一种硫醚氧化为砜的绿色合成方法

方向^{*,a} 王旺^a 杨雪艳^a 吴范宏^{*,b}^(a) 华东理工大学化学与分子工程学院 上海 200237^(b) 上海应用技术大学 上海绿色氟代制药工程技术研究中心 上海 201418

摘要 硫醚在 SelectfluorTM 的作用下, 以水作为氧源得到相应砜类化合物, 最高收率可达 99%。在重氧水标记下, 得到 ¹⁸O 标记的甲基苯基砜产物。本方法绿色环保, 条件温和, 并可放大至克量级规模。

关键词 硫醚; SelectfluorTM; 水; 砜类化合物

A Green Method for the Synthesis of Sulfones from Thioethers

Fang, Xiang^{*,a} Wang, Wang^a Yang, Xueyan^a Wu, Fanhong^{*,b}^(a) School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237^(b) Shanghai Engineering Research Center of Green Fluoropharmaceutical Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418

Abstract With water as oxygen source, a method for the synthesis of sulfones from thioethers under the action of SelectfluorTM was designed. The yield can reach 99%. The ¹⁸O-labeled methylphenylsulfone was prepared with H₂¹⁸O. The conditions of this green method are mild and can reach the grams scale.

Keywords thioethers; SelectfluorTM; water; sulfone compound

砜基作为有机官能团, 在农药^[1]、天然产物^[2]和医药^[3]领域, 具有重要的应用价值。砜是燃料脱硫的重要中间体^[4], 硫氧化作用也是原油催化氧化脱硫脱除硫基杂质的基础。此外, 含砜基的化合物在荧光光致变色领域也有重要的研究意义^[5]。

目前将硫醚氧化为相应砜类化合物的方法已非常成熟, 如实验室或工业生产中最常见的双氧水氧化^[6]。除双氧水氧化以外, 还有壬二酸^[7]、过氧化叔丁醇(TBHP)^[8]、过氧化脲(UHP)^[9]、间氯过氧苯甲酸(*m*-CPBA)^[10]等氧化方法以及金属辅助催化氧化(诸如 Sb^[11], W^[12], Ru^[13], Re^[14], V^[15], Mo^[16]等)。然而, 这些方法在安全性、毒性、反应的可操作性和重金属的去除方面仍存在一些缺陷, 因此, 更方便和环境友好的氧化方法仍是必不可少的。

亲电氟化试剂 SelectfluorTM 是一种白色的固体, 易储存, 且可通过商业途径获得。SelectfluorTM 在有机合成中有着广泛的利用^[17]。Vincent 等^[18]发现在室温下, 各种

硫醚在 SelectfluorTM 作用下很容易转化为其亚砜基衍生物。Masayuki Kiriara 等^[19]用 SelectfluorTM 作用将二硫化物氧化为硫代磺酸酯和苯基磺酰氟。我们设想硫醚类化合物是否也能在 SelectfluorTM 的作用下, 在温和条件下, 得到相应的砜类化合物。

1 结果与讨论

以甲基苯基硫醚(**1a**)作为反应底物, 使用过量的 SelectfluorTM (**2**), 对反应条件进行优化。结果发现, 硫醚的氧化反应在常用的有机溶剂中并不发生(表 1, Entries 1~9), 而当用水作为溶剂, 惊喜地以 99% 的产率得到氧化产物甲基苯基砜(**3a**)(表 1, Entry 10)。SelectfluorTM 用量降低后, 甲基苯基砜的产率会有所下降(表 1, Entry 11), 进一步将 SelectfluorTM 用量降为 **1a** 的 1.5 倍时, 甲基苯基砜的产率锐减为 46%(表 1, Entry 12)。

由于硫醚只在水相中才氧化为砜, 而 SelectfluorTM 本身不含氧, 因此我们推测氧化产物砜基中的氧可能来

* Corresponding authors. E-mail: fangxiang@ecust.edu.cn; fangxiang@ecust.edu.cn

Received July 9, 2020; revised July 30, 2020; published online August 26, 2020.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21672151).

