金配合物催化的吲哚对 α,β -不饱和酮的 Friedel-Crafts 烷基化反应张 艳^{*,a,b} 朱成建^b(^a 江南大学医药学院 无锡 214122)(^b 南京大学化学化工学院 国家配位化学重点实验室 南京 210093)

摘要 以金-联吡啶配合物作为催化剂高效地实现了吲哚对 α,β -不饱和酮的 Friedel-Crafts 烷基化反应. 反应适用范围广泛, 各种取代的 α,β -不饱和酮与吲哚高产率的生成相应的化合物, 底物 α,β -不饱和酮分子中苯环上取代基的电负性对反应速度及产率没有明显影响. 该方法具有反应时间短、产率高、适用范围广泛、后处理方便等优点, 扩展了金催化剂在有机反应中的应用.

关键词 金配合物; 吲哚; Friedel-Crafts 反应; 不饱和酮

Highly Efficient Michael-Type Friedel-Crafts Reactions
Catalyzed by Gold-bipyridine ComplexesZhang, Yan^{*,a,b} Zhu, Chengjian^b(^a School of Medicine and Pharmaceutics, Jiangnan University, Wuxi 214122)(^b State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract A novel highly efficient gold-bipyridine catalyst system has been tested for Michael-type Friedel-Crafts reactions. Under the standard conditions, a series of chalcones bearing both electron-donating and electron-withdrawing substituents, reacted with indole to give the corresponding products. The protocol developed represents an efficient methodology for the Friedel-Crafts additions, which are extremely useful synthetic pathways and have widely been used in the construction of a variety of synthetically, as well as biologically important compounds.

Keywords gold complex; indole derivative; Friedel-Crafts addition; unsaturated ketone

碳碳键的形成是化学变化中重要的过程之一, 利用这些反应可以将简单的反应前体转变为结构复杂的分子. 而过渡金属催化的偶联反应是实现此类变化的最为有用和强大的手段之一. 过渡金属催化的碳碳偶联反应是近 20 年来有机化学中的重要成就, 大量地被应用于复杂化合物的合成以及组合化学研究中. 同时, 由于过渡金属催化的碳碳键偶联反应条件较为温和, 适用范围广泛, 产物易分离, 对底物的兼容性较好, 产率较高, 已经被广泛的应用于有机化学的很多研究领域, 例如天然产物、药物分子和生物活性化合物的合成. 近年来金催化剂作为一种温和的 π 路易斯酸^[1]展现了其独特的催化性能. 自 2008 年以来, 很多课题组报道了金催化剂在 C—C, C—X 键的偶联反应以及 C—H 键活化方面的研

究进展^[2]. 金催化剂的这些活化方式为构建具有生物活性的化合物提供了一条强大、有效、经济的途径.

吲哚作为多功能的分子构建结构单元, 在天然产物和具有重要生物活性的化合物的合成中, 具有非常重要的作用, 因而发展新型、高效、清洁的吲哚类化合物的合成方法近年来引起了人们的广泛兴趣^[3,4]. 吲哚的 3 位, 相对于其他位置在亲核取代中更容易反应, 因而通过 Friedel-Crafts 反应与各种亲核试剂反应在此位置引入不同的官能团取代基是合成此类化合物的重要方法. 在 Friedel-Crafts 反应中, Michael 类型的 Friedel-Crafts 烷基化反应, 即吲哚对 α,β -不饱和酮的亲核加成, 是研究最广泛的一类. 已有大量关于此类反应催化的报道, $\text{Zr}(\text{OTf})_5$ ^[5], I_2 ^[6], SmI_2 ^[7], $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ ^[8], GaI_3 ^[9], HfCl_4 ^[10],

* E-mail: zhangyanchen@163.com

Received October 17, 2012; revised November 8, 2012; published online November 14, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20832001, 20972065, 21074054).

国家自然科学基金(Nos. 20832001, 20972065, 21074054)资助项目.

