

# 水溶液中缺电子炔烃的氢卤化反应研究

刘娜娜, 阿不都热合曼·乌斯曼\*

新疆师范大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐

收稿日期: 2024年1月12日; 录用日期: 2024年3月17日; 发布日期: 2024年3月25日

## 摘要

本文以*N*-卤代丁二酰亚胺(NXS)作为卤素源, 硼氢化钠作为氢源, 在水溶液的室温条件下对缺电子炔烃进行了氢卤化反应, 并得到了相应的烯基卤化物。该方法无金属催化剂、条件温和、操作简单、底物适用范围广、收率高、以及环境友好等优点, 为烯基卤化物类化合物的合成提供了一种简单、有效的途径。

## 关键词

炔酸酯, 氢卤化反应, *N*-卤代丁二酰亚胺, 无催化剂

# Hydrohalogenation of Electron-Deficient Alkyne in Aqueous Solution

Nana Liu, Abudureheman·Wusiman\*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi Xinjiang

Received: Jan. 12<sup>th</sup>, 2024; accepted: Mar. 17<sup>th</sup>, 2024; published: Mar. 25<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

In this study, the hydrohalogenation reaction of electron-deficient alkynes was performed by using *N*-halosuccinimide (NXS) as the halogen source and sodium borohydride as the hydrogen source at room temperature in aqueous solution, and obtained the corresponding alkenyl halides. This method has the advantages of catalyst-and additive-free, mild conditions, simple operation, and environmental friendliness, which provides a simple and effective way for the synthesis of alkenyl halides.

## Keywords

Alkynes, Hydrohalogenation, *N*-Halosuccinimide, Catalyst-Free

\*通讯作者。

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Open Access

## 1. 引言

多重键的氢卤化反应是合成卤化物的基本方法。尽管烯烃的碳-碳双键经过卤化氢的亲电加成以生成烷基卤化物, 但炔烃的碳-碳三键不能有效地发生类似的反应, 主要是因为  $sp$  杂化碳的阳离子中间体比  $sp^2$  杂化碳的阳离子中间体稳定性低。炔烃的可控制氢卤化反应来可直接合成烯基卤化物, 烯基卤化物在药物化学[1]、高分子化学[2], 生物学[3]和日用化工等[4] [5]领域都有广泛的应用, 此外在过渡金属催化的 C-C 或 C-杂原子交叉偶联反应中它常被视为高效的偶联模块, 例如 Suzuki-Miyaura [6]偶联反应和 Buchwald-Hartwig [7]胺化反应等。因此最近炔烃的选择性氢卤化反应引起化学家的广泛关注。

炔烃的氢卤化(主要是 I、Br 和 Cl)反应中研究比较多的是氢碘化反应。2010 年, 高芳等人[8]通过铜催化, 利用  $NIS/H_3N \cdot BH_3$  体系对芳基和烷基取代的末端炔烃进行选择性氢碘化反应。同年、2012 年和 2014 年, Kawaguchi 课题组相继报道了以二苯基氧磷[9]、亚磷酸二苯酯[10]为质子源; 三苯基膦[11]为催化剂; 分别进行了端炔的氢碘化加成反应。最近氢氯化反应的研究也比较活跃, 2017 年, Hammond 课题组[12]提出了一种高度区域选择性的均相 Au(I)催化的非活化炔烃的氢氯化反应。同年, Van 课题组[13]报道了利用 Au-TiO<sub>2</sub> 复合纳米颗粒体系进行区域立体选择的炔烃吸附反应, 制备了氯乙烯衍生物。2014 年, Morandi 课题组[14]通过  $Ir(cod)_2$  催化炔烃的转移卤化反应合成卤化乙烯。2022 年, 白宇焯等人[15]利用  $RuCl_2 [(p\text{-cymene})_2]/TMSOTf/ZnCl_2$  体系对炔烃进行氢氯化加成反应。在该研究领域炔烃的氢溴化反应有关报道相对较少, 2018 年, Das 课题组[16]使用催化量  $IPrCuCl/NaOH$  作为活化剂协助氨硼烷与二溴/四溴乙烷对末端的炔烃进行氢溴化加成反应。

