有机化学

Youji Huaxue

Chinese Journal of Organic Chemistry

第33卷 第11期 Vol. 33 No. 11 2013

ISSN 0253-2786

11>

9 770253 278136

中国化学会主办
中国科学院上海有机化学研究所

Born to find out

Anton Paar

安东帕 (中国) 有限公司
电话: 021-6485 5000
传真: 021-6485 5668
Email: Info.cn@anton-paar.com
www.anton-paar.com.cn

安东帕创新分析测试解决方案

创新赢得喝彩

分析成就未来

单模微波反应器
Monowave 300+ MAS 24

- 最高微波反应条件: 300°C@30bar
- 特殊的碳化硅反应管可用于微波机理研究
- 实际反应温度和红外温度可同时监控
- 叠加式自动进样 - 节省实验室空间

新药研发、金属催化、固相合成及纳米材料合成等合成反应的方法开发 (mg to g)

高性能多模微波反应系统
Multiwave PRO

- 可靠的温度和压力传感器 - 最佳反应控制
- 最高微波反应条件 (300°C和 80bar) - 拓展了微波合成的应用范围
- 专业的充气装置 - 轻松实现惰性气体保护
- 模块化扩展功能 - 同一主机适用所有类型转子

新药研发、生物医学科学、纳米材料研究、法医鉴定学等合成的放大反应 (g to ≤ 100g)

公斤级微波反应器
Masterwave BTR

- 最高微波反应条件: 250°C@30bar
- 无可比拟的生产力: 公斤级产量
- 磁力驱动桨式搅拌装置可自动调整搅拌速度
- 独特冷却安全系统保证公斤级反应安全

新药研发、有机杂环合成、金属催化、固相合成及纳米材料合成等合成反应的公斤级放大 (50-300 g)

作为全球高品质测量和分析仪器的领导厂商, 安东帕公司的微波消解与合成设备、旋光仪、折光仪、密度计、粘度测量仪、流变仪、固体表面 Zeta 电位分析仪、SAXSess 小角 X 光散射仪、闪点测量仪等产品已广泛应用于制药、药检、石油、化工、商检、质检、啤酒饮料等诸多领域和研究机构, 并且已作为许多国家行业标准及计量校正仪器。

钌络合物催化苯乙酮还原胺化反应的研究

聂红芬 周宏勇 李小娜 李云庆 王家喜*

(河北工业大学化工学院 天津 300130)

摘要 α -胺基取代苯并咪唑衍生物 $L_1 \sim L_4$ 与 $RuCl_2(PPh_3)_3$ 原位组成催化体系, 催化苯乙酮与甲酸铵的还原胺化反应形成 α -苯乙胺、 N -(1-苯乙基)甲酰胺及 α -苯乙醇。配体上大取代基及苯基取代基有利于提高催化剂的催化活性。在 85 °C 时苯乙酮的还原胺化反应较快, 在 125 °C 时, 苯乙酮的氢转移形成苯乙醇成为主要的反应。还原胺化反应的氢源及氮源为甲酸铵。提出了反应的可能机理。

关键词 还原胺化; 苯乙酮; 甲酸铵; 钌

Reductive Amination Reaction of Acetophenone Catalyzed by Ruthenium Complex

Nie, Hongfen Zhou, Hongyong Li, Xiaona Li, Yunqing Wang, Jiayi*

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

Abstract The catalysts generated *in situ* from $RuCl_2(PPh_3)_3$ and α -amino substituted benzimidazole derivatives $L_1 \sim L_4$ were used to promote the reductive amination of acetophenone to generate α -phenylethylamine, N -(1-phenylethyl) formamide and α -phenylethanol. The bulkier substituent and phenyl group on the ligand will enhance the catalytic activity. The reductive amination of acetophenone was faster at 85 °C, while the hydrogen transfer of acetophenone to α -phenylethanol became the main reaction at 125 °C. The hydrogen and amine resource is the ammonium formate. The plausible mechanism was proposed.