$\text{NO} + \text{BF}_4^-$ [11]等都可以作为 Lewis 酸来催化反应. 但在这些方法中, 还存在着一些不足, 如使用大量昂贵且有毒的金属催化剂, 或者反应条件苛刻. 而且, 当使用 α,β -不饱和酮作为亲核反应的底物, 很多催化条件下不能进行反应.

我们以联吡啶、吡啶、吡啶甲酸等含氮配体和 NaAuCl_4 为原料, 在水相中合成了一系列金配合物(图 1). 此类配合物作为催化剂已经成功应用于 $\text{sp}^3\text{-C-H}$ 活化 [2b,2c]. 鉴于吡啶作为多功能的分子构建结构单元, 在天然产物和具有重要生物活性的化合物的合成中, 具有非常重要的作用. 我们希望能够将此配合物用于催化 Friedel-Crafts 烷基化反应(Eq. 1), 取得了较为满意的效果.

图 1 三种金配合物
Figure 1 Gold complexes 1, 2 and 3

1 结果与讨论

我们以吡啶、(E)-chalcone 在室温下的反应作为模板进行反应条件的筛选(Eq. 2). 反应条件为 0.5 mmol 吡啶(6), 0.5 mmol (E)-chalcone (7a), 1 mL 乙腈, 室温. 分别使用 10 mol%催化量的金催化剂进行反应. 当以 AuClPPH_3 为催化剂时, 没有检测到产物. 分别以 10 mol% NaAuCl_4 , $\text{Bu}_4\text{NAuCl}_4$, 1, 2, 3 为催化剂, 均有产物生成, 其中以 1 作为催化剂时的产率最高. 室温下反应 8 h, 得到 89%的产率. 所以我们选择配合物 1 作为反应的催化剂. 当反应温度从室温升到 40 °C 时, 对产率和反应时间没有明显的影响. 还将催化剂的量从 10 mol% 降低到 5 mol%, 仍可得到 89%的产率. 同时对反应的溶剂进行了筛选, 包括甲醇、THF、二氯甲烷、甲苯, 其中以乙腈最好(表 1).

在优化的反应条件下, 对金催化的吡啶对 α,β -不饱和酮的 Friedel-Crafts 烷基化反应进行了底物的扩展. α,β -不饱和酮上取代基包括芳基、杂芳基、烷基. 芳环上取代基包括给电子取代基和供电子取代基, 芳环上取代基对产率和反应时间无明显的电子效应(表 2). 反应

表 1 Friedel-Crafts 烷基化反应条件优化^a

Table 1 Optimization of the Michael-type Friedel-Crafts reactions

Entry	Catalyst (mol%)	Solvent	Time/h	Yield ^b /%
1	1 (10)	CH_3CN	8	89
2	2 (10)	CH_3CN	9	69
3	3 (10)	CH_3CN	8	72
4	$\text{Bu}_4\text{NAuCl}_4$ (10)	CH_3CN	12	75
5	NaAuCl_4 (10)	CH_3CN	10	76
6	—	CH_3CN	10	Trace
7	1 (10)	EtOH	8	75
8	1 (10)	THF	7	55
9	1 (10)	CH_2Cl_2	9	62
10	1 (10)	Toluene	8	82
11 ^c	1 (10)	CH_3CN	10	89
12	1 (8)	CH_3CN	5	90
13	1 (5)	CH_3CN	5	89

^a 反应条件: 0.5 mmol 吡啶, 0.5 mmol 3-苯基-1-苯基-2-烯-1-酮, 金催化剂 (5~10 mol%), 溶剂(1 mL), 室温; ^b 分离产率; ^c 反应温度 40 °C.

在室温下反应 5~8 h, 产率为 85%~95%.

