碱条件下分别通过一步或两步反应实现异硫氰酸酯的合成. 一步合成法对高活性胺底物比较有效, 而两步合成法具有广泛的底物适用范围. 该方法具有环境友好、原料易得、低毒和操作简便等许多优点, 具有很好的工业应用前景.

关键词 异硫氰酸酯; 硫代氯甲酸苯酯; 伯胺; 合成

Improvement of the Synthesis of Isothiocyanates

Li, Zhengyi Shi, Song Zhuang, Yue Zheng, Chongqian Zhang, Jinlong

Sun, Xiaoliang*

(^a Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164)

Abstract Isothiocyanates were prepared from the reactions of phenyl chlorothionoformate and various primary amines via one-step or two-step process without additional base. The one-step process is good at highly active amines, while two-step approach is suitable for all kinds of amines. This method has many merits such as environment-friendly, easily available raw materials, low toxicity and convenient operation, which has a good application prospect in industry.

Keywords isothiocyanate; phenyl chlorothionoformate; primary amine; synthesis

异硫氰酸酯及其衍生物是一类重要的有机合成中间体, 可参与多种有机反应, 用于合成多种含氮和硫的化合物, 尤其是杂环骨架的构建^[1]. 许多天然和人工合成的异硫氰酸酯具有很强的生物活性^[2], 如抗菌消炎、抗氧化、抗癌、杀虫、除草等活性, 已广泛应用于医药、农药、染料等工业产品的制备^[3].

异硫氰酸酯的人工合成方法种类繁多^[4], 其中以伯胺为原料制备异硫氰酸酯是一种相对简便的途径, 主要涉及三种不同方法(Scheme 1). 第一种方法是硫代光气合成法^[5], 由硫代光气与伯胺直接反应生成异硫氰酸酯, 但硫代光气是剧毒的易挥发的液体, 其生产、运输和使用都不安全, 尽管随后发展了许多硫羰基转移试剂^[6]如硫代双光气、硫代三光气、硫羰基二咪唑、二(2-吡啶)硫代碳酸盐等, 但这些试剂大多难以获取, 且反应易得到硫脲副产物; 第二种方法是二硫化碳法^[7], 由伯胺与

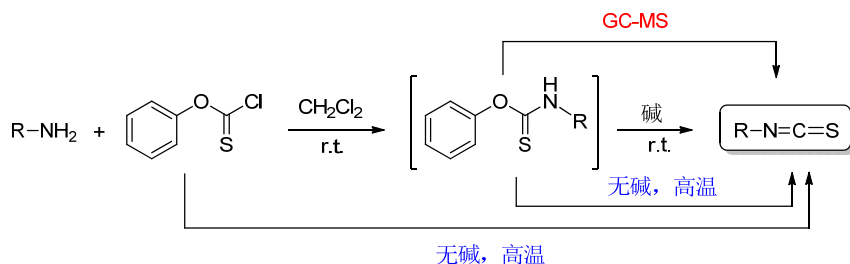
二硫化碳在碱的作用下形成二硫代氨基盐, 再与脱硫试剂反应制备异硫氰酸酯, 但这些反应大多条件苛刻, 需要分步进行, 反应时间较长, 后处理繁琐, 且该方法大多只适合于制备烷基和富电子的异硫氰酸酯; 第三种方法是硫代氯甲酸苯酯法, 由Burke在2000年首次报道^[8]. 该方法相对较绿色, 可利用低毒的硫代氯甲酸苯酯替代剧毒的硫光气或二硫化碳, 与伯胺反应生成硫代氨基甲酸酯中间体, 但需要在三氯硅烷和三乙胺共同作用下脱保护生成异硫氰酸酯. 随后本课题组对该方法先后进行了两次改进, 分别以三乙胺^[9]或固体氢氧化钠^[10]为碱, 硫代氯甲酸苯酯与伯胺在室温下一步或两步反应即可高收率地制备各种类型的异硫氰酸酯衍生物. 有趣的是, 反应过程监测和机理研究中 GC-MS 无法检测到硫代氨基甲酸酯中间体, 却直接给出了分解产物异硫氰酸酯, 由此我们推测中间体不稳定, 在高温下可以直接脱