Keywords reductive amination; acetophenone; ammonium formate; ruthenium

胺类化合物广泛应用于精细化学品、医药、农药等化工领域^[1]。胺类化合物可以由硝基化合物和叠氮化合物^[2]、腈类化合物^[3]及亚胺^[4]的还原反应; 卤代烃和醇的胺化反应^[5]; 不饱和烃的胺氢化反应^[6]及羰基化合物的还原胺化^[7,8]等反应来制备。酮与胺(或氨)的还原胺化反应是酮与胺(或氨)脱去一分子水生成亚胺, 亚胺进一步原位还原生成有机胺。酮的还原胺化反应可以用 $NaBH_3CN$ ^[9], $NaBH(OAc)_3$ ^[10], (BH_3-Py) ^[11], $PhSiH_3/Bu_2SnCl_2$ ^[12]等金属氢化物作还原剂, 但是这些硼氢化物或锡氢化物用量大, 还会产生一些有毒的副产品, 如: HCN , $NaCN$ 或有机锡化物, 对环境污染很大。亚胺可以用氢化物^[4]、催化氢化^[4]及氢转移反应^[13]还原形成胺。与其它制备方法相比, 羰基化合物与胺(或氨)的氢转移反应是合成胺的一个绿色途径。羰基化合物的氢转移还原胺化反应所用的催化剂多为 Ir ^[14], Ru ^[15], Rh ^[16,17]等络合物, 配体多为二胺类及三胺类衍生物、含磷配体、 N -

杂环卡宾配体等^[18]。我们曾报道咪唑类钌络合物在苯乙酮氢转移反应中具有很好的催化活性^[19], 这些配体在催化苯乙酮的还原胺化反应的研究未见报道。本文用 α -胺基取代苯并咪唑衍生物 $L_1 \sim L_4$ 与 $RuCl_2(PPh_3)_3$ 原位组成催化体系, 考察了不同催化体系对苯乙酮还原胺化反应的催化性能。

1 结果与讨论

咪唑类化合物与钌金属络合形成的催化剂在苯乙酮氢转移反应中活性很高^[19], 该催化体系在苯乙酮的还原胺化反应的研究未见报道。在甲酸铵的异丙醇溶液中, $RuCl_2(PPh_3)_3/L_1 \sim L_4$ 体系催化苯乙酮反应主要形成 α -苯乙胺(A), N -(1-苯乙基)甲酰胺(B), α -苯乙醇(C)。此外 GC-MS 还检测到少量 1-苯基- N -(1-苯亚乙基)-乙胺(D), 二-(1-苯乙基)胺(E), 1,3-二苯基-1-丁酮(F)的形成。反应如图 1 所示, 催化结果列于表 1。由表 1 可以看出,

* E-mail: wjx.jiaxiwang@gmail.com

Received April 19, 2013; revised July 4, 2013; published online July 19, 2013.

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。

随着配体(L₁, L₃)上 R² 取代基立体位阻的减小, 苯乙酮的转化率降低, 苯乙胺及其甲酰胺的总量降低, 苯乙酮自身氢转移反应生成苯乙醇的比例增加; 而含有苯环取代的配体 L₂, L₄ 与 RuCl₂(PPh₃)₃ 组成的催化体系, 苯乙酮的转化率相对较高, 且苯乙酮的转化率及胺/醇的选择性随配体上取代基的立体位阻的增加而增加. 与未加入甲酸铵相比, 甲酸铵的加入大大降低了催化活性中心对苯乙酮氢转移反应的催化活性^[19]. 在苯乙酮的还原胺化反应体系中, 苯乙酮首先与氨反应形成亚胺, 进一步氢转移反应形成 α-苯乙胺(A). α-苯乙胺与体系中的甲酸反应形成 N-(1-苯乙基)甲酰胺(B), 也可以与苯乙酮反应形成亚胺 D, 进一步氢转移反应形成二-(1-苯乙基)胺(E). 从催化结果看, 本研究中形成的催化活性中心对不饱和键的催化活性顺序是: 未取代的亚胺 > 苯乙酮 > 取代的亚胺. 从表 1 中的胺与甲酰胺的比例看, 催化反应中催化剂前体与配体形成的催化中心对甲酸与苯乙胺反应形成甲酰胺也具有不同程度的催化作用^[20]. 在酮还原胺化过程中, 酮的氢转移反应和还原胺化反应相互竞争.

图 1 苯乙酮的还原胺化反应

Figure 1 The reductive amination reaction of acetophenone

1.1 RuCl₂(PPh₃)₃/L₄ 催化苯乙酮还原胺化反应体系条件的优化

从表 1 中可以看出, RuCl₂(PPh₃)₃/L₄ 催化体系对苯乙酮的氢转移反应具有良好的催化效果, 为了进一步研究催化体系对苯乙酮还原胺化反应的影响, 我们对反应条件(温度、添加剂、溶剂)对催化反应的影响进行了考察.