国家自然科学基金(No. 21672151)资助项目。

表 1 反应条件的优化^a

Table 1 Optimization of Reaction Conditions

Entry	Solvent	Yield ^b /%
1	MeOH	—
2	CH ₂ Cl ₂	—
3	CHCl ₃	—
4	CH ₃ COOEt	—
5	CH ₃ CN	—
6	EtOH	—
7	THF	—
8	DMF	—
9	PE	—
10	H ₂ O	99
11	H ₂ O	90 ^c
12	H ₂ O	46 ^d

^a Reaction conditions: **1a** (1 mmol), **2** (2.2 mmol), solvent 2 mL, 24 h, r.t.;^b Isolated yield; ^c Reaction conditions: **1a** (1 mmol), **2** (2 mmol), solvent 2 mL, 24 h, r.t.; ^d Reaction conditions: **1a** (1 mmol), **2** (1.5 mmol), solvent 2 mL, 24 h, r.t.

源于水. 胡金波等^[20]曾经报道了在重氧水标记下, 偕二氟烯烃和 SelectfluorTM 反应得到 ¹⁸O 标记的 α -三氟甲基醇. 为验证我们的推测结果, 采用同样的方法, 将反应置于 10 equiv. 的重氧水(10 mmol)中进行, 结果以 95% 的收率得到含有 ¹⁸O 标记的甲基苯基砜产物, 确定砜基中的氧确实来源于水(Scheme 1).

图式 1 氧源实验

Scheme 1 Oxygen source experiment

确定了砜基中氧的来源后, 进一步对反应底物进行了拓展, 考察电子效应和位阻效应对反应的影响. 无论苯环上是给电子基团还是吸电子基团, 反应的收率都超过 90%. 值得注意的是, 当底物围绕硫原子的位阻增大时, 反应需要在更高的温度下进行, 相应的产率也有所下降(表 2, Entries 7, 8).

为了进一步研究反应机理, 首先用 1 equiv. 甲基苯基硫醚(**1a**)与 1.1 equiv. SelectfluorTM (1.1 mmol)反应, 以

表 2 反应底物普适性研究^a

Table 2 Evaluation of Substrate Scope

Entry	Substrate	Product	Yield ^b /%	m.p./°C
1			98	84.5~85.6 (84~85 ^[21])
2			99	85.5~86.8 (85~86 ^[21])
3			98	95~96 (95~103 ^[9])
4			98	101.4~102.3 (100~102 ^[22])

续表

Entry	Substrate	Product	Yield ^b /%	m.p./°C
5			99	118.5~119.5 (119~120 ^[21])
6			95	107~108.2 (105~106 ^[22])
7			89 ^c	124~125 (121~126 ^[9])
8			56 ^c	235~236.6 (234~237 ^[9])
9			97 ^d	76.8~77.5 (76 ^[23])
10			95 ^d	139.2~140.8 (139~141 ^[24])
11			94 ^d	140.1~141.6 (140.0~142.1 ^[25])

^a Reaction conditions: **1** (10 mmol), **2** (25 mmol), H₂O (5 mL), 24 h, r.t.; ^b Isolated yield; ^c Reaction conditions: **1** (10 mmol), **2** (25 mmol), H₂O (5 mL), 24 h, 60 °C; ^d Reaction conditions: **1** (2 mmol), **2** (5 mmol), H₂O (2 mL), 24 h, r.t.

84%的产率获得了甲基苯基亚砷(**5**) (Scheme 2, a). 随后又用 1 equiv. 甲基苯基亚砷(**5**)与 1.1 equiv. SelectfluorTM (1.1 mmol)反应, 又顺利地得到了甲基苯基磺(**3a**), 产率为 86% (Scheme 2, b). 接着, 在反应中加入 5 equiv. 四甲基哌啶氧化物(TEMPO) (5 mmol)进行自由基捕捉实验, 但仍以 82%的收率得到甲基苯基磺 **3a** (Scheme 2, c), 说明此反应历程并不是自由基反应.

为此, 我们给出可能的反应途径(Scheme 3). 首先, 甲基苯基硫醚(**1a**)经 SelectfluorTM 氟化, 水中的氧原子进攻硫原子形成中间态 **A**. 随后 **A** 经过脱除 HF 和 H⁺ 得到甲基苯基亚砷(**5**). 甲基苯基亚砷(**5**)经过类似的机理进一步氧化最终得到甲基苯基磺(**3a**).

