氮杂环卡宾的合成及在氢转移反应中的应用

高艳炫 周宏勇 李云庆 王家喜*

(河北工业大学化工学院 天津 300130)

摘要 利用氯甲基吡啶与咪唑反应制备了一系列含吡啶取代咪唑 **L1**~**L5**, 考察了所得咪唑衍生物与钌化合物在碱性条件下原位形成的氮杂卡宾钌络合物对苯胺与醇氢转移反应的催化活性. 研究了碱的种类、钌前体、温度等对反应的影响, 结果表明 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/1\text{-(2-吡啶甲基)-3-甲基碘化咪唑}(\text{L3})/\text{KOH}$ 催化体系在 185 °C 时对苯胺与乙二醇反应的催化活性较高, 选择性生成 *N*-羟乙基苯胺, TON(单位活性转化的底物分数)可达 2130. 此外, 还考察了 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{L3}/\text{KOH}$ 催化体系对苯胺与丁醇、环己醇、异丙醇、苯甲醇反应的催化性能. 在催化剂作用下, 醇与苯胺可形成亚胺及仲胺, 伯醇可以自氢转移反应形成酯, 反应产物的结构及选择性取决于醇的结构及反应条件.

关键词 氮杂环卡宾; 钌; 氢转移反应; *N*-烷基化反应; 吡啶; 咪唑

Synthesis and Application of N-Heterocyclic Carbene in Transfer Hydrogenation

Gao, Yanxuan Zhou, Hongyong Li, Yunqing Wang, Jiaxi*

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

Abstract A series of pyridine substituted imidazoles **L1**~**L5** have been synthesized via reaction of chloromethylpyridine with imidazole. The effects of base, ruthenium precursor and temperature on the activity of catalyst formed *in situ* of *N*-heterocyclic carbene ligands with Ru precursor in catalytic hydrogen transfer reaction of aniline with glycol were evaluated. The results showed that the reaction of aniline with glycol promoted by $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/3\text{-methyl-1(2-pyridinylmethyl)-imidazole iodide}(\text{L3})/\text{KOH}$ at 185 °C selectively produced 2-(phenylamino)ethanol with the TON (turnover number) of 2130. In addition, the catalytic properties of $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{L3}/\text{KOH}$ in reaction of aniline with butanol, cyclohexanol, *iso*-propanol and phenylmethanol were also investigated. Under promotion of catalyst, the aniline reacted with alcohol to produce imine and secondary amine. In addition, the ester was formed by self transfer hydrogenation of primary alcohol. The selectivity and product structures were depended on the structure of alcohol and the reaction conditions.

Keywords *N*-heterocyclic carbene; ruthenium; transfer hydrogenation; *N*-alkylation; pyridine; imidazole

有机胺是一类在医药、农药、染料及高分子等领域具有广泛应用的化合物^[1]. 通常胺可以通过卤代烃的胺化^[1~3], 硝基化合物、酰胺及腈等含氮化合物的还原^[1], 羰基化合物的还原胺化反应^[1,4~6]及烯烃或炔烃氢胺化反应^[1,7]等经典方法制备. 近年来, 通过醇与胺的均相催化氢转移及多相催化的“胺化”反应引起人们的广泛关注^[8]. 与其它制备方法相比, 醇、胺通过氢转移反应制备胺是一个绿色的途径. 醇、胺氢转移反应是基于醇类原位催化脱氢形成相对应的醛或酮, 所形成的醛酮与胺生成相应的亚胺或亚胺离子中间体, 中间体进一步原位还

原形成有机胺, 该反应是醇的氧化与羰基化合物还原胺化反应的“集成”. 醇与胺的反应一般较困难, 需要催化剂的催化. 早期研究较多的钌、铑络合物催化剂对氧气敏感, 反应要在无水无氧的环境下进行. 氮杂环卡宾(NHC)作为有机膦配体的“等价物”, 其金属有机配合物已经广泛应用于催化有机反应^[9~11], 在醇、胺的氢转移反应中也有报道^[12,13]. 我们用咪唑与氯甲基吡啶反应得到了一系列含有吡啶和咪唑的有机化合物(Scheme 1), 考察了所得化合物与钌化合物组成催化体系在苯胺与醇氢转移反应中的催化活性.