表 1 RuCl₂(PPh₃)₃/L₁~L₄ 催化苯乙酮还原胺化反应^a

Table 1 Reductive amination reaction of acetophenone catalyzed by RuCl₂(PPh₃)₃/L₁~L₄

编号	配体	转化率/%	产物分布/%			B/A	(A+B)/C
			A	B	C		
1	L ₁	42.9	7.9	26.2	7.2	3.32	4.73
2	L ₂	45.3	3.5	30.0	10.2	8.57	3.28
3	L ₃	38.6	7.5	20.6	9.6	2.75	2.93
4	L ₄	76.0	31.9	26.9	13.5	0.84	4.56

^a $n(\text{酮}) : n(\text{甲酸铵}) : n(\text{KOH}) : n(\text{Ru}) : n(\text{配体}) = 100 : 2000 : 10 : 1 : 1$ (摩尔比), Ru 0.02 mmol, 苯乙酮 2 mmol, $T: 85^\circ\text{C}$, $t: 24\text{ h}$, 10 mL 异丙醇.

1.1.1 温度效应

反应温度对催化反应的影响结果列于表 2 中. 从表中可以看出, 苯乙酮的转化率随温度升高出现先升高, 后降低再升高的现象, 酰胺/胺及(胺+酰胺)/醇的比例随温度的上升出现先上升后下降的现象. 从化学反应分析看, 甲酸铵首先要分解成甲酸及氨气, 氨气与苯乙酮反应形成亚胺, 亚胺的氢转移还原及苯乙胺与甲酸反应形成酰胺的反应随温度升高而加快, 而当温度进一步升高到 105 $^\circ\text{C}$ 以上, 大量甲酸铵升华到反应瓶的上部, 导致反应液中有效氨的浓度降低, 形成的亚胺浓度也降低, 导致亚胺的氢转移反应较少, 苯乙酮的转化率出现下降的结果. 65~125 $^\circ\text{C}$ 下形成的(胺+酰胺)量及苯乙醇量的自然对数与温度的倒数作图, 如图 2 所示. (胺+酰胺)浓度的自然对数与温度的倒数曲线出现先线性升高后降低的趋势, 在拐点 85 $^\circ\text{C}$ 时(胺+酰胺)的量最大. 苯乙醇含量的自然对数与温度的倒数显现线性关系(图 2), 表明苯乙酮自身的氢转移反应没有受到氨浓度变化的影响, 且呈现一级反应规律, 说明亚胺及苯乙酮的氢转移反应是两个独立的竞争反应. 85 $^\circ\text{C}$ 是还原胺化反应的较合适的温度, 高温有利于苯乙酮的氢转移反应形成苯乙醇.

表 2 温度对苯乙酮还原胺化反应的影响^a

Table 2 The temperature effect on reductive amination reaction of acetophenone

编号	温度/ $^\circ\text{C}$	转化率/%	产物分布/%			B/A	(A+B)/C
			A	B	C		
1	65	15.6	9.9	0.4	5.3	0.04	1.94
2	75	25.0	12.5	2.6	9.4	0.21	1.61
3	85	76.0	31.9	26.9	13.5	0.84	4.35
4	95	75.0	16.6	21.6	30.3	1.30	1.26
5	105	69.0	3.0	21.9	41.9	7.30	0.59
6	125	99.3	2.5	10.9	83.9	4.36	0.16

^a $n(\text{酮}) : n(\text{甲酸铵}) : n(\text{KOH}) : n(\text{Ru}) : n(\text{配体}) = 100 : 2000 : 10 : 1 : 1$ (摩尔比), Ru 0.02 mmol, 苯乙酮 2 mmol, $t: 24\text{ h}$, 10 mL 异丙醇.

