无过渡金属参与的三芳基膦化合物合成新方法研究

尹 清 于晓强* 包 明

(大连理工大学精细化工国家重点实验室 大连 116024)

摘要 三芳基膦化合物在医药合成、过渡金属催化等方面扮演十分重要的角色。报道了碱促进的芳基卤代物与烷基取代的二芳基膦的 $C(sp^2)-P$ 键偶联新方法合成三芳基膦。该方法具有无过渡金属催化剂参与、反应底物来源广泛、后处理简洁等优点。

关键词 无过渡金属; 烷基取代的二芳基膦; 芳基卤代物; 三芳基膦化合物

A Novel Method for the Synthesis Triarylphosphines under Transition-Metal-Free Conditions

Yin, Qing Yu, Xiaoqiang* Bao, Ming

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

Abstract Triarylphosphines play an important role in pharmaceutical synthesis and transition-metal-catalyzed reactions. In this paper, a novel method for the synthesis of triarylphosphines via base-promoted $C(sp^2)-P$ cross-coupling reactions of alkylidiphenylphosphines with aryl halides is described. The transition-metal-free reaction condition, readily available starting materials and experimental simplicity are the features of the novel method.

Keywords transition metal-free; alkylidiphenylphosphines; aryl halides; triarylphosphines

三芳基膦类化合物是一类非常重要的配体,被广泛地应用于过渡金属催化的偶联反应中^[1]。另外,三芳基膦化合物还可以作为催化剂,催化多种类型的有机合成反应^[2]。因此,开发三芳基膦类化合物合成新方法一直是有机合成化学领域中的研究热点之一。

传统合成三芳基膦类化合物的方法包括:格氏试剂法/锂试剂法^[3]、Friedel-Crafts 法^[4]和三芳基膦氧化物还原法^[5]。虽然上述方法合成工艺已成熟,但还存在反应条件苛刻、官能团兼容性不好、反应选择性差等缺点尚未得到有效解决。近年来,过渡金属催化 $C-P$ 键偶联反应合成三芳基膦化合物得到了长足的发展,然而,具有毒性、价格昂贵的金属催化剂(如钯^[6]、镍^[7]、铜^[8]等)的使用,是实现这种转化的关键;另外,二苯基膦^[8a,8b](空气中可自燃)或有机锡膦化合物^[6c,9]的使用必不可少。2013年, Yang 课题组^[10]报道了镍催化有机硅膦化合物与碘代芳烃的 $C-P$ 键偶联反应合成三芳基膦。2016年, Wang 课题组^[11]实现了钯催化酰基膦化合物与

碘代芳烃的 $C-P$ 键偶联反应合成三芳基膦,由于有机硅膦化合物和酰基膦化合物稳定性较好,因此上述两种方法均可稳定高效率地得到目标产物。但有机硅膦化合物和酰基膦化合物都需要提前制备且合成步骤复杂。另外, Jackson 课题组^[12]实现了硅胶负载碱金属促进三芳基膦与卤代物反应,制备二芳基膦化合物。本文报道了新型的碱促进芳基卤代物与烷基取代的二芳基膦的 $C(sp^2)-P$ 键偶联反应合成三芳基膦(图 1)。该方法具有无过渡金属催化剂参与,反应底物来源广泛,后处理简洁等优点,为三芳基膦类化合物的合成提供了一条新的思路。

1 结果与讨论

1.1 反应条件的优化

以 1,2-双(二苯基膦)乙烷(**1a**, 0.3 mmol)与碘代苯(**2a**, 0.6 mmol)为底物的反应为模型反应,考察了不同类型碱、溶剂等对 $C-P$ 键偶联反应的影响,实验结果如

* Corresponding author. E-mail: yuxiaoqiang@dlut.edu.cn

Received April 2, 2019; revised April 26, 2019; published online May 21, 2019.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21572028, 21573032).

国家自然科学基金(Nos. 21572028, 21573032)资助项目。

图1 三芳基膦化合物的合成方法

Figure 1 Pathways for synthesis of tertiary phosphines

表1所示. 以二甲基亚砜(DMSO)为溶剂、Cs₂CO₃为碱, 在N₂氛围下115 °C反应6 h, 得到目标化合物三苯基膦的分离收率为39% (Entry 1). 其它无机碱 K₂CO₃、KOAc、K₃PO₄、^tBuONa 和 ^tBuOK, 也被分别应用于该反应中, 发现当使用 ^tBuOK 时, 反应收率最高, 可达到70% (Entry 6). 另外, 有机碱吡啶、三乙胺、四甲基乙二胺(TMEDA)和 2,2'-联吡啶(2,2'-bpy)也先后被应用于该反应中. 结果显示, 在有机碱的存在下反应也可以发生, 其目标产物的收率为23%~42%. 由此确定 ^tBuOK 为反应最佳的碱.

