动态动力学拆分制备(*R*)-1-氨基茛满

戴晓庭 吴坚平* 孟 泉 徐 刚* 杨立荣

(浙江大学化学工程与生物工程学系 杭州 310027)

摘要 首次采用动态动力学方法成功制备光学纯(*R*)-1-氨基茛满。以十二烷基磺酸根离子改性的层状双氢氧化物(LDH)为载体负载金属钯制备了新型消旋催化剂Pd/LDH-DS, 对其消旋化(*S*)-1-氨基茛满的反应条件进行了研究, 发现其具有优越的反应性能; 在此基础上结合脂肪酶 Novozym 435 的反应条件, 最终确定以甲苯为反应溶剂, 戊酸对氯苯酯为酰基供体, 底物浓度为 82.5 mmol/L, 55 °C 条件下反应 15 h 后制备得到(*R*)-1-氨基茛满戊酸酯, 产物转化率>99%, 产物光学纯度 $ee_p > 99\%$ 。

关键词 动态动力学; (*R*)-1-氨基茛满; 消旋催化剂; Novozym 435

Preparation of (*R*)-1-Aminoindan by Dynamic Kinetic Resolution

Dai, Xiaoting Wu, Jianping* Meng, Xiao Xu, Gang* Yang, Lirong

(Department of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Enantiomerically pure (*R*)-1-aminoindan was firstly prepared by dynamic kinetic resolution. A novel racemization catalyst Pd/layered double-hydroxide-dodecyl sulfate anion (PD/LDH-DS) was prepared and used in the racemization of (*S*)-1-aminoindan, and the reaction condition was investigated. It was found that the catalyst had superior racemization ability. On this basis, combined with reaction condition of lipase Novozym 435, it was confirmed that toluene was the reaction solvent, 4-chlorophenyl valerate was the acyl donor, concentration of substrate was 82.5 mmol/L, reaction temperature was 55 °C, and the reaction time was 15 h. Under the condition, (*R*)-1-aminoindan valerate was prepared with excellent ee_p value (>99%) and high conversion (>99%).

Keywords dynamic kinetic resolution; (*R*)-1-aminoindan; racemization catalyst; Novozym 435

(*R*)-1-氨基茛满的合成抗帕金森病药物雷沙吉兰的关键手性中间体^[1,2]。目前获得光学纯(*R*)-1-氨基茛满的方法主要有化学拆分法^[3]、化学不对称合成法^[4~7]、脂肪酶催化的动力学拆分法^[8,9]等。其中化学拆分法是目前工业中最常选用的方法, 该方法存在通用性, 可以适用于非常多的手性胺类化合物的制备中, 同时该方法存在操作步骤繁琐, 选择性差, 收率低以及溶剂用量大等不足^[10~12]; 化学不对称合成法则是在手性催化剂的作用下, 利用催化剂提供的手性环境, 直接制备得到对映体过量的产物, 但是目前手性催化剂则存在对应选择性不高、难于制备和难于重复利用等缺点, 限制了其大规模的应用^[13]。动力学拆分法时利用了脂肪酶高效、专一性的特点, 选择两种对映体中的一种进行反应, 具有反应条件温和, 立体选择性高等优点, 但是它的一个致命

缺点是最大理论转化率只能达到 50%, 产物和反应物性质比较接近, 从而带来了后续的分离困难。而动态动力学拆分方法(DKR)^[14~20]则是在动力学拆分的基础上增加了一个底物的原位消旋化反应, 这样就能使反应最大理论转化率达到 100%, 相比较动力学拆分, 具有非常明显的优势。目前, 关于此类方法研究仅仅限于方法学探索阶段, 能用于胺类化合物有效消旋化的催化剂种类很少, 并且研究的胺类化合物也仅有有限苯乙胺类似, 还没有关于手性 1-氨基茛满的动态动力学制备研究, 因此需要从化学消旋化催化剂种类开发和底物类型丰富两方面出发来进行研究。

本文采用新型钯金属催化剂 Pd/LDH-DS 作为消旋催化剂进行催化反应, 对其消旋化(*S*)-1-氨基茛满反应条件进行了详细的研究, 在此基础上结合 Novozym 435

* E-mail: xugang_1030@zju.edu.cn

Received November 30, 2013; revised December 30, 2013; published online January 24, 2014.