1.1.2 添加剂效应

在苯乙酮还原胺化反应体系中, 加入酸性添加剂能加速反应的进行^[21], 酸性添加剂对苯乙酮还原胺化反

图2 $\ln p$ 与 $1/T$ 的关系Figure 2 Relationship of $\ln p$ and $1/T$
 p : (A+B)%, C%; T : absolute temperature

应的影响结果列于表 3。从表 3 中可以看出, 与添加 KOH 相比, 添加甲酸、乙酸后苯乙酮的转化率、酰胺与胺的比例及胺与醇的比例略有上升, 而苯甲酸及甲基磺酸的加入, 苯乙酮的转化率、酰胺与胺的比例及胺与醇的比例都有下降, 甲酸添加太多也会抑制催化反应的进行。值得注意的是, 添加乙酸、苯甲酸的体系没有检测到这两种酸与苯乙胺形成的酰胺, 说明酰胺可能是甲酸与 Ru-N 中间体反应形成的。

表 3 添加剂对苯乙酮还原胺化反应的影响^a

Table 3 The additive effect on reductive amination of acetophenone

编号	添加剂	转化率/%	产物分布/%			B/A	(A+B)/C
			A	B	C		
1	KOH	76.0	31.9	26.9	13.5	0.8	4.3
2	甲酸	79.7	27.8	35.9	12.8	1.3	5.0
3	乙酸	77.0	24.0	40.8	9.7	1.7	6.7
4	苯甲酸	47.7	31.2	4.2	9.9	0.1	3.6
5	甲基磺酸	65.1	38.1	11.1	13.9	0.3	3.5
6	甲酸 ^b	37.6	13.5	12.9	8.3	1.0	3.2

^a $n(\text{[酮]}) : n(\text{[甲酸铵]}) : n(\text{[添加剂]}) : n(\text{[Ru]}) : n(\text{[配体]}) = 100 : 2000 : 10 : 1 : 1$ (摩尔比), Ru 0.02 mmol, 苯乙酮 2 mmol, T : 85 °C, t : 24 h, 10 mL 异丙醇; ^b 甲酸 2 mmol。

1.1.3 溶剂效应

溶剂对反应的影响结果列于表 4。由表 4 可以看出, 极性质子溶剂甲醇及极性非质子溶剂二甲基甲酰胺都

表 4 溶剂对苯乙酮还原胺化反应的影响^a

Table 4 The solvent effect on reductive amination reaction of acetophenone

编号	溶剂	转化率/%	产物分布/%			B/A	(A+B)/C
			A	B	C		
1	甲醇	16.1	2.2	10.2	3.7	4.6	3.4
2	氯仿	35.5	19.6	5.5	6.8	0.3	3.7
3	DMF	20.0	1.6	12.6	3.3	7.9	4.3
4	异丙醇	76.0	31.9	26.9	13.5	0.8	4.3

^a $n(\text{酮}) : n(\text{甲酸铵}) : n(\text{KOH}) : n(\text{Ru}) : n(\text{配体}) = 100 : 2000 : 10 : 1 : 1$ (摩尔比), Ru 0.02 mmol, 苯乙酮 2 mmol, T : 85 °C, t : 24 h, 10 mL 溶剂。

不利于催化反应的进行, 弱非极性质子溶剂异丙醇是较合适的反应溶剂。

1.2 机理推测

有机反应机理对优化反应条件及优化催化剂的结构非常重要。本研究体系反应中, 甲酸铵可分解为氨气和甲酸, 异丙醇和甲酸可以成为氢转移反应的氢源。为了确定异丙醇能否成为氢源及甲酸铵加入后苯乙酮氢转移反应活性下降的原因, 我们考察了异丙醇中 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{L}_4$ 催化苯乙酮与乙酸铵的反应, 结果发现苯乙酮没有反应, 体系中没有检测到苯乙胺及苯乙醇的形成, 由此可以确定该反应中的氢源是甲酸铵。我们试图分离催化活性中间体, 没有成功, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{L}_4$ 在异丙醇钾的异丙醇溶液中与甲酸铵反应后的残留物经 ^1H NMR 及 ^{31}P NMR 分析(图 3), 发现有三苯基膦从 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 上解离, 形成了 Ru—H 键, 从 Ru—H 中氢的裂分分析可知钌上配位了 2 个三苯基膦。 ^{31}P NMR 表明体系中存在不同配位状态的膦, δ 56.94 ($^2J_{\text{P-P}} = 16$ Hz) 的膦为反式结构。可能的反应机理如图 4 所示。配体与 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 发生配体交换反应形成中间体 I 及自由三苯基膦, 中间体 I 在碱的作用下与甲酸铵反应形成中间体 II, 热分解放出二氧化碳后形成中间体 III, 与苯乙酮或亚胺发生配体交换形成中间体 IV, 在三苯基膦的作用下进一步迁移插入形成中间体 V, 在甲酸的作用下, 释放出苯乙醇、苯乙胺及中间体 II, 完成催化循环。