* E-mail: sunxiaoqiang@yahoo.com

Received March 18, 2015; revised April 16, 2015; published online May 14, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21002009), the Major Program for the Natural Science Research of Jiangsu Colleges and Universities (Nos. 12KJA150002, 14KJA150002), the Scientific and Technological Project of Jiangsu Province (BY2014037-01), and the Qing Lan Project of Jiangsu Province.

国家自然科学基金(No. 21002009)、江苏省高校自然科学研究(Nos. 12KJA150002, 14KJA150002)、江苏省科技(BY2014037-01)和江苏省青蓝工程资助项目.



图式 1 异硫氰酸酯的合成
Scheme 1 Synthesis of isothiocyanates

去苯酚生成异硫氰酸酯, 因此本文设计在无需额外加碱条件下, 以硫代氯甲酸苯酯和伯胺为原料, 在高温下经一步或两步反应实现异硫氰酸酯的合成(Scheme 1).

1 结果与讨论

1.1 反应条件的优化

首先, 以硫代氯甲酸苯酯(**1**)与苯胺(**2a**)(物质的量比 1 : 1)的一步反应为模型反应, 对反应溶剂进行筛选. 分别利用二氯甲烷、THF、氯仿、乙腈、甲苯、二甲苯作为溶剂, 一步回流反应, 反应结果如表 1 所示. 实验结果表明: 二氯甲烷、THF、氯仿、乙腈作溶剂时, 只能得到硫代(*N*-苯基)氨基甲酸苯酯 **4a**(表 1, Entries 1~4); 进一步升高温度, 以甲苯和二甲苯为溶剂时, 可以得到苯基异硫氰酸酯 **3a**, 两种溶剂效果相当(表 1, Entries 5~6). 随后, 以甲苯为溶剂, 考察不同底物配比对反应的影响(表 1, Entries 7~9). 结果表明: 当原料 **1** 和 **2a** 的物质的量比为 1 : 2 时, 苯基异硫氰酸酯 **3a** 的收率最高; 进一步加大 **2a** 的用量, 反而会导致副产物硫脲的产生. 因此, 最佳的反应条件为: 硫代氯甲酸苯酯(**1**)与苯胺(**2a**)(物质的量比 1 : 2)在甲苯中回流反应(表 1, Entry 8).

1.2 底物的拓展

为了研究该反应的底物适用范围, 在最佳反应条件下, 考察了一系列的伯胺, 结果见表 2. 实验结果表明: 芳环上取代基的电子效应对反应的影响较大, 苯胺、活性较高的给电子芳胺和脂肪胺均能以较高的产率转化为相应的异硫氰酸酯(产率 73~80%, 表 2, Entries 1~3 和 8~10); 但以活性较低的吸电子芳胺、卤代芳胺和稠环芳胺为原料时, 相应的异硫氰酸酯的收率较低(产率 38%~56%, 表 2, Entries 4~7). 进一步对比伯胺的 pK_a 值发现, 除苯胺外, 碱性相对较强的胺($pK_a > 5$, 表 2, Entries 2~3 和 8~10)参与反应的速度较快(10~15 h), 且收率也较高(产率 73%~80%); 而碱性相对较弱的胺($pK_a < 5$, 表 2, Entries 4~7)参与反应的速度较慢(24 h), 且收率也较低(产率 38%~56%). 这是由于反应过程中