Project supported by the National Basic Research Program of China (No. 2011CB710800), the Hi-Tech Research and Development Program of China (No. 2011AA02A209), the National Natural Science Foundation of China (No. 20936002).

国家重点基础研究发展计划(No. 2011CB710800)、国家高技术研究发展计划(No. 2011AA02A209)、国家自然科学基金(No. 20936002)资助项目。

催化反应条件, 首次成功实现了光学纯(*R*)-1-氨基茛满的动态动力学拆分制备, 反应完全后, 产物 (*R*)-1-氨基茛满戊酸酯收率 > 99%, ee_p > 99%.

1 结果与讨论

1.1 消旋催化剂性能考察

在我们前期的研究中, 催化剂 Pd/LDH-DS 能够有效的用于 1-苯乙胺的消旋^[21], 基于胺类化合物具有相似的消旋机理, 我们将 Pd/LDH-DS 应用到(*S*)-1-氨基茛满的消旋反应中, 并针对溶剂、催化剂量、反应温度以及氢压进行考察.

1.1.1 消旋催化剂消旋性能比较

我们将制备出的催化剂 Pd/LDH-DS 与其他催化剂进行消旋性能考察, 具体结果如下表 1 所示, 可以发现 Pd/LDH-DS 相对于其他钯金属催化剂来说对催化消旋(*S*)-1-氨基茛满具有更加优异的消旋性能.

表 1 不同钯金属催化剂消旋性能考察^a

Table 1 Racemization of (*S*)-1-aminoindan over Pd catalysts

Entry	Catalyst	Specific Surface area/(m ² ·g ⁻¹)	$ee_{amine}/\%$	Sel.-Indan/ $\%$
1	Pd/C	55	65	20
2	Pd/BaSO ₄	2.967	8	13
3	Pd/CaCO ₃	0.945	12	17
4	Pd/AlO(OH)	9.872	39	15
5	Pd/BaCO ₃	2.353	35	5
6	Pd/LDH-DS	69.389	4	2

^a Reaction condition: 4 mL of toluene, 10 mg/mL Pd/LDH-DS, 80 mmol/L (*S*)-1-aminoindan, 55 °C, 200 r/min, 0.03 MPa H₂.

1.1.2 溶剂对 Pd/LDH-DS 催化消旋的影响

有机溶剂对催化剂的催化活性和稳定性的影响很大, 因此对 Pd/LDH-DS 催化的消旋化反应在不同溶剂中的情况进行了研究, 结果见表 2.

表 2 不同溶剂对 Pd/LDH-DS 催化(*S*)-1-氨基茛满消旋的影响^a

Solvent	Time/h	$ee/\%$	Time/h	$ee/\%$	Time/h	$ee/\%$
Toluene	5	72.9	10	33.0	15	3
Hexane	5	65.0	10	30.7	15	5.98
Chloroform	5	89.8	10	69.7	15	52.5
Isopropyl ether	5	56.6	10	19.3	15	0.79
Ethylene glycol dimethyl ether	5	94.0	10	83.4	15	69.3
THF	5	99.5	10	96.5	15	91.8
1,2-Dichloroethane	5	54.9	10	2.17	15	≈0
Acetonitrile	5	57.7	10	37.8	15	9.29

^a Reaction condition: 4 mL of solvent, 10 mg/mL Pd/LDH-DS, 80 mmol/L (*S*)-1-aminoindan, 55 °C, 200 r/min, 0.03 MPa H₂.

当溶剂为甲苯、异丙醚、1,2-二氯乙烷、乙腈的消

旋反应较快, 反应 15 h 后, 基本上反应完全 ee 值分别为 3%, 0.79%, 0%, 9.29%. 而其它溶剂如: THF、三氯甲烷、乙二醇二甲醚为溶剂时反应效果较差. 在反应良好的溶剂中, 考虑到底物胺类的溶解性以及脂肪酶催化的反应活性, 我们选择甲苯作为后续的溶剂.