图式 2 控制实验
Scheme 2 Control experiments

图式 3 可能的反应途径
Scheme 3 Proposed reaction pathway

2 结论

综上所述,设计了一种在 SelectfluorTM 作用下,以水作为氧源,硫醚氧化为砜的绿色合成方法,并获得良好收率.此合成方法以水为溶剂和氧源,反应条件温和,避免了较危险的双氧水的使用,反应规模可放大至克量级.我们将对此合成方法产量的进一步放大进行更深入的研究.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

熔点由 SGW X-4A 显微熔点仪测定. ¹H NMR (400 MHz)和 ¹³C NMR (100 MHz)数据皆是用 Bruker Avance 400 型核磁共振仪测试所得,所用溶剂均为 CDCl₃. 高分辨质谱数据由 Waters-GCT 质谱仪测定.此外,若无特殊说明,所用的试剂皆为商业购买获得.

3.2 实验方法

3.2.1 由硫醚化合物 1 制备砜类化合物 3

将硫醚化合物 **1** (10 mmol)、5 mL H₂O、SelectfluorTM **2** (25 mmol)依次加入到 25 mL 的圆底烧瓶中,在室温下 (**1g** 和 **1h** 的反应温度为 60 °C)搅拌 24 h.由于反应是两相反应,烧瓶中存在大量固体,需要进行充分搅拌.反应结束后,加入饱和碳酸氢钠溶液,调节 pH 至弱碱性,用乙酸乙酯萃取.萃取后取有机层,加入适量的无水硫酸钠干燥 6 h.干燥后,旋蒸浓缩,进行柱层析分离(展开剂:石油醚/乙酸乙酯, V:V=4:1),得到克量级的相应的砜类化合物 **3**.

甲基苯基砜(**3a**): 1.532 g 白色固体,产率 98%. m.p. 84.5~85.6 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.95 (d, J=8.1 Hz, 2H), 7.67 (t, J=7.4 Hz, 1H), 7.58 (t, J=7.7 Hz, 2H), 3.07 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ:

140.51, 133.74, 129.38, 127.25, 44.41; HRMS (EI) calcd for C₇H₈O₂S 156.0245, found 156.0246.

对甲基苯甲砜(**3b**): 1.680 g 白色固体,产率 99%. m.p. 85.5~86.8 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.82 (d, J=7.2 Hz, 2H), 7.36 (d, J=7.4 Hz, 2H), 3.04 (s, 3H), 2.45 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ: 144.68, 137.65, 129.96, 127.32, 44.58, 21.61; HRMS (EI) calcd for C₈H₁₀O₂S 170.0402, found 170.0403.

4-氯苯甲砜(**3c**): 1.860 g 白色固体,产率 98%. m.p. 95~96 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.90 (d, J=8.6 Hz, 2H), 7.56 (d, J=8.6 Hz, 2H), 3.07 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ: 140.35, 139.00, 129.70, 128.92, 44.48; HRMS (EI) calcd for C₇H₇ClO₂S 189.9855, found 189.9852.

4-溴苯甲砜(**3d**): 2.295 g 白色固体,产率 98%. m.p. 101.4~102.3 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.78 (dd, J=8.5, 1.2 Hz, 2H), 7.68 (dd, J=8.5, 1.7 Hz, 2H), 3.04 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ: 139.52, 132.69, 128.98, 128.93, 44.45; HRMS (EI) calcd for C₇H₇BrO₂S 233.9350, found 233.9352.

4-甲氧基苯甲砜(**3e**): 1.850 g 白色固体,产率 99%. m.p. 118.5~119.5 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.87 (dd, J=8.7, 1.6 Hz, 2H), 7.03 (d, J=8.8 Hz, 2H), 3.89 (s, 3H), 3.04 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ: 163.70, 132.23, 129.53, 114.51, 55.73, 44.85; HRMS (EI) calcd for C₈H₁₀O₃S 186.0351, found 186.0349.

2-溴苯甲砜(**3f**): 2.225 g 白色固体,产率 95%. m.p. 107~108.2 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 8.20 (dd, J=7.7, 1.9 Hz, 1H), 7.78 (dd, J=7.7, 1.3 Hz, 1H), 7.56~7.47 (m, 2H), 3.30 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ: 139.56, 135.46, 134.88, 131.08, 128.19, 120.58, 42.41; HRMS (EI) calcd for C₇H₇BrO₂S 233.9350, found

233.9349.

二苯砜(**3g**): 1.935 g 白色固体, 产率 89%. m.p. 124~125 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.95 (dd, $J=7.1, 1.5$ Hz, 4H), 7.58~7.44 (m, 6H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ : 141.57, 133.25, 129.32, 127.64; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ 218.0402, found 218.0401.