* E-mail: jwang252004@126.com

Received February 21, 2012; revised March 29, 2012; published online April 10, 2012.

Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province (No. B2011202087).

河北省自然科学基金(No. B2011202087)资助项目.

Scheme 1

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

化学试剂均为分析纯直接使用. GC: 山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司 SP-6800A 型气相色谱仪, 毛细管柱 SE30, 用 N2000 色谱数据工作站(浙江大学智达信息工程研究所)进行数据处理. NMR: 瑞士布鲁克公司 AVANCE400 型核磁共振谱仪. GC-MS: 美国热电公司 Thermo Trace DSQ 气相色谱-质谱联用仪. 元素分析: 德国 Elementar vario EL 型的元素分析仪. 显微熔点测定仪: 北京科仪电光仪器厂 XT4-100A. $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ 参考文献[14]方法合成. 配体 1,3-二(2-吡啶甲基)氯化咪唑(L2)参照文献[15]方法合成.

1.2 实验方法

1.2.1 1-(2-吡啶甲基)咪唑的合成

2-氯甲基吡啶盐酸盐 13.04 g (0.08 mol), 咪唑 5.44 g (0.08 mol), KOH 8.96 g (0.16 mol) 及 100 mL 四氢呋喃加入到 250 mL 三口瓶中, 80 °C 下反应 20 h 后除去溶剂, 用二氯甲烷-乙醚重结晶, 得到 10.50 g 红棕色固体 1-(2-吡啶甲基)咪唑(L1)^[16], 产率 83%. m.p. 59~60 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 5.26 (s, 2H), 6.94~7.00 (m, 1H), 7.00~7.13 (m, 2H), 7.23~7.27 (m, 1H), 7.60~7.70 (m, 2H), 8.60 (m, 1H); IR (KBr) ν : 3112, 1631, 1595, 1572, 1508, 1477, 1438, 1354, 1284, 1232, 1107, 1079, 1031, 997, 915, 823, 753, 700, 664, 636, 623 cm^{-1} .

1.2.2 1-(2-吡啶甲基)-3-甲基碘化咪唑的合成

2-氯甲基吡啶 1.89 g (0.0149 mol), *N*-甲基咪唑 1.22 g (0.0149 mol), KI 2.47 g (0.0149 mol) 及 10 mL 丙酮加入到 100 mL 三口瓶中, 70 °C 下反应 13 h 后除去溶剂, 用二氯甲烷-乙醚重结晶, 得到 3.17 g 砖红色固体 1-(2-吡啶甲基)-3-甲基碘化咪唑(L3)^[17], 产率 71%. m.p. 74~75 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 4.08 (s, 3H), 5.74 (s, 2H), 7.30~7.38 (m, 2H), 7.64~7.65 (m, 1H), 7.75~7.81

(m, 2H), 8.50 (d, $J=4.4$ Hz, 1H), 10.15 (s, 1H); IR (KBr) ν : 3148, 3097, 1596, 1573, 1447, 1439, 1166, 1098, 1002, 756, 620 cm^{-1} .

1.2.3 1-(4-吡啶甲基)咪唑的合成

将 4-氯甲基吡啶盐酸盐 6.52 g (0.04 mol), 咪唑 2.72 g (0.04 mol), KOH 4.48 g (0.08 mol) 及 80 mL 四氢呋喃加入到 250 mL 三口瓶中 80 °C 下反应 14 h 后除去溶剂, 用二氯甲烷-乙醚重结晶后, 得到 5.62 g 棕黄色固体, 1-(4-吡啶甲基)咪唑(L4), 产率 88%. m.p. 86~87 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 5.17 (s, 2H), 6.91~6.92 (m, 1H), 7.00 (d, $J=6$ Hz, 1H), 7.16 (s, 2H), 7.59 (s, 1H), 8.60~8.61 (m, 2H); IR (KBr) ν : 3102, 1602, 1565, 1503, 1416, 1376, 1287, 1229, 1107, 1097, 1031, 996, 905, 821, 805, 755, 707, 665, 632, 574, 479 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$: C 67.90, H 5.70, N 26.40; found C 67.79, H 5.58, N 26.63.