在过去的十多年中, 尽管该研究领域已取得了一定的进展, 但仍存在一些局限性, 尤其是对缺电子炔烃的选择性氢卤化反应研究相对较少[17]。本文以 *N*-卤代丁二酰亚胺作为卤素源,  $NaBH_4$  作为氢源, 在无催化剂、无添加剂温和条件下、以水作为溶剂, 探索了炔酸酯的氢卤化反应, 其反应方程式如图 1 所示。

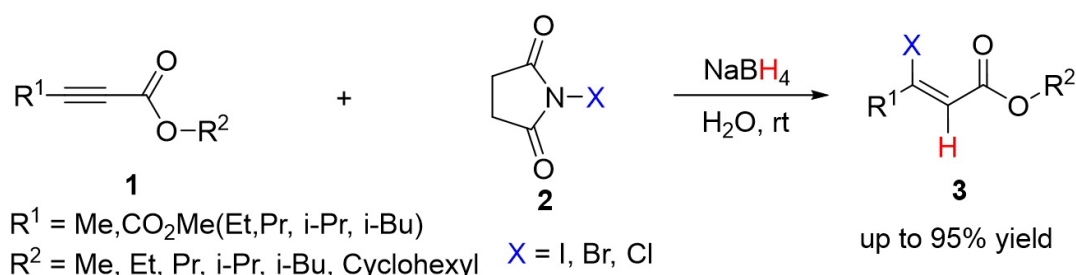


Figure 1. Hydrohalogenation of electron-deficient alkynes

图 1. 缺电子炔烃的氢卤化反应

## 2. 实验部分

### 2.1. 仪器与试剂

<sup>1</sup>HNMR 和 <sup>13</sup>CNMR 测试用 Varian Inova 型核磁共振仪(美国 Varian); 熔点测量用 XT-4II 型显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司)。所用的化学原料: 丁炔二酸二甲酯、丁炔二酸二乙酯、2-丁炔酸甲酯、2-丁炔酸乙酯、*N*-碘代丁二酰亚胺、*N*-氯代丁二酰亚胺、*N*-溴代丁二酰亚胺、无水硫酸镁、氯化钠、正

丙醇、异丙醇、异丁醇、仲丁醇均采购于安耐吉公司, 没有进行下一步的纯化; 其余丁炔酸酯根据文献[18]制备; 常用溶剂均采购于探索平台(Greagent); 薄层层析硅胶板(GF254)和柱层析硅胶(200~300目)购于青岛海洋化工厂。

## 2.2. 实验方法

### 2.2.1. 底物丁炔酸酯的合成

将丁炔二酸(1 g, 6.75 mmol)、浓硫酸(0.5 mL)和相应的醇(5 mL)转移到 25 mL 圆底烧瓶中。80℃回流 5 小时, 用 TCL 检测目标产物, 反应结束后冷却至室温, 减压浓缩。用 2 mol/L 的 NaOH 溶液调节体系  $\text{pH} \approx 8$ , 再用  $\text{H}_2\text{O}$  ( $4 \times 15$  mL)洗涤。有机相在无水  $\text{MgSO}_4$  中干燥、过滤, 乙酸乙酯( $3 \times 10$  mL)洗涤, 减压除去溶剂, 粗产物利用柱层析(石油醚/乙酸乙酯)纯化, 得到丁炔二酸二丙酯、丁炔二酸二异丙酯、丁炔二酸二异丁酯、丁炔二酸二仲丁酯。