表1 反应条件考察^a

Table 1 Reaction condition screening

Entry	Base	Solvent	Yield ^b /%
1	Cs ₂ CO ₃	DMSO	39
2	K ₂ CO ₃	DMSO	NR ^c
3	KOAc	DMSO	NR ^c
4	K ₃ PO ₄	DMSO	45
5	^t BuONa	DMSO	50
6	^t BuOK	DMSO	70
7	Pyridine	DMSO	23
8	Et ₃ N	DMSO	42
9	TMEDA	DMSO	29
10	2,2'-bpy	DMSO	30
11	^t BuOK	DMF	Trace
12	^t BuOK	DMAc	33
13	^t BuOK	NMP	Trace
14	^t BuOK	HMPA	NR ^c
15	^t BuOK	Toluene	NR ^c
16	^t BuOK	1,4-Dioxane	NR ^c

^a Unless otherwise noted, all the reactions were conducted in solvent (3.0 mL) with **1a** (0.3 mmol) and **2a** (0.6 mmol), additive (1.05 mmol), in N₂ atmosphere at 115 °C for 6 h. ^b Isolated yield. ^c No reaction.

随后分别考察了 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc), *N*-甲基吡咯烷酮(NMP), 六甲基磷酰三胺(HMPA), 甲苯(toluene)和 1,4-二氧六环(1,4-dioxane)对反应的影响. 发现上述溶剂的反应效果均不及 DMSO (Entries 11~16 vs Entry 6). 由此确定 DMSO 为最佳的反应溶剂.

在确定了反应溶剂和碱之后, 分别考察了碱的用量、反应时间和反应温度对反应收率的影响. 发现通过增加碱的用量、延长反应时间或提高反应温度等手段并不能提高反应收率. 最后, 确定了最优反应条件是: 1,2-双(二苯基膦)乙烷(**1a**, 0.3 mmol), 碘代苯(**2a**, 0.6 mmol), ^tBuOK(1.05 mmol)为碱, DMSO 为溶剂, 在氮气氛围下 115 °C 反应 6 h.

1.2 底物的拓展

在最佳反应条件下, 考察了不同取代基的卤代芳烃的反应活性, 结果见表2所示. 碘苯的芳环上带有甲基或苯基均能很好地适用该方法(Entries 2~6), 而碘苯的芳环上含有拉电子取代基如硝基和氰基等的底物则不适用于该反应(Entries 7, 8). 芳环上取代基的电子效应对该反应有着至关重要的影响, 而空间位阻效应对反应结果没有影响(Entries 3~5 vs Entry 2). 碘代萘同样适用于该反应, 生成目标化合物 **3g** 的收率为53%. 另外, 尝试了用溴代芳烃替代碘代芳烃来进行 C—P 键偶联反应. 同样, 溴苯的芳环上带有甲基或苯基均能顺利地进行 C—P 键偶联(Entries 11~15). 当底物为芳环上含有羰基的溴代芳烃(**2p**)时, 则不能得到相应的三芳基膦化合物(Entry 16). 溴代萘同样适用于该反应(Entry 17).

在最佳反应条件下, 还考察了不同结构的膦源对反应的影响, 结果如表3所示. 当使用 1,3-双(二苯基膦)丙烷(**1b**)代替 **1a**, 与碘代芳烃 **2a**、**2b** 和 **2c** 分别进行碱促进的 C—P 键偶联反应时, 反应可以顺利地发生, 得到相应的三芳基膦化合物 **3a**、**3b** 和 **3c**, 收率为40%~53% (Entries 1~3). 其它类型的膦源, 如 1,4-双(二苯基膦)丁烷(**1c**)和乙基二苯膦(**1d**)同样适用于该反应(Entries 4~9). 然而, 当使用甲基二苯膦(**1e**)作为膦源时, C—P 键偶联则不能发生(Entries 10~12).