表 1 反应条件的优化

Table 1 Optimization of reaction conditions

Entry	Solvent	Molar ratio (1 : 2a)	Time/h	Yield/%		
				3a	4a	5a
1	CH ₂ Cl ₂	1 : 1.0	9	—	70	—
2	THF	1 : 1.0	12	—	78	—
3	CHCl ₃	1 : 1.0	15	—	75	—
4	CH ₃ CN	1 : 1.0	16	—	60	—
5	Toluene	1 : 1.0	10	60	—	—
6	Xylene	1 : 1.0	8	61	—	—
7	Toluene	1 : 1.5	16	67	—	—
8	Toluene	1 : 2.0	12	80	—	—
9	Toluene	1 : 2.5	15	52	—	36

表 2 一步法合成异硫氰酸酯^a

Table 2 Synthesis of isothiocyanates via one-step process

Entry	R	pK_a of 2	Product	Time/h	Yield ^b /%
1	C ₆ H ₅	4.61	3a	16	80
2	4-MeC ₆ H ₄	5.04	3b	12	76
3	4-Me ₂ NC ₆ H ₄	6.64	3c	15	80
4	4-O ₂ NC ₆ H ₄	1.01	3d	24	38
5	4-FC ₆ H ₄	4.66	3e	24	51
6	4-ClC ₆ H ₄	3.97	3f	24	56
7	1-Naphthyl	4.21	3g	24	48
8	Bn	9.06	3h	15	73
9	(CH ₂) ₅ Me	10.69	3i	12	73
10	Cy	10.57	3j	10	78

^a All reactions were carried out with 1.5 mmol of **1** and 3.0 mmol of **2** in 15 mL of refluxed toluene; ^b isolated yield.

胺既是原料也充当了碱的角色, 用于吸附反应产生的盐. 因此, 这种一步合成异硫氰酸酯的方法对碱性较强

的高活性胺底物比较有效,但不适用于碱性较弱的惰性的胺。

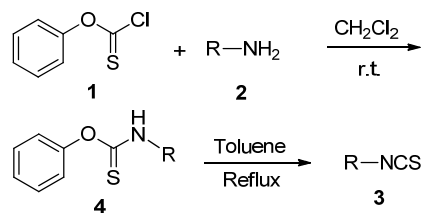
为了解决一步合成法中惰性胺的反应困难问题,我们尝试采用两步合成法制备惰性异硫氰酸酯,即先制备和分离出硫代氨基甲酸酯中间体 **4**,然后再将其在甲苯中回流反应脱去苯酚转变为异硫氰酸酯 **3**,结果见表 3。实验结果表明:第一步反应中,几乎所有的硫代氨基甲酸酯中间体都能够方便地通过胺与硫代氯甲酸苯酯在二氯甲烷中室温反应制备,除了对硝基苯胺的中间体 **4d** 需在四氢呋喃中回流制备;第二步反应中,不同类型芳胺对应的中间体都可以很顺利地在甲苯回流条件下,以较高的产率(产率 76%~97%)得到相应的异硫氰酸酯。因此,两步法合成异硫氰酸酯适用于各种不同类型的胺,尤其是可以很好地实现活性较低的吸电子芳胺、卤代芳胺和稠环芳胺参与的反应(表 3, Entries 2~5)。

1.3 可能的反应机理

结合以往文献报道和本课题组的工作,以 **3a** 的形成作为模型反应对该反应提出了如 Scheme 2 所示的可能机理。首先,苯胺(**2a**)进攻硫代氯甲酸苯酯(**1**)的硫羰基脱去一分子盐酸生成中间体 **4a**;然后,中间体 **4a** 在甲苯中高温分解脱去一分子苯酚生成异硫氰酸苯酯(**3a**)。当苯胺过量时,盐酸会与苯胺 **2a** 结合成盐,这样就能使反应平衡向右移动,促进中间体 **4a** 的生成,从而提高异硫氰酸苯酯 **3a** 的收率,这就很好地解释了为什么一步法中当硫代氯甲酸苯酯 **1** 和苯胺 **2a** 的物质的量比为 1:2 时异硫氰酸苯酯的产率要比 1:1 或 1:1.5 时的高(表 1, Entries 6 vs 7 vs 8, 产率 60% vs 67% vs 80%)。但如果硫代氯甲酸苯酯(**1**)和苯胺(**2a**)的物质的量比超过 1:2 时,过量的 **2a** 会和 **3a** 继续反应生成二苯基硫脲(**5a**)(表 1, Entry 9),反而降低了目标产物 **3a** 的收率,所以硫代