### 2.2.2. 目标化合物的合成

在带有磁子的 5 ml 反应瓶中, 将丁炔二酸二酯(0.21 mmol, 1.0 equiv.)溶于 2 mL 蒸馏水中, 然后依次加入 *N*-卤代丁二酰亚胺(NIS/NBS/NCS) (0.23 mmol, 1.1 equiv.)、分批依次加入硼氢化钠(0.25 mmol, 1.2 equiv.), 置于室温条件下搅拌约 1.5 小时, 利用薄层色谱法(TCL)检测目标产物的生成情况, 反应混合物用乙酸乙酯萃取, 有机相在无水硫酸镁中干燥, 减压旋干溶剂, 柱层析[V(石油醚):V(乙酸乙酯) = 8:1]分离纯化, 得到目标产物 **3a~3l**。

(*Z*)-2-碘富马酸二甲酯(**3a**)。产率 86%, 白色固体, m. p 50~51℃。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 7.59 (s, 1H), 3.88 (s, 3H), 3.83 (s, 3H)。  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 164.69, 163.48, 137.04, 102.84, 52.49。

(*Z*)-2-碘富马酸二乙酯(**3b**)。产率 93%, 黄色油状。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 7.56 (s, 1H), 4.32-4.27 (m, 4H), 1.35-1.32 (m, 6H)。  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 164.37, 163.04, 137.18, 103.36, 63.78, 61.71, 14.24, 14.19。

(*Z*)-2-碘富马酸二丙酯(**3c**)。产率 75%, 黄色油状。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 7.58 (s, 1H), 4.24-4.18 (t,  $J = 6.4$  Hz, 4H), 1.76-1.69(m, 4H), 0.99 (t,  $J = 7.6$  Hz, 6H)。  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 164.46, 163.05, 137.19, 103.08, 69.26, 67.29, 22.00, 10.56。

(*Z*)-2-碘富马酸二异丁酯(**3d**)。产率 78%, 黄色油状。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 7.60 (s, 1H), 4.04 (d,  $J = 8.7$  Hz, 4H), 2.09-1.98 (m, 2H), 0.99 (d,  $J = 7.2$  Hz, 12H)。  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 165.03, 164.47, 137.25, 88.22, 73.66, 73.21, 27.89, 19.14。

(*Z*)-2-氯富马酸二乙酯(**3e**)。产率 94%, 黄色油状。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 7.59 (s, 1H), 4.76-4.69 (m, 4H), 1.78-1.74 (m, 6H)。  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 163.02, 161.40, 134.38, 126.64, 63.13, 61.11, 13.89。

(*Z*)-2-氯富马酸二丙酯(**3f**)。产率 77%, 黄色油状。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 6.93 (s, 1H), 4.24 (t,  $J = 6.7$  Hz, 4H), 1.87-1.70 (m, 4H), 1.05 (t,  $J = 7.5$  Hz, 6H)。  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 165.23, 161.82, 133.74, 126.97, 68.94, 67.04, 21.96, 10.47。

(*Z*)-2-氯富马酸二异丙酯(**3g**)。产率 76%, 黄色油状。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 6.80 (s, 1H), 5.24-4.97 (m, 2H), 1.28 (d,  $J = 6.4$  Hz, 12H)。  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 164.71, 162.99, 134.02, 127.18, 71.55, 69.03, 21.88。

(*Z*)-2-溴富马酸二乙酯(**3h**)。产率 95%, 黄色油状。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 7.48 (s, 1H), 4.34-4.28 (m, 4H), 1.37-1.31(m, 6H)。  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 163.52, 161.65, 133.46, 130.61, 63.30, 61.14, 13.91。

(*Z*)-2-溴富马酸二丙酯(**3i**)。产率 77%, 黄色油状。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 6.85 (s, 1H), 4.16 (t,  $J = 6.7$  Hz, 4H), 1.71-1.69 (m, 4H), 0.97 (t,  $J = 7.4$  Hz, 6H)。  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 165.23, 163.16,

133.74, 126.70, 67.26, 67.04, 22.04, 10.47。

(Z)-2-溴富马酸二异丙酯(**3j**)。产率 84%, 黄色油状。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ6.80 (s, 1H), 5.22-5.02 (m, 2H), 1.28 (d, J = 6.3 Hz, 12H)。<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ164.72, 163.48, 134.02, 131.12, 71.69, 69.04, 21.88。