1.2.4 1-(2-吡啶甲基)-3-(4-吡啶甲基)碘化咪唑的合成

将 2-氯甲基吡啶 0.83 g (0.0065 mol), 1-(4-吡啶甲基)咪唑 1.03 g (0.0065 mol), KI 1.08 g (0.0065 mol) 及 20 mL 丙酮加入到 100 mL 三口瓶中, 室温反应 48 h 后过滤, 除去溶剂. 用乙醇-乙醚混合液洗涤, 得到 1.86 g 砖红色蜡状固体 1-(2-吡啶甲基)-3-(4-吡啶甲基)碘化咪唑(L5), 产率 76%. ^1H NMR (D_2O , 400 MHz) δ : 5.43~5.50 (m, 2H), 5.83~5.90 (m, 2H), 7.22~7.30 (m, 4H), 7.40~7.50 (m, 1H), 7.72~7.74 (m, 1H), 7.85~7.86 (m, 1H), 8.42~8.55 (m, 3H), 8.80~8.85 (m, 1H); IR (KBr) ν : 3083, 3073, 3067, 3054, 1728, 1639, 1596, 1572, 1468, 1438, 1227, 1162, 1048, 822, 762, 618 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{IN}_4$: C 47.63, H 4.00, N 14.81; found C 47.50, H 3.95, N 14.70.

1.2.5 苯胺与醇的氢转移反应

在空气存在下的反应: 在三口瓶中加入苯胺 1.2 g (0.013 mol), 醇(定量), Ru 前躯体(0.0173 mmol), 配体

(0.0173 mmol)及碱(0.173 mmol). 一定温度下反应 5 h, 得到红棕色液体. 反应液经硅胶柱分离去除金属离子后 GC 分析, 计算反应的催化效率, 产物的结构经 GC-MS 及标准物对照确定.

在无氧存在下的反应: 在氮气保护下, 向厚壁 Schenk 管中加入苯胺 1.2 g (0.013 mol), 醇(定量), Ru 前躯体(0.0173 mmol), 配体(0.0173 mmol)及碱(定量), 经三次脱气后, 在氮气下将反应瓶密闭, 一定温度下反应 5 h, 得到红棕色液体. 反应液经硅胶柱分离去除金属离子后 GC 分析, 计算反应的催化效率, 产物的结构经 GC-MS 及标准物对照确定.

N-羟乙基苯胺(**A**): MS (70 eV) *m/z* (%): 137 (M^+ , 13), 106 (100), 77 (52), 51 (35).

N-苄基苯胺(**B1**): MS (70 eV) *m/z* (%): 183 (M^+ , 70), 106 (20), 91 (100), 77 (26), 65 (22), 51 (12).

N-亚苄基苯胺(**C1**): MS (70 eV) *m/z* (%): 180 (M^+ , 100), 104 (12), 89 (8), 77 (62), 63 (6), 51 (30).

苯甲酸苄酯(**D1**): MS (70 eV) *m/z* (%): 212 (M^+ , 18), 194 (8), 167 (6), 105 (100), 91 (46), 77 (40), 65 (14), 51 (18).

N-正丁基苯胺(**B2**): MS (70 eV) *m/z* (%): 149 (M^+ , 2), 106 (100), 77 (18), 65 (6), 51 (8).

正丁酸丁酯(**D2**): MS (70 eV) *m/z* (%): 101 (M^+ , 22), 89 (54), 71 (100), 56 (52), 43 (54).

N-异丙基苯胺(**B3**): MS (70 eV) *m/z* (%): 35 (M^+ , 22), 120 (100), 77 (13), 65 (10), 51 (10).

N-亚异丙基苯胺(**C3**): MS (70 eV) *m/z* (%): 133 (M^+ , 40), 118 (100), 77 (90), 51 (25).

N-环己基苯胺(**B4**): MS (70 eV) *m/z* (%): 175 (M^+ , 31), 132 (100), 118 (15), 106 (8), 93 (12), 77 (13), 65 (5).

N-亚环己基苯胺(**C4**): MS (70 eV) *m/z* (%): 173 (M^+ , 54), 144 (16), 130 (100), 117 (23), 77 (50), 51 (20).