1.3 反应机理研究

根据文献报道和本反应的实验现象, 推测该反应的机理为: 首先碘苯在强碱 ^tBuOK 以及高温的作用下, 形成碘苯自由基负离子中间体 **A**^[13], 进一步形成苯基自由基 **B**, 自由基 **B** 对 1,2-双(二苯基膦)乙烷进行自由基加成, 生成膦自由基中间体 **C**, 接下来 C—P 键均裂生成目标化合物三芳基膦和自由基中间体 **D**, 中间体 **D** 解离

表 2 以 1,2-双(二苯基膦)乙烷为膦源的三芳基膦衍生物合成^a
 Table 2 Synthesis of arylphosphine compound with 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane

Entry	Aryl halide 2	Product 3	Yield ^b /%	Entry	Aryl halide 2	Product 3	Yield ^b /%
1			70	10			71
2			77	11			80
3			53	12			60
4			48	13			55
5			40	14			64
6			47	15			50
7			NR ^c	16			NR ^c
8			NR ^c	17			57
9			53				

^a Unless otherwise noted, all the reactions were conducted in DMSO (3.0 mL) with **1a** (0.3 mmol), **2** (0.6 mmol) and ^tBuOK (1.05 mmol) in N₂ atmosphere at 115 °C for 6 h. ^b Isolated yield. ^c No reaction.

出一个氢自由基形成乙烯基二苯基膦, 最后氢自由基与叔丁氧自由基结合成叔丁醇. 苯基自由基 **B** 可由 Tempo 捕获^[14], 副产物乙烯基二苯基膦和叔丁醇均可被 GC-MS 检测到(相关谱图见辅助材料).

2 结论

开发了在无过渡金属催化剂存在的条件下, 芳基卤代物与烷基取代二芳基膦化合物的 C(sp²)-P 键偶联反应来构建三芳基膦. 反应的最佳条件为: 在氮气保护下,

表3 其他烷基取代二芳基膦为磷源的芳基膦衍生物的合成^a

Table 3 Synthesis of arylphosphine compound with other alkylidiphenylphosphines

Entry	Phosphorus source 1	Aryl halide 2	Product 3	Yield ^b /%	Entry	Phosphorus source 1	Aryl halide 2	Product 3	Yield ^b /%
1		2a	3a	46	7		2a	3a	44
2		2b	3b	53	8		2b	3b	47
3		2c	3c	40	9		2c	3c	40
4		2a	3a	36	10		2a	—	NR ^c
5		2b	3b	40	11		2b	—	NR ^c
6		2c	3c	30	12		2c	—	NR ^c

^a Unless otherwise noted, all the reactions were conducted in DMSO (3.0 mL) with **1** (0.3 mmol), **2** (0.6 mmol) and ^tBuOK (1.05 mmol) in N₂ atmosphere at 115 °C for 6 h. ^b Isolated yield. ^c No reaction.

图2 可能的机理推测
Figure 2 Plausible mechanism

115 °C, 烷基取代二芳基膦、芳基卤代物和^tBuOK 的物质的量比例为1:2:3.5, DMSO 溶液中反应6 h. 这种^tBuOK 促进的C—P 键偶联反应, 为三芳基膦类化合物的合成提供了一条新的思路.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

¹H NMR, ¹³C NMR 和 ³¹P NMR 谱均使用瑞士 Bruker 公司 AVANCE II-400 型超导核磁共振仪测定. ¹H NMR (400 MHz)以四甲基硅烷(TMS)为内标, 溶剂为 CDCl₃, 化学位移值为 δ 7.26; ¹³C NMR (100 MHz)的溶剂为 CDCl₃, 化学位移值为 δ 77.16; ³¹P NMR (162 MHz)的溶剂为 CDCl₃, 85%磷酸作为内标. GC-MS 谱图使用美国 Agilent 公司气相色谱/三重串联四极杆质谱联用仪 7000B 测试. 实验所用试剂购于伊诺凯化学和安耐吉化学, 均为分析纯, 其中 DMSO、DMF、DMAc、NMP、HMPA 均为隔膜瓶包装的无水超干溶剂, 甲苯、1,4-二

氧六环是实验室重蒸精制后的无水无氧溶剂.

3.2 实验方法

3.2.1 目标化合物 3a~3h 的合成

向 25 mL Schlenk 反应器中加入 **1** (0.3 mmol)、叔丁醇钾(1.05 mmol, 0.1178 g), 在 N₂ 下加入溶剂 DMSO (3 mL)以及 **2** (0.6 mmol), 密封, 反应体系在无水无氧的条件下 115 °C 连续反应 6 h. 反应结束后, 冷却至室温, 反应混合液用水和乙酸乙酯萃取三次, 有机相用无水硫酸钠干燥 0.5 h 后, 减压蒸馏除去溶剂, 硅胶柱层析分离 (洗脱剂: 石油醚), 收集流出液并减压蒸馏除去溶剂, 真空干燥后得到白色固体 **3a~3h**.