(Z)-2-溴富马酸二异丁酯(**3k**)。产率 73%, 黄色油状。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ6.86 (s, 1H), 3.98 (d, J = 6.7 Hz, 4H), 2.11-1.89 (m, 2H), 0.96 (d, J = 6.7 Hz, 12H)。<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ165.21, 163.96, 133.74, 130.96, 71.77, 71.52, 27.85, 19.17。

(Z)-2-溴富马酸二仲丁酯(**3l**)。产率 77%, 黄色油状。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ6.82 (s, 1H), 5.11-4.78 (m, 2H), 1.62 (dt, J = 14.5, 7.3 Hz, 4H), 1.65-1.58(m, 6H), 0.91 (t, J = 7.5 Hz, 6H)。<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ164.88, 163.66, 133.98, 131.11, 74.13, 73.58, 28.87, 19.49, 9.73。

(2E,4E)-2, 5-二碘-3, 4-二甲基-2, 4-二烯二酸二乙酯(**3m'**)。产率 68%, 黄色油状。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ4.31 (q, J = 7.2 Hz, 4H), 2.67 (s, 6H), 1.36 (t, J = 7.2 Hz, 6H)。<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ166.30, 96.98, 85.14, 62.77, 38.57, 14.00。

(2E,4E)-2, 5-二碘-3, 4-二甲基-2, 4-二烯二酸二甲酯(**3n'**)。产率 75%, 黄色油状。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ3.86 (s, 6H), 2.68 (s, 6H)。<sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ166.70, 97.63, 53.46, 38.68, 18.58。

### 3. 结果与讨论

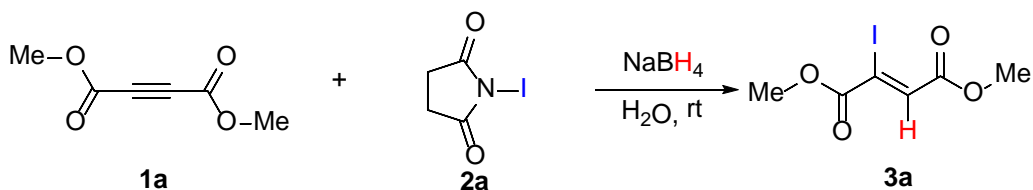
#### 3.1. 反应条件优化

以丁炔二酸二甲酯(**1a**), *N*-碘代丁二酰亚胺(**2a**)与硼氢化钠的反应为模板, 探索了该反应的优化条件, 结果列在表 1 中。首先考察了溶剂对反应的影响, 并尝试了 1,2-二氯乙烷(DCE)、甲醇(MeOH)、乙腈(MeCN)、四氢呋喃(THF)、乙醇(EtOH)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N*-二甲基亚砜(DMSO)、乙酸乙酯(EtOAc)、苯(PhH)和水(H<sub>2</sub>O)等溶剂。结果发现, 1,2-二氯乙烷, *N,N*-二甲基亚砜和苯作为溶剂时反应几乎没有发生(Entry 1、Entry 7 和 Entry 9)。 *N,N*-二甲基甲酰胺、乙醇、乙腈、四氢呋喃为溶剂时目标产物的收率相对较低(14~49%)。以甲醇(Entry 2)、乙酸乙酯(Entry 8)、水(Entry 10)为溶剂进行反应, 均能得到产率为 86%的目标产物 **3a**。考虑到水是绿色的溶剂, 故选择水为该反应的最佳溶剂。后续考察了反应物投料量对反应的影响。其他条件不变, 当 **2a** 的投料量分别从 1.1 当量逐渐降低至 0.9 和 1.0 当量时, 目标产物的产率从 86%降到 72%和 83% (Entry 11 和 Entry 12), 但当 **2a** 的投料量增加到 1.2 当量时, 目标化合物的产率并未如期得到提高, 而是保持 86%的产率(Entry 13), 因此选择 **2a** 的最佳投料量为 1.1 当量; 随后保持 **2a** 的投料量不变, 探究 NaBH<sub>4</sub> 的投料量对反应的影响, 当 NaBH<sub>4</sub> 的投料量降到 0.9 当量时, 反应产率为 77% (Entry14), 当 NaBH<sub>4</sub> 的投料量增加到 1.2 当量时产率没有变化, 得到 86%产率的 **3a** (Entry15)。结果表明 NaBH<sub>4</sub> 的投料比增大对该反应影响不显著。