图 3 反应中间体的 NMR 图

Figure 3 The NMR spectra of reaction intermediates

2 结论

咪唑类的配体 $\text{L}_1 \sim \text{L}_4$ 与 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 原位形成的催化体系可以催化苯乙酮的还原胺化反应, 主要生成 α -苯乙胺、 N -(1-苯乙基)甲酰胺及 α -苯乙醇。甲酸铵的加

图4 苯乙酮还原胺化反应的可能机理

Figure 4 The plausible mechanism of reductive amination of acetophenone

入抑制了苯乙酮的氢转移反应形成苯乙醇, 配体上的立体位阻大的取代基有利于亚胺的氢转移反应, 高温有利于酮的氢转移反应, 极性质子溶剂不利于催化反应. 甲酸铵为氢转移反应的氢源及氮源.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

化学试剂均为分析纯, 直接使用. $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 按文献[22]方法制备. 1-(2-苯并咪唑)-2-甲基丙胺(L_1), 1-(2-苯并咪唑)-2-苯基乙胺(L_2), 1,3-二(2-苯并咪唑)-1-丙胺(L_3), 2- α -乙胺基-3-苄基苯并咪唑(L_4)按文献[19]方法制备.

气相色谱仪: 山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司 SP-6890, 毛细管柱, 固定相: CP-Chirasil-DexCB; 数据处理: N2000 色谱数据工作站, 浙江大学智达信息工程研究所; GC-MS: 美国电热公司 Thermo Trace DSQ 气相色谱-质谱联用仪.

3.2 苯乙酮的还原胺化反应

在氮气保护下, 向 100 mL 的厚壁 Schlenk 瓶中加入一定量的催化剂前体 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 、配体、甲酸铵、苯乙酮、一定量的异丙醇及氢氧化钾的异丙醇溶液, 抽排三次, 在氮气条件下密封, 在一定温度下反应一定时间, 产物的结构经 GC-MS 及标准物对照确定, 转化率经气相色谱(CP-Chirasil-DexCB)分析确定.

α -苯乙胺(A): MS (70 eV) m/z (%): 121 (M^+ , 1), 107 (4), 106 (100), 79 (12), 42 (19).

N -(1-苯乙基)甲酰胺(B): MS (70 eV) m/z (%): 149 (M^+ , 100), 134 (52), 106 (68), 77 (78), 51 (42), 42 (50).

α -苯乙醇(C) $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$: MS (70 eV) m/z (%): 122 (M^+ , 37), 107 (77), 79 (100), 51 (46), 43 (62).

1-苯基- N -(1-苯亚乙基)-乙胺(D): MS (70 eV) m/z (%): 223 (M^+ , 14), 105 (100), 77 (48), 51 (6).

双-(1-苯乙基)胺(E): MS (70 eV) m/z (%): 210 (34), 120 (16), 105 (100), 77 (34), 51 (4).

1,3-二苯基-1-丁酮(F): MS (70 eV) m/z (%): (M^+ , 10), 209 (22), 120 (11), 105 (100), 77 (42), 65 (8), 50 (40).

References

- [1] Tripathi, R. P.; Verma, S. S.; Pandey, J.; Tiwari, V. K. *Curr. Org. Chem.* **2008**, *12*, 1093.
- [2] (a) Kantam, M. L.; Reddy, R. S.; Srinivas, K.; Chakravarti, R.; Sreedhar, B.; Figueras, F.; Reddy, C. V. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, *355*, 96.
(b) Kamal, A.; Ramana, K. V.; Ankati, H. B.; Ramana, A. V. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6861.
- [3] (a) Li, Y.; Gong, Y. T.; Xu, X.; Zhang, P. F.; Li, H. R.; Wang, Y. *Catal. Commun.* **2012**, *28*, 9.
(b) Shares, J.; Yehl, J.; Kowalsick, A.; Byers, P.; Haaf, M. P. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4426.
- [4] Fabrello, A.; Bachelier, A.; Urrutigoity, M.; Kalck, P. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 273.
- [5] (a) Fujita, K.; Enoki, Y.; Yamaguchi, R. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 1943.
(b) Troisi, L.; Granito, C.; Rosato, F.; Videtta, V. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 371.
(c) Salvatore, R. N.; Nagle, A. S.; Jung, K. W. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 674.
(d) Hamid, M. H. S. A.; Slatford, P. A.; Williams, J. M. J. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1555.