三苯基膦(3a): 白色固体(55.0 mg), 底物为碘代苯时产率为 70%. m.p. 78~79 °C (lit.^[6d] m.p. 79~80 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.34~7.28 (m, 15H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 137.3, 137.2, 134.0, 133.8, 128.8, 128.7, 128.6; ³¹P NMR (CDCl₃, 162 MHz) δ: -5.44 (s).

2-甲基二苯基膦(3b): 白色固体(63.5 mg), 底物为邻碘甲苯时产率为 77%. m.p. 65~67 °C (lit.^[6d] m.p. 65~66 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.33~7.22 (m, 12H), 7.09~7.05 (m, 1H), 6.77 (dd, J=7.6, 4.7 Hz, 1H), 2.39 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 142.4, 142.2, 136.4, 136.3, 134.2, 134.0, 132.8, 130.2, 130.1, 128.9, 128.8, 128.7, 128.6, 126.1, 21.2; ³¹P NMR (CDCl₃, 162 MHz) δ: -13.32 (s).

3-甲基二苯基膦(3c): 白色固体(43.7 mg), 底物为间碘甲苯时产率为 53%. m.p. 48~50 °C (lit.^[6d] m.p. 50~51 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.34~7.28 (m, 10 H), 7.24~7.20 (m, 1 H), 7.18~7.14 (m, 2 H), 7.09~7.05 (m, 1 H), 2.30 (s, 3 H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100

MHz) δ : 138.1, 137.4, 134.7, 134.5, 134.0, 133.8, 132.2, 131.0, 130.8, 129.7, 128.8, 128.6, 128.5, 21.6; ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) δ : -5.39 (s).

4-甲基二苯基膦(**3d**): 白色固体(39.6 mg), 底物为对碘甲苯时产率为48%. m.p. 68~70 °C (lit.^[6d] m.p. 68~69 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.33~7.27 (m, 10 H), 7.24~7.20 (m, 2 H), 7.15 (d, J =7.4 Hz, 2 H), 2.34 (s, 3 H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 139.0, 137.7, 137.6, 134.1, 134.0, 133.8, 133.6, 129.5, 129.4, 128.7, 128.6, 128.5, 21.5; ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) δ : -6.34 (s).

3,5-二甲基苯基二苯基膦(**3e**)^[6d]: 无色油状液体(34.6 mg), 产率40%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.27~7.16 (m, 10 H), 6.90~6.85 (m, 3 H), 2.18 (s, 6 H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 138.1, 138.0, 137.7, 137.6, 133.9, 133.8, 131.7, 131.6, 130.8, 128.7, 128.6, 128.5, 21.4; ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) δ : -5.30 (s).

4-二苯基膦联苯(**3f**): 白色固体(47.7 mg), 底物为对碘联苯时产率为47%. m.p. 84~85 °C (lit.^[6d] m.p. 83~84 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.61~7.57 (m, 4 H), 7.48~7.43 (m, 3 H), 7.40~7.34 (m, 12 H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 141.6, 140.7, 137.4, 137.3, 136.3, 136.2, 134.4, 134.2, 134.0, 133.8, 129.0, 128.7, 128.6, 127.7, 127.3, 127.2; ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) δ : -6.01 (s).

1-萘基二苯基膦(**3g**): 白色固体(49.6 mg), 底物为1-碘代萘时产率为53%. m.p. 121~123 °C (lit.^[6d] m.p. 122~123 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.40 (dd, J =8.4, 4.3 Hz, 1 H), 7.87~7.83 (m, 2 H), 7.50~7.41 (m, 2 H), 7.37~7.24 (m, 11 H), 7.00 (dd, J =7.0, 5.1 Hz, 1 H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 136.5, 136.4, 135.5, 135.3, 134.4, 134.2, 133.6, 133.5, 132.2, 129.6, 129.0, 128.7, 128.6, 126.4, 126.1, 125.7; ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) δ : -14.26 (s).

2,5-二甲基苯基二苯基膦(**3h**): 白色固体(55.3 mg), 产率64%. m.p. 81~82 °C (lit.^[14] m.p. 81~83 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.34~7.24 (m, 10 H), 7.09~7.04 (m, 2 H), 6.57 (dd, J =4.9, 1.7 Hz, 1 H), 2.34 (s, 3 H), 2.15 (s, 3 H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 139.3, 139.1, 136.6, 136.5, 135.4, 134.2, 134.0, 133.4, 130.2, 130.1, 129.6, 128.8, 128.7, 128.6, 21.2, 21.1; ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) δ : -13.09 (s).