表 2 金催化的吡啶与 α,β -不饱和酮的 Michael 加成反应^a

Table 2 Gold catalyzed Michael-type Friedel-Crafts reactions of indole with chalcones

Entry	R ¹	R ²	8	Time/h	Yield ^b /%
1	C_6H_5	C_6H_5	8a	5	89
2	4- ClC_6H_4	C_6H_5	8b	5	91
3	4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	C_6H_5	8c	6	95
4	3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	C_6H_5	8d	4	90
5	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	C_6H_5	8e	5	90
6	2- BrC_6H_4	C_6H_5	8f	7	88
7	2- ClC_6H_4	C_6H_5	8g	6	85
8	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	8h	3	92
9	4- ClC_6H_4	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	8i	7	85
10	C_6H_5	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	8j	6	92
11	C_6H_5	CH_3	8k	5	90
12	C_6H_5	Furyl	8l	8	81
13	<i>i</i> -Pr	CH_3	8m	8	83
14	Cyclohex-2-enone		8n	10	Trace

^a 反应条件: 0.5 mmol 吡啶, 0.5 mmol 查尔酮, 催化剂 1 (5 mol%), CH_3CN (1 mL), 室温; ^b 分离产率.

2 结论

吡啶作为多功能的分子构建结构单元, 在天然产物和具有重要生物活性的化合物的合成中, 具有非常重要

的作用,因而发展新型、高效、清洁的吡啶类化合物的合成方法近年来引起了人们的广泛兴趣. 通过 Friedel-Crafts 反应通过各种亲电试剂在 3 位引入不同的取代基是合成此类化合物的重要方法. 我们以 5 mol%催化量 Au-biPy 配合物为催化剂,以乙腈作为溶剂,室温条件下高产率的实现了吡啶对 α,β -不饱和酮的 Friedel-Crafts 烷基化反应,在吡啶的 3 位成功引入官能团,合成了一些列具有重要生物活性的化合物. 条件温和、适用范围广泛,室温、空气下即可进行,产率高,处理方便. 同时,扩展了金催化剂在有机反应中的应用,丰富了金催化的内容.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

实验所用溶剂使用前均按照处理溶剂的标准方法进行,所购买试剂固体样品重结晶、液体样品减压蒸馏纯化后使用. 柱层析使用 200~300 目硅胶,吸附样品使用 60~100 目粗硅胶,板层析使用 GF254 硅胶,展开剂为石油醚(60~90 °C)和乙酸乙酯或者二氯甲烷和甲醇. ^1H NMR 在 Bruker ARX-300 (300 MHz)核磁共振仪上测定.

3.2 实验方法

3.2.1 配合物[Au(bpy)Cl₂]Cl (1)的合成

将 NaAuCl₄ (398 mg, 1 mmol)与 20 mL 水的溶液缓慢滴加入联吡啶(312 mg, 2 mmol)与 20 mL 水的溶液中. 室温下搅拌 3 h,有大量黄色固体生成. 过滤,以 15 mL 水洗涤固体,再以 CH₃CN 溶解. 减压蒸馏除去溶液,得黄色粉末状金配合物 **1** (320 mg, 产率 65%)^[12]. ^1H NMR (300 MHz, CH₃CN-*d*₃) δ : 9.45~9.44 (m, 2H), 8.66~8.60 (m, 4H), 8.09~8.06 (m, 2H); EI MS *m/z*: 424 (*M*⁺).

3.2.2 配合物[Au(Py₂)Cl₂]Cl (2)的合成

将 NaAuCl₄ (398 mg, 1 mmol)与 20 mL 水的溶液缓慢滴加入吡啶(316 mg, 4 mmol)与 20 mL 水的溶液中. 室温下搅拌 3 h,有大量黄色固体生成. 过滤,以 15 mL 水洗涤固体,再以 CH₃CN 溶解. 减压蒸馏除去溶液,得黄色粉末状金配合物 **2** (369 mg, 产率 80%)^[13]. ^1H NMR (300 MHz, CH₃CN-*d*₃) δ : 8.55~8.51 (m, 4H), 7.84~7.76 (m, 2H), 7.42~7.36 (m, 4H); EI MS *m/z*: 426 (*M*⁺).

3.2.3 配合物 PicAuCl₂ (3)的合成

将 NaAuCl₄ (398 mg, 1 mmol)与 20 mL 水的溶液缓慢滴加入吡啶甲酸(246 mg, 2 mmol)与 20 mL 水的溶液中. 室温下搅拌 3 h,有大量黄色固体生成. 过滤,以 15 mL 水洗涤固体,再以 CH₃CN 溶解. 减压蒸馏除去溶液,得黄色粉末状金配合物 **3** (268 mg, 产率 70%)^[14]. ^1H

NMR (300 MHz, acetone-*d*₆) δ : 9.30~9.28 (m, 1H), 8.71~8.66 (m, 1H), 8.27~8.23 (m, 1H), 8.20~8.17 (m, 1H).