二苯并噻吩砜(**3h**): 1.212 g 白色固体, 产率 56%. m.p. 235~236.6 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.81~7.75 (m, 4H), 7.61 (td, $J=7.6, 1.1$ Hz, 2H), 7.50 (td, $J=7.6, 0.9$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ : 137.62, 133.95, 131.58, 130.39, 122.12, 121.66; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$ 216.0245, found 216.0244.

4-氟苯甲砜(**3i**): 0.336 g 白色固体, 产率 97%. m.p. 76.8~77.5 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.98 (dd, $J=8.8, 5.0$ Hz, 2H), 7.26 (t, $J=8.5$ Hz, 2H), 3.07 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 165.79 (d, $J=256.2$ Hz), 136.68 (d, $J=3.2$ Hz), 130.31 (d, $J=9.6$ Hz), 116.70 (d, $J=22.7$ Hz), 44.67; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_7\text{H}_7\text{FO}_2\text{S}$ 174.0151, found 174.0152.

4-硝基苯甲砜(**3j**): 0.382 g 淡黄色固体, 产率 95%. m.p. 139.2~140.8 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.44 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 8.18 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 3.14 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 150.87, 145.95, 129.00, 124.66, 44.29; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_4\text{S}$ 201.0096, found 201.0097.

4-氰基苯甲砜(**3k**): 0.339 g 白色固体, 产率 94%. m.p. 140.1~141.6 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.10 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.92 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 3.12 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 144.45, 133.25, 128.21, 117.53, 117.13, 44.20; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}-\text{O}_2\text{S}$ 181.0198, found 181.0199.

3.2.2 ^{18}O -甲基苯基砜(**4**)的合成

将甲基苯基硫醚(**1a**) (1 mmol)、重氧水(10 mmol)、SelectfluorTM (2.2 mmol)依次加入到反应管中, 在室温下搅拌 24 h. 反应结束后, 加入饱和碳酸氢钠溶液, 调节 pH 至弱碱性, 用乙酸乙酯萃取. 萃取后取有机层, 加入适量的无水硫酸钠干燥 6 h. 干燥后, 旋蒸浓缩, 进行柱层析分离 (展开剂: 石油醚/乙酸乙酯, $V:V=4:1$), 得到 0.152 g 白色固体 ^{18}O -甲基苯基砜(**4**), O -甲基苯基砜(**4**): 0.152 g 白色固体, 产率 95%. m.p. 85.0~86.2 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.96 (d, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.67 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.58 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 3.06 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 140.56, 133.73, 129.39, 127.34, 44.48; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_7\text{H}_8^{18}\text{O}_2\text{S}$ 160.0330,

found 160.0332.

3.2.3 由苯甲硫醚(**1a**)制备甲基苯基砜(**5**)

将甲基苯基硫醚(**1a**) (1 mmol)、2 mL H_2O 、SelectfluorTM (1.1 mmol)依次加入到反应管中, 在室温下搅拌 24 h. 反应结束后, 加入饱和碳酸氢钠溶液, 调节 pH 至弱碱性, 用乙酸乙酯萃取. 萃取后取有机层, 加入适量的无水硫酸钠干燥 6 h. 干燥后, 旋蒸浓缩, 进行柱层析分离 (展开剂: 石油醚/乙酸乙酯, $V:V=4:1$), 得到 0.118 g 无色液体甲基苯基砜(**5**), 产率 84%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.66 (dd, $J=7.7, 1.5$ Hz, 2H), 7.56~7.49 (m, 3H), 2.73 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ : 145.63, 131.05, 129.36, 123.48, 43.94; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_7\text{H}_8\text{OS}$ 140.0296, found 140.0297.

3.2.4 由甲基苯基砜(**5**)制备甲基苯基砜(**3a**)

将甲基苯基砜(**5**) (1 mmol)、2 mL H_2O 、SelectfluorTM (1.1 mmol)依次加入到反应管中, 在室温下搅拌 24 h. 反应结束后, 加入饱和碳酸氢钠溶液, 调节 pH 至弱碱性, 用乙酸乙酯萃取. 萃取后取有机层, 加入适量的无水硫酸钠干燥 6 h. 干燥后, 旋蒸浓缩, 进行柱层析分离 (展开剂: 石油醚/乙酸乙酯, $V:V=4:1$) 得到 0.134 g 白色固体甲基苯基砜(**3a**).