辅助材料(Supporting Information) 三芳基膦化合物的 ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{31}P NMR 的谱图, 证明机理的

Tempo 捕捉自由基的 ^1H NMR, ^{13}C NMR 的谱图和反应液混合物的 GC-MS 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) Martin, R.; Buchwald, S. L. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1461.
(b) Beletskaya, I. P.; Kazankova, M. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, *38*, 1391.
(c) Kosolapoff, G. M.; Maier, L. In *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 1, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, **1972**, p. 545.
(d) Ojima, I.; Clos, N.; Bastos, C. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6901.
(e) Surry, D. S.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6338.
- [2] (a) Tran, U. P. N.; Hock, K. J.; Gordon, C. P. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4950.
(b) Zheng, F.; Leung, T.; Chan, K. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10767.
(c) Shih, H. W.; Prescher, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10036.
- [3] (a) Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J. *Synthesis* **2009**, 1916.
(b) Zakharkin, L. I.; Anikina, E. V. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1990**, *3*, 714.
(c) Unruh, J. D.; Christenson, J. R. *J. Mol. Catal.* **1982**, *14*, 19.
(d) Imamoto, T.; Kikuchi, S. I.; Miura, T.; Wada, Y. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 87.
- [4] (a) Michaelis, A. *Chem. Ber.* **1879**, *12*, 1009.
(b) Kosolapoff, G. M.; Huber, W. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2020.
(c) Gefter, E. L. *Zh. Obshch. Khim.* **1958**, *28*, 1338.
- [5] (a) Li, Y.; Das, S.; Beller, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9727.
(b) Buonomo, J. A.; Eiden, C. G.; Aldrich, C. C. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 14434.
(c) Herauld, D.; Nguyen, D. H.; Nuel, D. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2508.
(d) Rinehart, N. I.; Kendall, A. J.; Tyler, D. R. *Organometallics* **2018**, *37*, 182.
(e) Tunney, S. E.; Stille, J. K. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 748.
- [6] (a) Herd, O.; Stelzer, O. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 69.
(b) Machnitski, P.; Stelzer, O. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *7*, 1029.
(c) Nowrouzi, N.; Keshtgar, S.; Jahromi, E. B. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 348.
(d) Xu, Z.; Wang, P.; Cai, M. *J. Org. Chem.* **2018**, *866*, 50.
(e) Stadler, A.; Kappe, C. O. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3541.
(f) Lian, Z.; Bhawal, B. N.; Yu, P.; Morandi, B. *Science* **2017**, *356*, 1059.
- [7] (a) Yang, J.; Chen, T.; Han, L. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1782.
(b) Cai, D.; Payack, J. F.; Bender, D. R.; Hughes, D. L. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7180.
(c) Cai, D.; Payack, J. F.; Bender, D. R. *Org. Synth.* **1998**, *76*, 6.
(d) Sun, M.; Zang, Y. S.; Hou, L. K. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *30*, 6796.
- [8] (a) Fang, Z.; Cai, M.; Lin, Y.; Zhao, H. *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, *32*, 4417.
(b) Allen, D. V.; Venkataraman, D. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4590.
(c) Gelman, D.; Jiang, L.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2315.
(d) Rao, H. H.; Jin, Y.; Zhao, Y. F. *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 3636.
(e) Huang, C.; Tang, X.; Jiang, Y. Y.; Zhao, Y. F. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5020.
- [9] (a) Li, Y.; Chakrabarty, S.; Studer, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 802.
(b) Schumann, H.; Jutzi, P.; Schmidt, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 869.
(c) Schumann, H.; Jutzi, P.; Schmidt, M. *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 912.
- [10] Li, Y. M.; Yang, S. D. *Synthesis* **2013**, 1739.

- [11] (a) Yu, R. R.; Chen, X. Y.; Martin, S. F.; Wang, Z. Q. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1808.
(b) Yu, R. R.; Chen, X. Y.; Wang, Z. Q. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 3404.
(c) Yang, J. F.; Wu, H. Y.; Wang, Z. Q.; Saudi, J. *Chem. Soc.* **2016**, *7*, 1319.
- [12] Nandi, P.; Dye, J. L.; Bentley, P.; Jackson, J. E. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1689.
- [13] (a) Shirakawa, E.; Zhang, X.; Hayashi, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4671.
(b) Bunnett, J. F. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 413.
- [14] Schindlbauer, H. *Monatsh. Chem.* **1965**, *96*, 2058.

(Li, L.; Fan, Y.)