3.2.4 金配合物催化的吡啶对 α,β -不饱和酮的 Friedel-Crafts 烷基化反应

在 25 mL 圆底烧瓶中加入吡啶(0.5 mmol), α,β -不饱和酮(0.5 mmol), CH₃CN (1 mL), 金配合物 **1** (5 mmol%), 室温下搅拌. TLC 跟踪反应,当反应结束后,向混合物中加入 NaHCO₃ 水溶液淬灭反应. EA 萃取,有机相用冰水洗涤. 无水 Na₂SO₄ 干燥,减压蒸馏,板层析,得目标产物.

3-(1*H*-3-吡啶)-1,3-二苯基-1-丙酮 (**8a**)^[15]: 黄色固体. m.p. 130~131 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.01~7.94 (m, 3H, ArH), 7.58~7.54 (m, 1H, ArH), 7.47~7.34 (m, 5H, ArH), 7.31~7.14 (m, 4H, ArH), 7.06~6.99 (m, 2H, ArH), 5.12~5.07 (m, 1H, CH), 3.89~3.71 (m, 2H, CH₂).

3-(4-氯苯基)-3-(1*H*-3-吡啶)-1-苯基-1-丙酮 (**8b**)^[15]: 黄色固体. m.p. 118~121 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.01~7.99 (m, 2H, ArH), 7.59~7.56 (m, 1H, ArH), 7.48~7.43 (m, 3H, ArH), 7.31~7.28 (m, 3H, ArH), 7.24~7.15 (m, 3H, ArH), 7.07~7.00 (m, 2H, ArH), 5.08~5.04 (m, 1H, CH), 3.86~3.69 (m, 2H, CH₂).

3-(1*H*-3-吡啶)-3-(4-甲氧基苯基)-1-苯基-1-丙酮 (**8c**)^[16]: 黄色固体. m.p. 125~126 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.00~7.91 (m, 3H, ArH), 7.46~7.44 (m, 1H, ArH), 7.38~7.33 (m, 3H, ArH), 7.31~7.24 (m, 1H, ArH), 7.19~7.13 (m, 2H, ArH), 7.05~6.99 (m, 2H, ArH), 6.93~6.90 (m, 2H, ArH), 5.10~5.05 (m, 1H, CH), 3.86 (s, 3H, OCH₃), 3.82~3.65 (m, 2H, CH₂).

3-(1*H*-3-吡啶)-3-(3-硝基苯基)-1-苯基-1-丙酮 (**8d**)^[17]: 黄色固体. m.p. 139~140 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.05~8.00 (m, 4H, ArH), 7.78~7.75 (m, 1H, ArH), 7.61~7.55 (m, 1H, ArH), 7.49~7.35 (m, 5H, ArH), 7.21~7.16 (m, 1H, ArH), 7.08~7.02 (m, 2H, ArH), 5.22~5.17 (m, 1H, CH), 3.94~3.80 (m, 2H, CH₂).

3-(1*H*-3-吡啶)-1-苯基-3-对甲基苯基-1-丙酮(**8e**)^[15]: 黄色固体. m.p. 130~131 °C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.01~7.94 (m, 3H, ArH), 7.56~7.53 (m, 1H, ArH), 7.48~7.42 (m, 3H, ArH), 7.33~7.31 (m, 1H, ArH), 7.24~7.18 (m, 1H, ArH), 7.16~7.14 (m, 1H, ArH), 7.07~6.98 (m, 4H, ArH), 5.08~5.03 (m, 1H, CH), 3.87~3.68 (m, 2H, CH₂), 2.30 (s, 3H, CH₃).