2 结果与讨论

2.1 配体的合成

咪唑与卤代烃的反应是制备取代 NHC 配体的重要途径, 当 2-氯甲基吡啶与咪唑以物质的量之比为 1 : 1 反应时, 不仅生成 1-(2-吡啶甲基)咪唑(**L1**), 还生成了少量的 1,3-二(2-吡啶甲基)氯化咪唑(**L2**), **L2** 也可以由 2-氯甲基吡啶与咪唑以物质的量之比为 2 : 1 反应得到. 2-氯甲基吡啶与 *N*-甲基咪唑反应形成 **L3**, 咪唑与 4-氯甲基吡啶反应形成 **L4**, **L4** 很难进一步与 4-氯甲基吡啶反应形成季铵盐, 但可以与 2-氯甲基吡啶反应形成 **L5** (Scheme 1).

2.2 苯胺与乙二醇的氢转移反应

苯胺是一类低反应活性的胺, 苯胺与醇的 *N*-烷基化已有报道, 但催化效率较低, 过量的醇及长时间反应有利于二烷基化叔胺^[18,19]的生成. 本工作以咪唑化合物 **L1**~**L5** 与 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在碱性条件下原位形成氮杂环卡宾钌化合物为催化剂, 考察了催化体系对苯胺与乙二醇反应的催化活性. 在原位形成催化剂的作用下, 苯胺与乙二醇反应仅形成 *N*-羟乙基苯胺(**A**), 催化反应结果列于表 1. 从表 1 可以看出, 不同配体形成的金属络合物催化活性不同. 当乙二醇/苯胺的物质的量比为 5 : 1 时, 二齿配体 **L1**, **L3** 及 **L5** 与 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 组成催化体系的催化效率 TON 分别为 278, 705, 638, 二齿配体 **L3**, **L5** 的催化活性明显高于三齿配体 **L2** (TON=270)及单齿配体 **L4** (TON=336). 这可能是不同配体与 Ru 形成金属络合物的配位状态不同所致. 值得注意的是: 当上述反应在敞开体系中(有氧气)进行时, 催化反应活性下降, 这可能是由于原位形成的催化剂中间体 $\text{Ru}-\text{H}$ 在空气被氧化, 形成了钌的氢氧化物或者是氧化物, 导致与醇进一步反应的活性下降, 可能的催化过程如 Scheme 2.

表 1 苯胺与乙二醇反应的配体效应^a

Table 1 The ligands effect of aniline with glycol

Entry	配体	苯胺转化率/%	TON
1	L1	57	428
2	L2	36	270
3	L3	94	705
4	L4	45	336
5	L5	85	638
6 ^b	L1	37	278
7 ^b	L2	33	248
8 ^b	L3	86	645
9 ^b	L4	41	308
10 ^b	L5	79	585

^a $n(\text{苯胺}) : n(\text{乙二醇}) : n(\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{ligand}) : n(\text{NaOH}) = 750 : 3750 : 1 : 1 : 10$, 无氧密闭体系 180 °C 下反应 5 h; ^b 敞开体系反应(有氧).

以 **L5** 为配体, 考察了钌前体、碱的种类及反应温度对苯胺与乙二醇反应的催化性能, 结果列于表 2. 当体系只有咪唑配体, 没有加入金属钌时, 催化活性很低; 只加入钌而没有配体, 催化活性也较低; 没有碱的参与, 催化活性也很低(表 2, Entries 2~4). 当 Ru/碱的物质的量之比从 10 增加到 20, 催化活性变化不大. 以 $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4/\text{L5}$ 为催化体系时, 催化活性随温度的升高而升高. 以 NaOH, K_2CO_3 为碱时, 催化活性下降. 以 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为钌前躯体时, 催化体系的催化活性要明显高于 $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$.