综上所述, 该反应的最佳反应条件为: 丁炔二酸二甲酯(**1a**, 1.0 equiv)和 *N*-碘代丁二酰亚胺(**2a**, 1.1 equiv), NaBH<sub>4</sub> (1.2 equiv)以蒸馏水为溶剂, 反应温度为室温。

Table 1. Optimization of reaction conditions

表 1. 反应条件优化



Entry	2a: NaBH <sub>4</sub> (equiv.)	Solvent	Time/h	Yield/%
1	1.1:1	DCE	2.5	trace
2	1.1:1	MeOH	1.5	86
3	1.1:1	CAN	2.0	22
4	1.1:1	THF	1.5	49
5	1.1:1	EtOH	1.5	16
6	1.1:1	DMF	2.0	14
7	1.1:1	DMSO	2.5	Trace
8	1.1:1	EA	1.5	86
9	1.1:1	PhH	2.0	Trace
10	1.1:1	H <sub>2</sub> O	1.5	86
11	0.9:1	H <sub>2</sub> O	1.5	72
12	1.0:1	H <sub>2</sub> O	1.5	83
13	1.2:1	H <sub>2</sub> O	1.5	86
14	1.1:0.9	H <sub>2</sub> O	1.5	77
15	1.1:1.2	H <sub>2</sub> O	1.5	86