- (e) Hollmann, D.; Tillack, A.; Jackstell, R.; Beller, M. *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 403.
- [6] (a) Utsunomiya, M.; Kuwano, R.; Kawatsura, M.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5608.
(b) Ryu, J.-S.; Li, G. Y.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12584.
(c) Utsunomiya, M.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2702.
(d) Johns, A. M.; Utsunomiya, M.; Incarvito, C. D.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1828.
- [7] (a) Loupy, A.; Monteux, D.; Petit, A.; Aizpurua, J. M.; Domínguez, E.; Claudio, P. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *45*, 8177.
(b) Cho, B. T.; Kang, S. K. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5725.
(c) Miniejew, C.; Outurquin, F.; Pannecoucke, X. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 447.
(d) Mizuta, T.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2195.
- [8] (a) Wang, C.; Pettman, A.; Bacsá, J.; Xiao, J.-I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 7548.
(b) Lei, Q.; Wei, Y. W.; Talwar, D.; Wang, C.; Xue, D.; Xiao, J. L. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4021.
(c) Falus, P.; Boros, Z.; Hornyánszky, G.; Nagy, J.; Darvas, F.; Ürge, L.; Poppe, L. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 1310.
(d) Zhang, M.; Yang, H. W.; Zhang Y.; Zhu, C. J.; Li W.; Cheng, Y. X.; Hu, H. W. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6605.
(e) Alonso, F.; Riente, P.; Yus, M. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 379.
- [9] (a) Abdel-Magid, A. F.; Carson, K. G.; Shah, R. D.; Maryanoff, C. A. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3849.
(b) Grenga, P. N.; Sumbler, B. L.; Priefer, R.; Beland, F. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6658.
- [10] Abdel-Madid, A.; Maryanoff, C. A.; Carson, K. G. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5595.
- [11] Bomann, M. D.; Guch, I. C.; Dimare, M. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5995.
- [12] Apodaca, R.; Xiao, W. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1745.
- [13] Li, J.; Zhang, Y. M.; Han, D.; Gao, Q.; Li, C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *298*, 31.
- [14] (a) Miecznikowski, J. R.; Crabtree, R. H. *Polyhedron* **2004**, *23*, 2857.
(b) Chi, Y. X.; Zhou, Y. G.; Zhang, X. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4120.
- [15] (a) Venkatachalam, G.; Ramesh, R. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 703.
(b) Kadyrov, R.; Riermeier, T. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5472.
- [16] Tripathi, R. P.; Verma, S. S.; Pandey, J.; Tiwarib, V. K. *Curr. Org. Chem.* **2008**, *12*, 1093.
- [17] (a) Kadyrov, R.; Riermeier, T. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5472.
(b) Kitamura, M.; Lee, D.; Hayashi, S.; Tanaka, S.; Yoshimura, M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8685.
- [18] (a) Zhang, M.; Yang, H. W.; Zhang Y.; Zhu, C. J.; Li W.; Cheng, Y. X.; Hu, H. W. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6605.
(b) Boggs, S. D.; Cobb, J. D.; Gudmundsson, K. S.; Jones, L. A.; Matsuoka, R. T.; Millar, A.; Patterson, D. E.; Samano, V.; Trone, M. D.; Xie, S.; Zhou, X. M. *Org. Process Res. Dev.* **2007**, *11*, 539.
(c) Liu, X. Y.; Che, C. M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4204.
- [19] Duai, K.; Li, X.-N.; Li, Y.-Q.; Wang, J.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 1247 (in Chinese).
(段凯, 李小娜, 李云庆, 王家喜, 有机化学, **2012**, *32*, 1247.)
- [20] Ma, R.-Z.; Li, Y.-Q.; Zhou, H.-Y.; Wang, J.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, *29*, 1843 (in Chinese).
(马润芝, 李云庆, 周宏勇, 王家喜, 有机化学, **2009**, *29*, 1843.)
- [21] Kadyrov, R.; Riermeier, T. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5472.
- [22] Hallman, P. S.; Stephenson, T. A.; Wilkinson, G. *Inorg. Synth.* **1970**, *12*, 237.

(Lu, Y.)