Scheme 2

表 2 苯胺与乙二醇反应条件效应^a

Table 2 The conditions effect of aniline with glycol

Entry	温度/℃	前躯体	碱	苯胺转化率/%	TON
1 ^b	185	—	KOH	1	10
2 ^c	185	Q1	KOH	49	368
3 ^d	185	Q1	—	5	38
4	185	Q1	KOH	85	638
5 ^e	185	Q1	KOH	90	675
6 ^c	185	Q2	KOH	15	113
7	185	Q2	KOH	29	218
8	140	Q2	KOH	0.5	4
9	200	Q2	KOH	37	278
10	185	Q2	K ₂ CO ₃	14	105
11	185	Q2	NaOH	22	165

^a $n(\text{苯胺}) : n(\text{乙二醇}) : n(\text{Ru 前躯体}) : n(\text{ligand}) : n(\text{碱}) = 750 : 3750 : 1 : 1 : 10$, 无氧密闭体系 180 °C 下反应 5 h. **Q1**: RuCl₃·H₂O; **Q2**: RuCl₂(DMSO)₄. ^b 反应中无 Ru 前躯体; ^c 反应中无配体; ^d 反应中无碱; ^e $n(\text{KOH})/n(\text{Ru}) = 20$.

以 **L3**/RuCl₃·H₂O 为催化剂, 考察了原料比对苯胺与乙二醇反应的影响, 催化结果列于表 3, 当苯胺与乙二醇的物质的量比从 1 : 1 增加到 1 : 7 时, 苯胺的转化率从 16% 提高到 100%. 当 KOH/Ru 的物质的量的比从 10 提高到 20 时, 苯胺的转化率从 35% 提高到 71%, 但是当 KOH/Ru 的物质的量的比增加到 30 时, 苯胺的转化率降低为 46%.

表 3 苯胺与乙二醇反应的浓度效应^a

Table 3 The concentration effect of aniline with glycol

Entry	$n(\text{苯胺}) : n(\text{乙二醇})$	$n(\text{碱}) : n(\text{Ru})$	S : C	苯胺转化率/%	TON
1	1 : 7	10	750	100	750
2	1 : 5	10	750	94	705
3	1 : 2	10	750	28	210
4 ^b	1 : 2	10	750	20	150
5	1 : 1	10	750	16	120
6	1 : 7	10	1000	74	740
7	1 : 7	10	2000	45	900
8	1 : 7	10	3000	35	1050
9 ^c	1 : 7	20	3000	71	2130
10 ^d	1 : 7	30	3000	46	1380

^a $n(\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{ligand}) : n(\text{KOH}) = 1 : 1 : 10$, 无氧密闭体系 180 °C 下反应 5 h; S : C 代表催化底物与催化剂之比. ^b 敞开体系. ^c $n(\text{KOH})/n(\text{Ru}) = 20$. ^d $n(\text{KOH})/n(\text{Ru}) = 30$.

2.3 苯胺与一元醇的氢转移反应

为了探讨醇的结构对催化反应的影响, 考察了 **L3**/RuCl₃·H₂O/KOH 催化体系对苯胺与一元醇氢转移反应的催化性能, 反应结果列于表 4. 苯甲醇与苯胺反应生成苄基苯亚胺及 *N*-苄基苯胺. 此外, 苯甲醇还进一步反应生成苯甲酸苄酯. 值得注意的是苯胺的转化率、苄基苯亚胺及 *N*-苄基苯胺的收率随反应时间延长而增加, 而苄基苯亚胺与 *N*-苄基苯胺的物质的量的比随时间的

延长在下降, 苯甲酸苄酯的形成量几乎不随时间的变化而变化. 在相同条件下, 丁醇与苯胺反应仅形成 *N*-丁基苯胺及丁酸丁酯, 没有 *N*-苯基丁亚胺的形成, 这可能是 *N*-苯基丁亚胺比较容易被还原形成 *N*-丁基苯胺. 当苯胺与仲醇(环己醇、异丙醇)反应, 形成仲胺及亚胺, 由于形成的亚胺的稳定性及仲醇脱氢活性不同, 苯胺的转化率分别为 27%, 13%, 苯胺与异丙醇反应以 *N*-异丙基苯胺为主, 而苯胺与环己醇反应主要形成 *N*-苯基环己亚胺.