3-(2-溴苯基)-3-(1*H*-3-吡啶)-1-苯基-1-丙酮(**8f**)^[15]: 黄色固体. m.p. 128~129 °C; ^1H NMR (300 MHz,

CDCl₃) δ : 8.07~7.92 (m, 3H, ArH), 7.63~7.59 (m, 2H, ArH), 7.55~7.43 (m, 3H, ArH), 7.32~7.22 (m, 1H, ArH), 7.19~7.01 (m, 2H, ArH), 6.98~6.52 (m, 3H, ArH), 5.57~5.52 (m, 1H, CH), 3.86~3.66 (m, 2H, CH₂).

3-(2-氯苯基)-3-(1*H*-3-吡啶)-1-苯基-1-丙酮(**8g**)^[18]: 黄色固体. m.p. 120~121 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.11~7.99 (m, 3H, ArH), 7.59~7.55 (m, 1H, ArH), 7.52~7.45 (m, 4H, ArH), 7.32~7.7.30 (m, 1H, ArH), 7.27~7.14 (m, 3H, ArH), 7.06~6.99 (m, 2H, ArH), 5.60~5.56 (m, 1H, CH), 3.87~3.66 (m, 2H, CH₂).

3-(1*H*-3-吡啶)-1.3-二对甲基苯基-1-丙酮(**8h**)^[17]: 黄色固体. m.p. 128~129 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.01~7.85 (m, 3H, ArH), 7.48~7.46 (m, 1H, ArH), 7.40~7.33 (m, 1H, ArH), 7.26~7.14 (m, 4H, ArH), 7.10~6.95 (m, 4H, ArH), 5.08~5.03 (m, 1H, CH), 3.84~3.65 (m, 2H, CH₂), 2.42 (s, 3H, CH₃), 2.30 (s, 3H, CH₃).

3-(4-氯苯基)-3-(1*H*-3-吡啶)-1-对甲苯基-1-丙酮(**8i**)^[19]: 黄色固体. m.p. 123~124 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.09~7.98 (m, 1H, ArH), 7.94~7.86 (m, 2H, ArH), 7.42~7.26 (m, 5H, ArH), 7.23~7.15 (m, 5H, ArH), 7.07~6.99 (m, 2H, ArH), 5.08~5.03 (m, 1H, CH), 3.83~3.63 (m, 2H, CH₂), 2.41 (s, 3H, CH₃).

3-(1*H*-3-吡啶)-3-苯基-1-对甲苯基-1-丙酮(**8j**)^[20]: 黄色固体. m.p. 120~121 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.01~7.90 (m, 3H, ArH), 7.46~7.44 (m, 1H, ArH), 7.39~7.31 (m, 4H, ArH), 7.27~7.13 (m, 4H, ArH), 7.06~6.99 (m, 2H, ArH), 5.11~5.06 (m, 1H, CH), 3.85~3.67 (m, 2H, CH₂), 2.41 (s, 3H, CH₃).

4-(1*H*-3-吡啶)-4-苯基-2-丁酮(**8k**)^[21]: 黄色固体. m.p. 108~109 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.10 (s, 1H, ArH), 7.48~7.46 (m, 1H, ArH), 7.35~7.14 (m, 4H, ArH), 7.09~7.04 (m, 2H, ArH), 7.01~6.99 (m, 2H, ArH), 4.88~4.83 (m, 1H, CH), 3.32~3.14 (m, 2H, CH₂), 2.10 (s, 3H, CH₃).

1-(3-呋喃)-3-(1*H*-3-吡啶)-3-苯基-1-丙酮(**8l**)^[15]: 黄色固体. m.p. 103~104 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.05~8.00 (m, 1H, ArH), 7.55~7.53 (m, 1H, ArH), 7.46~7.43 (m, 1H, ArH), 7.41~7.35 (m, 3H, ArH), 7.26~6.99 (m, 6H, ArH), 6.49~6.48 (m, 1H, ArH), 5.08~5.03 (m, 1H, CH), 3.72~3.56 (m, 2H, CH₂).