Yield 表示产物 **3a** 的分离产率, 在室温条件下反应, 溶剂为水。

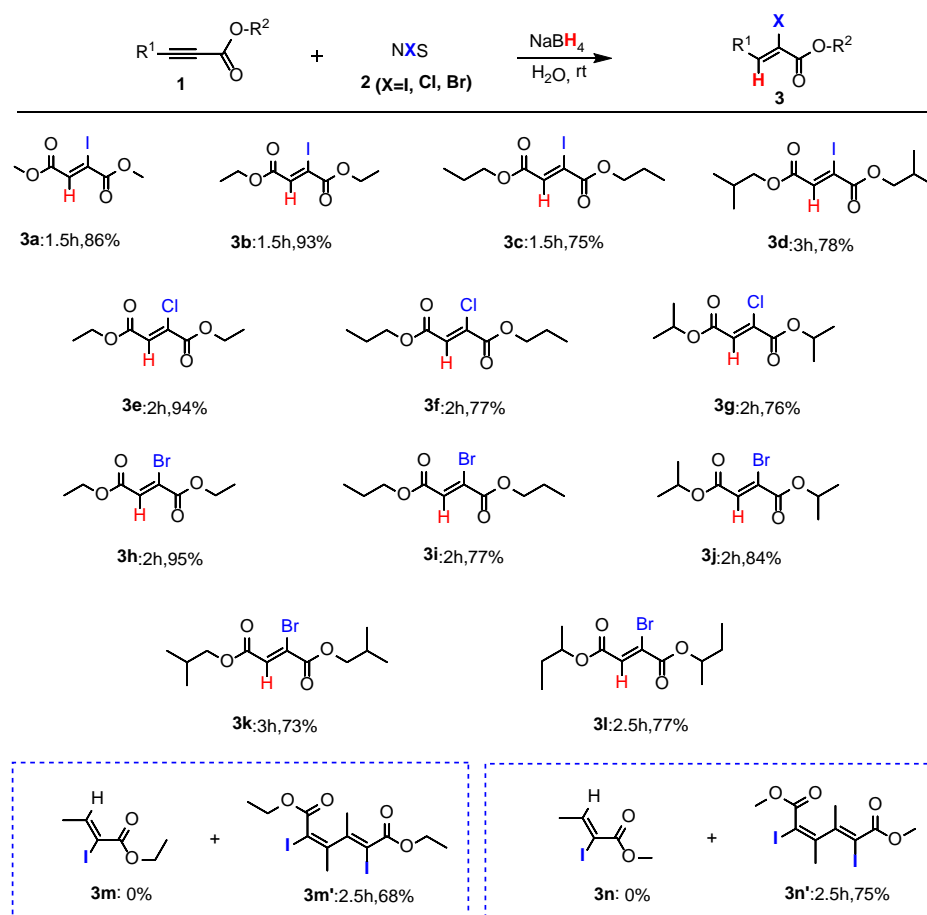
### 3.2. 底物的拓展

确定了最佳反应条件后, 进一步探索了该反应的底物适应性, 如图 2 所示。首先探索对称丁炔二酸二酯与 *N*-碘代丁二酰亚胺(**2a**)的反应性研究。其中丁炔二酸二甲酯为原料时, 反应产率为 86% (**3a**); 当丁炔二酸二酯的取代基为乙基(-Et)时, 化合物 **3b** 的产率可高达 93%; 当取代基为正丙基(-Pr)时, 产率降低得到 75% 产率的目标化合物 **3c**; 而取代基为仲丁基(sec-Bu)时, 化合物 **3d** 的产率为 78%, 由此不难发现随着对称炔酸酯中取代基碳链的增大, 目标化合物产率逐渐降低, 这表明, 空间位阻对该反应具有一定的影响。

然后考察具有不同取代基的丁炔二酸二酯与 *N*-氯代丁二酰亚胺(**2b**)的反应, 可以发现随着丁炔二酸二酯中的取代基中碳原子数目的增加, 目标产物对应的产率有所下降, 如 **3e** 产率高达 94% 但 **3g** 的产率仅有 76%, 由此可以推测原料丁炔二酸二酯的结构尤其是取代基的支链结构对于碳碳三键的氢氯化加成的产率有着显著的影响。但令我们惊讶的是, 丁炔二酸二环己酯作为底物时, 并没有如期获得相应的氢氯化产物或加氢还原产物。

随后探索了具有不同取代基的丁炔二酸二酯与 *N*-溴代丁二酰亚胺(**2c**)的反应, 当使用丁炔二酸二乙酯和丁炔二酸二丙酯进行反应时, 分别得到相应的氢溴化产物 **3h** (95%) 和 **3i** (77%), 不难发现随着炔酸酯中直链取代基中碳原子数目的增加, 目标化合物的产率相应下降; 但当丁炔二酸二酯的取代基分别为异丙基(-iPr)、仲丁基(sec-Bu)、异丁基(iso-Bu)时, 得到的产物 **3j**、**3k** 和 **3l** 的产率分别为 84%、73%、77%, 可以发现其产率远不及化合物 **3h** 和 **3i** 的产率, 考虑到原料炔酸酯中取代基的空间位阻可能是影响目标化合物产率低下的主要原因。

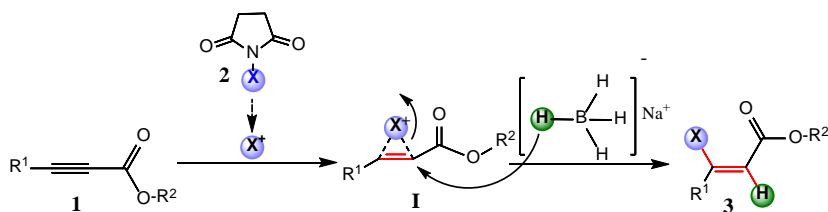
最后尝试了不对称丁炔酸酯, 如: 2-丁炔酸甲酯和 2-丁炔酸乙酯与 NIS 的反应, 可惜得不到预测的氢碘化产物, 相反分别得到了相应的自身偶联产物 **3m'**(68%) 和 **3n'**(75%)。