1.1.3 催化剂用量对 Pd/LDH-DS 催化消旋的影响

针对催化剂用量我们进行了考察, 分别考察催化剂用量为 5, 7.5, 10, 12.5 g/mL 时的反应结果相关曲线如图 1 所示. 由图 1 的催化消旋曲线可以看出, 催化剂用量越大催化反应速度越快, 这也符合随着催化剂用量增大反应速度提高的一般规律. 反应在 15 h 均达到终点. 考虑到催化剂的成本以及催化效率, 我们选取 10 mg/mL 为本文的催化剂用量.

图 1 不同催化剂用量对 Pd/LDH-DS 催化(*S*)-1-氨基茛满消旋的影响

Figure 1 Effect of catalyst amount on Pd/LDH-DS catalyzed racemization of (*S*)-1-aminoindan

Reaction condition: 4 mL of toluene, 80 mmol/L (*S*)-1-aminoindan, 55 °C, 200 r/min, 0.03 MPa H₂

1.1.4 温度对 Pd/LDH-DS 催化消旋的影响

对动态动力学拆分体系来说, 温度也是一个非常重要的反应因素, 一方面当温度升高时, 消旋催化剂催化反应速度会提高, 继续升高时会发生一些副反应; 另一方面随着温度的升高, 与消旋催化剂耦合的生物催化剂—酶的失活会加速, 酶催化的反应速度随之下降. 因此, 针对不同消旋化反应温度进行考察, 反应结果见图 2 所示.

由图 2 可明显看出, 反应温度越高, 其反应速率越快. 然而随着温度的升高, 特别是当反应在 60 °C 下进行, 由液相谱图上可明显发现有约 4% 的副产物茛满出现. 而 40, 50 和 55 °C 下进行的反应则几乎检测不到此副产物. 另考虑到酶作为拆分催化剂在较高的温度下反应容易失活, 因此选择 55 °C 为反应温度.

图2 不同温度对 Pd/LDH-DS 催化(S)-1-氨基茛满消旋的影响

Figure 2 Effect of different temperature on Pd/LDH-DS catalyzed racemization of (S)-1-aminoinidan

Reaction condition: 4 mL of toluene, 10 mg/mL Pd/LDH-DS, 80 mmol/L (S)-1-aminoinidan, 200 r/min, 0.03 MPa H₂

1.1.5 氢压对 Pd/LDH-DS 催化消旋的影响

1-氨基茛满的消旋反应通过外消旋胺的去氢和亚胺的加氢来实现; 副产物来源于亚胺与胺反应所得的二亚胺加氢生成的茛满。氢气压力对它的影响包括两个方面: 一方面当氢压升高时, 催化反应速度加快; 另一方面随着氢压的升高副反应速度随之加快, 副产物随之增多。所以在这两者之间存在一个最佳氢压。由此, 针对不同氢压条件下的反应进行考察, 结果见表3所示。

表3 不同氢压对 Pd/LDH-DS 催化(S)-1-氨基茛满消旋的影响^a

Table 3 Effect of different hydrogen pressure on Pd/LDH-DS catalyzed racemization of (S)-1-aminoinidan

Entry	Hydrogen pressure/MPa	<i>ee</i> _{amine} /%	Sel.-Indan/%
1	0.01	8.9	0
2	0.02	5.1	0
3	0.03	0.39	0
4	0.04	0	1.0
5	0.05	0	1.5
6	0.06	0	2.2
7	0.1	0	3.8
8	0.2	0	5.3

^a Reaction condition: 4 mL of toluene, 10 mg/mL Pd/LDH-DS, 80 mmol/mL (S)-1-aminoinidan, 200 r/min, 55 °C, 15 h.