4-(3-(2-甲基吡啶))-5-甲基-2-己酮(**8m**): 浅黄色油状液体. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 0.71 (d, *J*=6.8 Hz, 3H), 1.02 (d, *J*=6.4 Hz, 3H), 1.84 (s, 3H), 2.13 (m, 1H), 2.28 (s, 3H), 2.87 (dd, *J*=14, 3.6 Hz, 1H), 3.04 (dd,

J=9.6, 4.0 Hz, 1H), 3.10 (m, 1H), 7.01~7.07 (m, 2H), 7.16~7.19 (m, 1H), 7.55 (dm, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.95 (bs, 1H).

References

- [1] (a) Liu, L. P.; Hammond, G. B. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3129.
(b) Wang, W. B.; Hammond, G. B.; Xu, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5697.
(c) Yan, G. B.; Yu, J. Zhang, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 294 (in Chinese).
(严国兵, 于健, 张玲, 有机化学, **2012**, *32*, 294.)
(d) Xiong, H. L.; Wang, H.; He, L. J.; Zhang, Y. H. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 462 (in Chinese).
(熊红兰, 王辉, 何丽娟, 张永红, 曾卓, 有机化学, **2011**, *31*, 462.)
- [2] (a) Hashmi, A.; Stephen, K.; Schuster, A. M.; Littler, S.; Rominger, F.; Pernpointner, M. *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 5661.
(b) Zhang, Y.; Peng, H.; Zhang, M.; Cheng, Y. X.; Zhu, C. J. *Chem. Commun.* **2011**, 2354.
(c) Xie, J.; Li, H. M.; Zhou, J. C.; Cheng, Y. X.; Zhu, C. J. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1278.
- [3] (a) Gribble, G. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 045.
(b) Chen, Y. C.; Xie, Z. F. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 462 (in Chinese).
(陈永诚, 解正峰, 有机化学, **2012**, *32*, 462.)
- [4] Joule, J. A. In *Science of Synthesis*, Ed.: Thomas, E. J., Thieme, Stuttgart, **2000**.
- [5] Shi, M.; Cui, S. C.; Li, Q. J. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 6679.
- [6] Banik, B. K.; Fernandez, M.; Alvarez, C. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2479.
- [7] Zhan, Z. P.; Yang, R. F.; Lang, K. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3859.
- [8] Kawatsura, M.; Aburatani, S.; Uenishi, J. *Synlett* **2005**, 2492.
- [9] Huang, Z. H.; Zou, J. P.; Jiang, W. Q. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7965.
- [10] Kawatsura, M.; Aburatani, S.; Uenishi, J. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 4172.
- [11] Wu, G. L.; Wu, L. M. *Chin. Chem. Lett.* **2008**, *19*, 55.
- [12] Dar, A.; Moss, K.; Cottrill, S. M.; Parish, R. V.; McAuliffe, C. A.; Pritchard, R. G.; Beagley, B.; Sandbank, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1907.
- [13] Bourosh, P.; Bologa, O.; Simonov, Y.; Gerbelev, N.; Lipkowski, J.; Gdaniec, M. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 3250.
- [14] Hayoun, R.; Zhong, D. K.; Rheingold, A. L.; Doerrer, L. H. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6120.
- [15] Yu, C. J.; Liu, C. J. *Molecules* **2009**, *14*, 3222.
- [16] Ekbote, S. S.; Panda, A. G.; Bhor, M. D.; Bhanage, B. M. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1569.
- [17] Guo, Q. X.; Peng, Y. G.; Zhang, J. W.; Song, L.; Feng, Z.; Gong, L. *Z. Org. Lett.* **2009**, *11*, 4620.
- [18] Scettri, A.; Villano, R.; Acocella, M. R. *Molecules* **2009**, *14*, 3030.
- [19] Zeng, X. F.; Ji, S. S.; Shen, S. S. *Chin. J. Chem.* **2007**, *25*, 1777.
- [20] Kantam, M. L.; Laha, S.; Yadav, J.; Choudary, B. M.; Sreedhar, B. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 867.
- [21] Hagiwara, H.; Sekifuji, M.; Hoshi, T.; Suzuki, T.; Bao, Q. X.; Qiao, K.; Yokoyama, C. *Synlett* **2008**, 608.

(Zhao, X.)