**Figure 2.** Hydrohalogenation of electron-deficient alkynes  
**图 2.** 炔酸酯的氢卤化反应

### 3.3. 反应机理

为了验证反应的机理, 在最优反应条件下: 丁炔二酸二甲酯, NIS 与  $\text{NaBH}_4$  的反应体系中添加 1.0 当量自由基捕获剂 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)时仍然能得到 82% 产率的目标化合物 **3a**, 该实验结果表明反应以离子型反应为主。初步的实验结果和相应的文献[19] [20]基础上预测了反应的机理, 如图 3 所示, 首先 *N*-卤代丁二酰亚胺(NXS)提供的卤素正离子与炔烃相互作用生成亲电性的卤鎓离子中间体 **I**, 而后从硼氢化钠释放出的具有亲核性的  $\text{H}^-$  进攻中间体 **I** 生成目标产物 **3**, 因为  $\text{H}^-$  从卤鎓离子的背面进攻, 所以主要生成反式加成产物。



**Figure 3.** Prediction of reaction mechanism  
**图 3.** 反应机理预测

## 4. 结论

本文建立了一种在无催化剂、添加剂的温和条件下以缺电子炔酸酯、*N*-卤代丁二酰亚胺和硼氢化钠为原料高效合成烯基卤化物类化合物的新方法。该反应中, 不同电子和空间特征的缺电子炔烃与多种卤素源(NIS、NCS、NBS), 在水作为溶剂的室温条件下顺利进行, 得到产率高达 73%~95%的目标产物 **3a~3l**。本工作中报道的方法具有原料易得、操作简单、条件温和、适应性广等优点。