由表3可明显看出, 在此过程中, 氢压越高, 其反应速率越快。然而随着氢压的升高, 特别是当氢压为0.2 MPa时, 有5.3%的副产物茛满产生。而当氢压为0.01, 0.02和0.03 MPa下进行反应, 副产物 Sel.-Indan 为0%。综合以上分析我们选择0.03 MPa为反应氢气压力。

1.2 酰基供体对 1-氨基茛满动态动力学拆分的影响

在酰基供体的选择上我们同样进行了考察, 其结果如表4所示。由表4我们可以看出, 酰基供体对 1-氨基

茛满动态动力学拆分存在着一定影响, 结构越复杂, DKR 反应结果相对来说越好, 当采用 4-氯苯酚戊酸酯作为酰基供体时, 1-氨基茛满动态动力学拆分就可以达到最好效果。由此我们采用 4-氯苯酚戊酸酯作为反应的酰基供体。

表4 酰基供体对 1-氨基茛满动态动力学拆分的影响^a

Table 4 Effect of acyl donor in DKR of 1-aminoinidan

Entry	Acyl donor	<i>ee</i> _{amine} /%	Conv./%
1		55.1	91
2		84.0	94
3		65.7	93.1
4		87.5	90.8
5		91.7	>99
6		>99	>99
7		>99	>99

^a Reaction condition: 4 mL of toluene, 0.33 mmol of 1-Aminoinidan, 0.35 mmol of acyl donor, 40 mg of Pd/LDH-DS, 100 mg of Novozym 435, 200 r/min, 55 °C, 0.03 MPa H₂, 15 h.

1.3 1-氨基茛满的动态动力学研究

在前面消旋反应的基础上我们将 Pd/LDH-DS 与脂肪酶 Novozym 435 结合进行 1-氨基茛满 动态动力学研究, 在 4 mL 甲苯中, 0.33 mmol 1-氨基茛满, 0.35 mmol 对氯苯酚戊酸酯作为酰基供体, 40 mg Pd/LDH-DS, 100 mg Novozym 435, 0.03 MPa H₂, 55 °C, 200 r/min 条件下, 1-氨基茛满 DKR 反应能够取得产物转化率>99%时 *ee*_P>99%的最佳结果。

图3 动态动力学拆分 1-氨基茛满

Figure 3 Dynamic kinetic resolution of 1-aminoinidan

Reaction condition: 4 mL of toluene, 0.33 mmol of 1-aminoinidan, 0.35 mmol of 4-chlorophenyl calerate, 40 mg of Pd/LDH-DS, 100 mg of Novozym 435, 200 r/min, 55 °C, 0.03 MPa H₂, 15 h

1.4 动态动力学体系的稳定性考察

进一步对 Pd/LDH-DS 偶合 Novozym 435 催化剂体

系稳定性进行考察,发现该催化体系具有非常好的操作稳定性,重复利用 30 次之后, ee_p 一直保持 >99%, 转化率也维持在 99% 以上。

2 结论

本文采用我们自己合成制备的消旋催化剂 Pd/LDH-DS, 以 (*S*)-1-氨基茛满作为模型底物研究催化剂的消旋性能, 考察了溶剂、催化剂用量、温度以及氢压对 Pd/LDH-DS 催化消旋能力的影响, 发现最佳溶剂为甲苯, 催化剂量为 10 g/mL, 最佳温度为 55 °C, 最佳氢压为 0.03 MPa。在此基础上我们耦合 Novozym 435 进行 1-氨基茛满的动态动力学拆分(DKR)反应研究, 在 4 mL 甲苯, 0.33 mmol 1-氨基茛满, 0.35 mmol 对氯苯酚戊酸酯作为酰基供体, 40 mg Pd/LDH-DS, 100 mg Novozym 435, 0.03 MPa H_2 , 55 °C, 200 r/min 条件下, 1-氨基茛满能够取得产物转化率 >99% 时取得 ee_p >99% 的最佳结果。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

本文样品检测均为液相检测, 在 Fuli FL2200 型液相色谱仪(温岭福立分析仪器有限公司)上进行测定, 采用柱子型号: CHIRALPAK® AD-H 250×4.6 mm 液相手性柱; 旋光值测定在 WZZ-1S 数学式自动旋光仪上进行; 核磁数据 1H NMR, ^{13}C NMR 均在德国 BRUKER Advance2B (400 MHz) 上测定, 其中 $CDCl_3$ 为溶剂, TMS 为内标, 其他所有试剂均为市售分析纯或化学纯。