表 3 两步法合成异硫氰酸酯^a

Table 3 Synthesis of isothiocyanates via two-step process



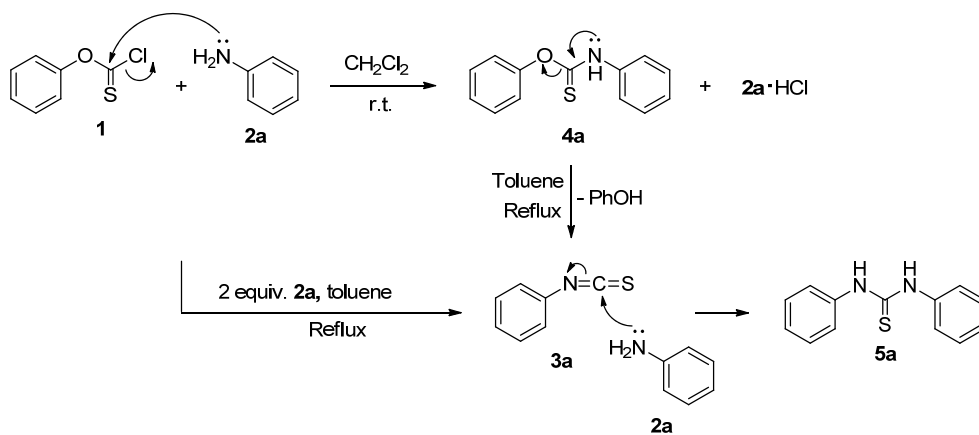
Entry	R	4 (yield ^b /%)	Step 2 time/h	3 (yield ^b /%)
1	C ₆ H ₅	4a (91)	15	3a (92)
2	4-O ₂ NC ₆ H ₄	4d (85) ^c	24	3d (76)
3	4-FC ₆ H ₄	4e (87)	18	3e (79)
4	4-ClC ₆ H ₄	4f (94)	12	3f (85)
5	1-Naphthyl	4g (93)	10	3g (88)
6	4-MeOC ₆ H ₄	4k (92)	8	3k (97)

^a First step: the reaction was performed with 1.5 mmol of **1** and 3.0 mmol of **2** in 10 mL of anhydrous CH₂Cl₂ at room temperature for about 30 min. Second step: the reaction was carried out with 1.0 mmol of **4** in 10 mL of refluxed toluene; ^b isolated yield; ^c the reaction mixture was refluxed in THF.

氯甲酸苯酯和苯胺的物质的量比为 1:2 是最佳反应配比。

2 结论

本文报道了一种异硫氰酸酯的合成改进新方法,即在无需额外加碱条件下,以低毒的硫代氯甲酸苯酯和伯胺为原料,分别通过一步或两步反应实现异硫氰酸酯的简便合成。该方法具有环境友好、原料易得、低毒和操作简便等优点,具有很好的工业应用前景。其中,一步合成法无需分离硫代氨基甲酸酯中间体,但该方法只对高活性胺底物比较有效,不适用于惰性的胺;两步合成法则需要分离出中间体,但该方法适用于各种不同类型的胺底物。



图式 2 可能的反应机理

Scheme 2 Proposed reaction mechanism

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

XT4-100X 型显微熔点测定仪(上海申光仪器仪表有限公司, 未经校正); SHIMADZU GCMS-QP2010 型质谱仪(日本); BRUCKER Avance III 300, 400, 500 MHz 型核磁共振仪(德国), CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标; 薄层层析用硅胶、柱层析硅胶(青岛海洋化工公司)。