## 基金项目

新疆储能及光电催化材料重点实验室(No.XJDX1709-2022-02)资助项目。

## 参考文献

- [1] Anastas, P. and Eghbali, N. (2010) Green Chemistry: Principles and Practice. *Chemical Society Reviews*, **39**, 301-312. <https://doi.org/10.1039/B918763B>
- [2] Sheldon, A. (2012) Fundamentals of Green Chemistry: Efficiency in Reaction Design. *Chemical Society Reviews*, **41**, 1437-1451. <https://doi.org/10.1039/C1CS15219J>
- [3] Tohma, H. and Kita, Y. (2004) Hypervalent Iodine Reagents for the Oxidation of Alcohols and Their Application to Complex Molecule Synthesis. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **346**, 111-124. <https://doi.org/10.1002/adsc.200303203>
- [4] Jennings, M.P., Cork, E.A. and Ramachandran, P.V. (2000) A Facile Synthesis of Perfluoroalkyl Vinyl Iodides and Their Palladium-Mediated Cross-Coupling Reactions I. *The Journal of Organic Chemistry*, **65**, 8763-8766. <https://doi.org/10.1021/jo001318c>
- [5] Uehling, M.R., Rucker, R.P. and Lalic, G. (2014) Catalytic Anti-Markovnikov Hydrobromination of Alkynes. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 8799-8803. <https://doi.org/10.1021/ja503944n>
- [6] Kotha, S., Lahiri, K. and Kashinath, D. (2002) Recent Applications of the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction in Organic Synthesis. *Tetrahedron*, **58**, 9633-9695. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(02\)01188-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(02)01188-2)
- [7] Heravi, M., Kheilkordi, Z. and Zadsirjan, V. (2018) Buchwald-Hartwig Reaction: An Overview. *Journal of Organometallic Chemistry*, **861**, 17-104. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.02.023>
- [8] Gao, F. and Hoveyda, A.H. (2010)  $\alpha$ -Selective Ni-Catalyzed Hydroalumination of Aryl- and Alkyl-Substituted Terminal Alkynes: Practical Syntheses of Internal Vinyl Aluminums, Halides, or Boronates. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 10961-10963. <https://doi.org/10.1021/ja104896b>
- [9] Kawaguchi, S.I. and Ogawa, A. (2010) Highly Selective Hydroiodination of Alkynes Using an Iodine-Hydrophosphine Binary System. *Organic Letters*, **12**, 1893-1895. <https://doi.org/10.1021/ol1005246>
- [10] Kawaguchi, S.I., Masuno, H., Sonoda, M. and Nomoto, A. (2012) Highly Regioselective Hydroiodination of Terminal Alkynes and Silylalkynes with Iodine and Phosphorus Reagents Leading to Internal Iodoalkenes. *Tetrahedron*, **68**, 9818-9825. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2012.08.096>
- [11] Kawaguchi, S.I., Gonda, Y. and Masuno, H. (2014) A Convenient Hydroiodination of Alkynes Using I<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O and Its Application to the One-Pot Synthesis of Trisubstituted Alkenes via Iodoalkenes Using Pd-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. *Tetrahedron Letters*, **55**, 6779-6783. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.10.039>
- [12] Fasulo, M.E., Glaser, P.B. and Tilley, T.D. (2011) Cp\*(PiPr<sub>3</sub>)RuOTf: A Reagent for Access to Ruthenium Silylene Complexes. *Organometallics*, **30**, 5524-5531. <https://doi.org/10.1021/om200795x>
- [13] Van De Watering, F.F., Van Der Vlugt, J.I. and Dzik, W.I. (2017) Metalloradical Reactivity of RuI and RuO Stabilized by an Indole-Based Tripodal Tetraphosphine Ligand. *Chemistry: A European Journal*, **23**, 12709-12713. <https://doi.org/10.1002/chem.201702727>
- [14] Al-Huniti, M.H. and Lepore, S.D. (2014) Zinc(II) Catalyzed Conversion of Alkynes to Vinyl Triflates in the Presence of Silyl Triflates. *Organic Letters*, **16**, 4154-4157. <https://doi.org/10.1021/ol501852n>
- [15] Bai, Y., Lin, Z. and Ye, Z. (2022) Ruthenium-Catalyzed Regioselective Hydrohalogenation of Alkynes Mediated by Trimethylsilyl Triflate. *Organic Letters*, **24**, 7988-7992. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.2c03158>
- [16] Das, M., Kaicharla, T. and Teichert, J.F. (2018) Stereoselective Alkyne Hydrohalogenation by Trapping of Transfer Hydrogenation Intermediates. *Organic Letters*, **20**, 4926-4929. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b02055>
- [17] Salazar, J., Fernández, F. and Restrepo, J. (2007) Stereoselective Hydrohalogenation of Alkynoic Acids and Their Esters in Ionic Liquids. *Journal of Chemical Research*, **2007**, 170-172. <https://doi.org/10.3184/030823407X200038>
- [18] Hazarika, H., Neog, K., Sharma, A. and Das, B. (2019) Three-Component Coupling Reactions of Alkyne, DMSO, and

- Activated Alkyne: Stereoselective Synthesis of 2-[(O-Methylthio) Aryloxy]-Substituted Dialkyl Maleates. *The Journal of Organic Chemistry*, **84**, 5846-5854. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b00090>
- [19] Chan, Y.C. and Yeung, Y.Y. (2019) Halogen-Bond-Catalyzed Addition of Carbon-Based Nucleophiles to N-Acyliminium Ions. *Organic Letters*, **21**, 5665-5669. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b02006>
- [20] Sun, M., Zhang, T. and Bao, W. (2013) FeCl<sub>3</sub>-Catalyzed Cascade Cyclization in One Pot: Synthesis of Ring-Fused Tetrahydroquinoline Derivatives from Arylamines and N-Substituted Lactams. *The Journal of Organic Chemistry*, **78**, 8155-8160. <https://doi.org/10.1021/jo400979h>