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **3a**~**3k**, **4** 和 **5** 的 ^1H NMR 和 ^{13}C 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] Devendar, P.; Yang, G. F. *Sulfur Chemistry*, Springer, Cham, **2019**, pp. 35~78.
- [2] Waldman, A. J.; Ng, T. L.; Wang, P.; Balskus, E. P. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 5784.
- [3] Feng, M.; Tang, B.; Liang, S. H.; Jiang, X. *Curr. Top. Med. Chem.* **2016**, *16*, 1200.
- [4] Wang, D.; Qian, E. W.; Amano, H.; Okata, K.; Ishihara, A.; Kabe, T. *Appl. Catal., A* **2003**, *253*, 91.
- [5] (a) Taguchi, M.; Nakagawa, T.; Nakashima, T.; Kawai, T. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17425.
(b) Takagi, Y.; Kunishi, T.; Katayama, T.; Ishibashi, Y.; Miyasaka, H.; Morimoto, M.; Irie, M. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, *11*, 1661.
- [6] Zhang, J.; Mai, Y.; Jiang, T.; Wang, X.; Chen, J.; Zhang, L.; Gao, M.; Li, Y. *CN 108586297*, **2018**.
- [7] Gayakwad, E. M.; Patil, V. V.; Shankarling, G. S. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 223.
- [8] Zaburdaeva, E.; Dodonov, V.; Stepovik, L.; Kapuskina, I. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2005**, *180*, 1521.
- [9] Lutz, M.; Wenzler, M.; Likhovotvorik, I. *Synthesis* **2018**, *50*, 2231.
- [10] (a) Zheng, S.; Huang, W.; Gao, N.; Cui, R.; Zhang, M.; Zhao, X. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6969.
(b) Zhang, M.; Zhao, M.; Zheng, P.; Zhang, H.; Zhao, X. *J. Fluorine Chem.* **2016**, *189*, 13.
(c) Gao, N.; Zheng, S.; Yang, W.; Zhao, X. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1514.
(d) Gao, N.; Guo, X.; Zheng, S.-C.; Yang, W.-K.; Zhao, X.-M. *Tet-*

- hedron* **2012**, *68*, 9413.
- [11] Lu, J.; Wang, Y.; Ma, X.; Niu, Y.; Singh, V.; Ma, P.; Zhang, C.; Niu, J.; Wang, J. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 8070.
- [12] Koo, D. H.; Kim, M.; Chang, S. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5015.
- [13] Ali, M. H.; Olesen, B.; Ranu, B.; Clippard, L.; Heath, J.; Meyer, G.; Williams, T. *Synthesis* **2016**, *48*, 429.
- [14] Yamazaki, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2955.
- [15] Mohammadpoor-Baltork, I.; Hill, M.; Caggiano, L.; Jackson, R. F. W. *Synlett* **2006**, 3540.
- [16] Jeyakumar, K.; Chand, D. K. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4573.
- [17] (a) Fuchigami, T.; Inagi, S. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 322.
(b) Nyffeler, P. T.; Duron, S. G.; Burkart, M. D.; Vincent, S. P.; Wong, C.-H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 192.
- [18] Vincent, S. P.; Burkart, M. D.; Tsai, C.-Y.; Zhang, Z.; Wong, C.-H. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5264.
- [19] Kirihaara, M.; Naito, S.; Ishizuka, Y.; Hanai, H.; Noguchi, T. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 3086.
- [20] Hu, J.; Yang, Y.; Lou, Z.; Ni, C.; Hu, J. *Chin. J. Chem.* **2018**, *36*, 1202.
- [21] Bian, M.; Xu, F.; Ma, C. *Synthesis* **2007**, 2951.
- [22] Cheng, Z.; Sun, P.; Tang, A.; Jin, W.; Liu, C. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 8925.
- [23] Supale, A. R.; Gokavi, G. S. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2010**, *185*, 725.
- [24] Yang, C.; Jin, Q.; Zhang, H.; Liao, J.; Zhu, J.; Yu, B.; Deng, J. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1401.
- [25] Hanson, P.; Hendrickx, R. A. A. J.; Smith, J. R. L. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 745.

(Zhao, C.)