二氯甲烷经过无水处理, 其它试剂均为市售分析纯试剂。

3.2 一步法合成异硫氰酸酯

在 25 mL 单口烧瓶中加入硫代氯甲酸苯酯(**1**) (1.5 mmol)、伯胺 **2** (3 mmol) 和甲苯(15 mL), 搅拌回流反应, TLC 监测反应至原料 **1** 和中间体 **4** 消失, 停止反应。减压蒸除溶剂, 加入 30 mL 二氯甲烷和 20 mL 10% 的稀盐酸, 萃取分离有机相, 分别用水和饱和食盐水洗涤, 无水 Na_2SO_4 干燥, 浓缩后经柱层析(石油醚作为洗脱剂)得到目标产品 **3**。

3.3 两步法合成异硫氰酸酯

3.3.1 第一步: 硫代氨基甲酸酯(**4**)的合成

在 25 mL 单口烧瓶中加入硫代氯甲酸苯酯(**1**) (1.5 mmol)、伯胺 **2** (3 mmol) 和二氯甲烷(10 mL), 在室温下搅拌约 0.5 h, TLC 监测反应至原料 **1** 消失, 停止反应。过滤除去不溶物, 滤液蒸发浓缩, 残留物通过快速柱层析(石油醚/乙酸乙酯作为洗脱剂)得到相应的硫代氨基甲酸酯(**4**)^[10]。

3.3.1 第二步: 异硫氰酸酯 **3** 的合成

称取硫代氨基甲酸酯(**4**) (1 mmol) 溶于甲苯(10 mL), 搅拌回流反应。反应结束后, 将所得反应液浓缩, 经快速柱层析(石油醚/乙酸乙酯作为洗脱剂), 得到目标产物 **3**。

异硫氰酸苯酯(**3a**)^[11]: 无色油状液体。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.35 (t, $J=7.5$ Hz, 2H, ArH), 7.28 (d, $J=7.5$ Hz, 1H, ArH), 7.23 (d, $J=7.5$ Hz, 2H, ArH); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 130.2, 128.5, 126.3, 124.7, 123.2; MS (70 eV) m/z (%): 135 (M^+ , 100)。

4-甲基异硫氰酸苯酯(**3b**): 白色固体, m.p. 25~26 °C (lit.^[12] 25~27 °C); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.13 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, ArH), 7.10 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, ArH), 2.34 (s, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 137.5, 134.4, 130.1, 128.4, 125.5, 21.2; MS (70 eV) m/z (%): 149 (M^+ , 100)。

4-*N,N*-二甲基异硫氰酸苯酯(**3c**): 黄色固体, m.p. 67~69 °C (lit.^[13] 69 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.09 (d, $J=8.8$ Hz, 2H, ArH), 6.59 (d, $J=8.8$ Hz, 2H,

ArH), 2.96 (s, 6H, CH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 149.3, 129.6, 126.7, 121.8, 112.3, 40.3; MS (70 eV) m/z (%): 178 (M^+ , 100)。

4-硝基异硫氰酸苯酯(**3d**): 白色固体, m.p. 108~109 °C (lit.^[12] 109~110 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.25 (d, $J=8.8$ Hz, 2H, ArH), 7.35 (d, $J=8.8$ Hz, 2H, ArH); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 145.9, 140.5, 138.0, 126.4, 125.3; MS (70 eV) m/z (%): 180 (M^+ , 100)。

4-氟异硫氰酸苯酯(**3e**)^[14]: 黄色液体。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.22~7.19 (m, 2H, ArH), 7.04 (t, $J=8.5$ Hz, 2H, ArH); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 160.2, 136.1, 127.4, 123.2, 116.8; MS (70 eV) m/z (%): 153 (M^+ , 100)。