表 4 不同醇类与苯胺反应^a

Table 4 The reactions of different alcohols with aniline

Entry	R	R'	反应时间/h	苯胺转化率/%	TON		
					B	C	D
1	Ph	H	1	23	7	162	94
2	Ph	H	2	32	34	207	5
3	Ph	H	3	39	53	240	101
4	Ph	H	4	45	75	263	99
5	Ph	H	5	51	93	287	106
6	<i>n</i> -Pr	H	5	59	442	—	112
7	CH ₃	CH ₃	5	13	81	13	—
8	(C ₅ H ₁₀)	—	5	29	41	177	—

^a $n(\text{苯胺}) : n(\text{醇}) : n(\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{L3}) : n(\text{KOH}) = 750 : 3750 : 1 : 1 : 20$, 无氧密闭体系 180 °C 下反应 5 h.

3 结论

含吡啶环咪唑类氮杂卡宾与 Ru 前躯体原位形成的催化体系在苯胺与醇的氢转移反应中具有较好的催化活性. 催化活性与配体的种类、反应温度及碱的种类及用量有关. 以 1-(2-吡啶甲基)-3-甲基碘化咪唑(L3)为配体, $n(\text{苯胺}) : n(\text{乙二醇}) : n(\text{KOH}) : n(\text{RuCl}_3) : n(\text{L3}) = 3000 : 21000 : 20 : 1 : 1$ 密闭反应体系, 催化体系反应活性较高, TON 可达 2130. 当苯胺与苯甲醇及环己醇反应时, 主要产物是亚胺, 而与丁醇反应主要产物是 *N*-丁基苯胺. 苯胺与伯醇反应时, 有伯醇自歧化反应产物酯

的形成.

References

- [1] Lawrence, S. A. *Amines: Synthesis, Properties and Applications*, Cambridge University, Cambridge, **2004**, p. 207.
- [2] Singh, C. B.; Kavala, V.; Samal, A. K.; Patel, B. K. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 8, 1369.
- [3] Monnier, F.; Taillefer, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 3096.
- [4] Mizuta, T.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 219.
- [5] Ahmed, M.; Buch, C.; Routaboul, L.; Jackstell, R.; Klein, H.; Spannenberg, A.; Beller, M. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 1594.
- [6] Reznichenko, A. L.; Nguyen, H. N.; Hultsch, K. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 8984.
- [7] Hultsch, K. C.; Gribkov, D. V.; Hampel, F. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 4441.
- [8] (a) Naota, T.; Takaya, H.; Murahashi, S.-I. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2599.
(b) Guillena, G.; Ramon, D. J.; Yus, M. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1611.
(c) Dobereiner, G.; Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 681.
- [9] Li, L.-T.; Ma, S.-M. *Chin. J. Org. Chem.* **2001**, 21, 75 (in Chinese). (李林涛, 麻生明, 有机化学, **2001**, 21, 75.)
- [10] Li, J.-Y.; Peng, J.-J.; Li, X.-N.; Ma, L.; Bai, Y.; Zhang, G.-D.; Lai, G.-Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, 30, 1468 (in Chinese). (厉嘉云, 彭家建, 李新年, 马磊, 白赢, 张国栋, 来国桥, 有机化学, **2010**, 30, 1468.)
- [11] Shi, J.-C.; Cao, J.-J.; Zheng, Y.; Jia, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, 27, 666 (in Chinese). (施继成, 曹新华, 郑瑛, 贾莉, 有机化学, **2007**, 27, 666.)
- [12] Herrmann, W. A.; Kocher, C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2162.
- [13] (a) Arduengo, A. J. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 913.
(b) Peris, E.; Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2239.
(c) Crudden, C. M.; Allan, D. P. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2247.
- [14] James, B. R.; Ochiali, E.; Rempel, G. L. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, 7, 781.
- [15] Magill, A. M.; McGuinness, D. S.; Cavell, K. J.; Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; White, A. H.; Skelton, B. W. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617, 546.
- [16] Chiu, P.-L.; Lai, C.-L.; Chang, C.-F.; Hu, C.-H.; Lee, H.-M. *Organometallics* **2005**, 24, 6169.
- [17] Wang, X.; Liu, S.; Weng, L. H.; Jin, G. X. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 2934.
- [18] Watanabe, Y.; Tsuji, Y.; Ohsugi, Y. *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 2667.
- [19] Tsuji, Y.; Kotachi, S.; Huh, K. T.; Watanabe, Y. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 580.

(Zhao, C.)