4-氯异硫氰酸苯酯(**3f**): 白色固体, m.p. 42~44 °C (lit.^[15] 42~43 °C); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.32 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, ArH), 7.16 (d, $J=9.0$ Hz, 2H, ArH); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 136.7, 132.9, 130.0, 129.8, 126.9; MS (70 eV) m/z (%): 169 (M^+ , 100)。

1-萘基异硫氰酸酯(**3g**): 白色固体, m.p. 56~58 °C (lit.^[16] 53~54 °C); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.10 (d, $J=8.5$ Hz, 1H, ArH), 7.86 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, ArH), 7.78~7.75 (m, 1H, ArH), 7.62~7.54 (m, 2H, ArH), 7.42~7.38 (m, 2H, ArH); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 136.1, 134.0, 129.3, 128.4, 127.7, 127.5, 127.4, 127.1, 125.4, 123.4, 122.7; MS (70 eV) m/z (%): 185 (M^+ , 100)。

苄基异硫氰酸酯(**3h**)^[16]: 黄色液体。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.39 (t, $J=7.0$ Hz, 2H, ArH), 7.35 (d, $J=7.0$ Hz, 1H, ArH), 7.31 (d, $J=7.0$ Hz, 2H, ArH), 4.71 (s, 2H, CH_2); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 134.3, 132.4, 129.0, 128.4, 126.8, 48.7; MS (70 eV) m/z (%): 149 (M^+ , 28), 91 (100)。

正己基异硫氰酸酯(**3i**)^[9]: 无色液体。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.52 (t, $J=7.0$ Hz, 2H, NCH_2), 1.73~1.67 (m, 2H, CH_2), 1.45~1.39 (m, 2H, CH_2), 1.37~1.29 (m, 4H, CH_2), 0.91 (t, $J=7.0$ Hz, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 129.3, 45.1, 31.0, 29.9, 26.2, 22.5, 14.0; MS (70 eV) m/z (%): 143 (M^+ , 10), 115 (100)。

环己基异硫氰酸酯(**3j**)^[16]: 无色液体。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.71~3.69 (m, 1H, NCH), 1.94~1.86 (m, 2H, CH_2), 1.74~1.64 (m, 4H, CH_2), 1.51~1.38 (m, 4H, CH_2); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 129.5, 55.4, 33.2, 25.0, 23.2; MS (70 eV) m/z (%): 141 (M^+ , 68), 55 (100)。

4-甲氧基异硫氰酸苯酯(**3k**)^[17]: 黄色液体。 ^1H NMR

(500 MHz, CDCl₃) δ : 7.17 (d, $J=9.0$ Hz, 2H, ArH), 6.85 (d, $J=9.0$ Hz, 2H, ArH), 3.81 (s, 3H, OCH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 158.5, 129.7, 127.0, 123.5, 114.8, 55.6; MS (70 eV) m/z (%): 165 (M⁺, 100).

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **3a~3k** 的原始核磁谱图. 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>) 上下载.

References

- [1] (a) Mukerjee, A. K.; Ashare, R. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1.
(b) Dobosz, M.; Wujec, M. *Heterocycles* **2002**, *57*, 1135.
(c) Li, M.; Zhang, J. W.; Wen, L. R. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 2478 (in Chinese).
(李明, 张建薇, 文丽荣, 有机化学, **2014**, *34*, 2478.)
(d) Liu, R. Y.; Yong, X.; Yang, X. D.; Yan, Y. C.; Lu, X. W.; Qu, J. Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 561 (in Chinese).
(刘瑞源, 勇雪, 杨小东, 严铁琛, 路新卫, 瞿金清, 有机化学, **2014**, *34*, 561.)
- [2] (a) Fahey, J. W.; Talalay, P. *Food Chem. Toxicol.* **1999**, *37*, 973.
(b) Fahey, J. W.; Zalcman, A. T.; Talalay, P. *Phytochemistry* **2001**, *56*, 5.
(c) Heckl, S.; Sturzu, A.; Regenbogen, M.; Beck, A.; Feil, G.; Gharabaghi, A.; Echner, H. *Med. Chem.* **2008**, *4*, 348.
(d) Bommarreddy, A.; Hahm, E.-R.; Xiao, D.; Powolny, A. A.; Fisher, A. L.; Jiang, Y.; Singh, S. V. *Cancer Res.* **2009**, *69*, 3704.
(e) Gupta, P.; Kim, B.; Kim, S.-H.; Srivastava, S. K. *Mol. Nutr. Food Res.* **2014**, *58*, 1685.
(f) Gupta P.; Wright, S. E.; Kim, S.-H.; Srivastava, S. K. *Biochim. Biophys. Acta* **2014**, *1846*, 405.
- [3] He, M. H.; Zhong, H.; Zhang, B. Y. *Fine Spec. Chem.* **2010**, *18*, 9 (in Chinese).
(何谋海, 钟宏, 张宝元, 精细与专用化学品, **2010**, *18*, 9.)
- [4] (a) Gao, Z.-L.; Liu, X.-L.; Liu, D.; Zhang, L.-Y. *Agrochemicals* **2009**, *48*, 322 (in Chinese).
(高中良, 刘秀莲, 刘东, 张丽英, 农药, **2009**, *48*, 322.)
(b) Liang, X. P. *Jiangxi Plant Protection* **2011**, *34*, 129 (in Chinese).
(梁学平, 江西植保, **2011**, *34*, 129.)
- [5] Dyer, E.; Johnson, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 777.
- [6] (a) Larsen, C.; Stelliou, K.; Harpp, D. N. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 337.
(b) Larsen, C.; Harpp, D. N. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2465.
(c) Kim, S.; Yi, K. Y. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1661.
(d) Gottfried, R. *Angew. Chem.* **1966**, *5*, 963.
- [7] (a) Yella, R.; Ghosh, H.; Murru, S.; Sahoo, S. K.; Patel, B. K. *Synth. Commun.* **2010**, *40*, 2083.
(b) Jamir, L.; Ali, A. R.; Ghosh, H.; Chipem, F. A. S.; Patel, B. K. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1674.
(c) Nath, J.; Jamir, L.; Patel, B. K. *Green Chem. Lett. Rev.* **2011**, *4*, 1.
(d) Jamir, L.; Alimenla, B.; Kumar, A.; Sinha, D.; Sinha, U. B. *Synth. Commun.* **2011**, *41*, 147.
(e) Sun, N.; Li, B.; Shao, J.; Mo, W.; Hu, B.; Shen, Z.; Hu X. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 61.
- [8] Zhang, X.; Lee, Y. K.; Kelley, J. A.; Burke, T. R., Jr. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6237.
- [9] Chen, X.; Li, Z.; Sun, X.; Ma, H.; Chen, X.; Ren, J.; Hu, K. *Synthesis* **2011**, 3991.
- [10] Li, Z. Y.; Ma, H. Z.; Han, C.; Xi, H. T.; Meng, Q.; Chen, X.; Sun, X. Q. *Synthesis* **2013**, 1667.
- [11] Mays, J. R.; Roska, R. L. W.; Sarfaraz, S.; Mukhtar, H.; Rajski, S. R. *ChemBioChem* **2008**, *9*, 729.
- [12] Butler, R. N.; Wallace, L. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 4335.
- [13] Hodgkins, J. E.; Reeves, W. P. *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3098.
- [14] Wang, R.; Dolman, S. J. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3969.
- [15] Shan, W. G.; Bian, G. F.; Su, W. K.; Liang, X. R. *Org. Prep. Proc. Int.* **2004**, *36*, 283.
- [16] Adam, W.; Bargon, R. M.; Bosio, S. G.; Schenk, W. A.; Stalke, D. J. *Org. Chem.* **2002**, *67*, 7037.
- [17] Elderfield, R. C.; Short, F. W. *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 1092.

(Li, L.; Fan, Y.)