3.2 消旋催化剂制备

Pd/LDH-DS 的制备^[22]: (1) 将 10 mL 含 60 mmol $MgCl_2$ 和 20 mmol $AlCl_3$ 的水溶液加入至 200 mL 3 mol/L 氢氧化钠溶液中, 氮气保护下, 强力搅拌 10~30 min。经离心分离、洗涤之后置于 60 mL 不锈钢高压反应釜中水热处理 16 h 后得到 LDH-Cl。 (2) 将上一步得到的 LDH-Cl 加入至 100 mL 2 mol/L 的十二烷基硫酸钠水溶液中, 80 °C 下回流反应 12 h。冷却、离心、过滤、水洗、丙酮洗涤、80 °C 下干燥 4 h 后得到 LDH-DS。 (3) 加入质量比 1:8 的钯盐 Na_2PdCl_4 和载体 LDH-DS, 在 10 mL 水中 80 °C 加热 1 h, 加入 1 mol/L 的抗坏血酸, 80 °C 加热 30~60 min, 直到混合液由红褐色变为无色。离心分离, 水洗, 丙酮洗涤、-50 °C 低真空下冷冻干燥, 得到消旋催化剂 Pd/LDH-DS。

3.3 Pd/LDH-DS 消旋反应考察

采用新型金属钯催化剂作为消旋催化剂, 对其消旋化 (*S*)-1-氨基茛满反应条件进行了详细的研究, 分别针

对溶剂、催化剂量、温度以及氢压为单一变量进行催化剂消旋反应考察。

3.4 1-氨基茛满的动态动力学研究

在封闭的 30 mL 不锈钢高压反应器中进行反应。反应条件如下: 4 mL 甲苯溶剂(分析纯, 分子筛脱水), 0.33 mmol 消旋 1-氨基茛满, 0.35 mmol 对氯苯酚戊酸酯, 40 mg Pd/LDH-DS, 100 mg 脂肪酶 Novozym 435, 反应温度 55 °C, 氢压 0.03 MPa, 转速 200 r/min。反应 15 h 后, 进行取样分析。

图 4 (*R*)-1-氨基茛满动态动力学制备流程

Figure 4 Preparation of (*R*)-1-aminoindan by dynamic kinetic resolution

3.5 (*R*)-1-戊酰-1-氨基茛满(2)制备及纯化

将上述反应体系等比例扩大 50 倍后在 1 L 容器中进行反应, 1-氨基茛满加入量为 2.20 g, 15 h 后取出, 55 °C 条件下过滤除去酶和消旋催化剂固体杂质, 150 mL 甲苯洗涤滤渣 3 次后回收滤液, 旋蒸除去溶剂甲苯之后, 回收 (*R*)-戊酰-1-氨基茛满粗品; 粗品进行硅胶过柱分离纯化得到纯品 (*R*)-戊酰-1-氨基茛满, 经称量质量为 3.41 g, 计算得收率为 95.2%, 通过检测产品 ee 值 >99%。

(*R*)-戊酰-1-氨基茛满(2): $[\alpha]_D^{20} + 31.2$ ($c = 1.00$, CH_3OH); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ : 7.45 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, CH), 7.18 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, CH), 5.61 (d, $J = 6.4$ Hz, 1H, NH), 5.05~5.12 (m, 1H, CH), 2.18 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, CH_2), 1.91~1.94 (m, 2H, CH_2), 1.67~1.72 (m, 2H, CH_2), 1.58 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, CH_2), 1.64 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, CH_2), 1.46 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, CH_2), 1.30~1.36 (m, 2H, CH_2), 0.91 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 13.74 (CH_3), 22.33, 27.86, 30.13, 34.05, 36.58 (CH_2), 54.43 (CH), 123.87, 124.71, 126.66, 127.83, 143.23, 143.33 (Ph), 172.84 (CO)。

3.6 (*R*)-1-戊酰-1-氨基茛满水解

上述得到的纯品 (*R*)-戊酰-1-氨基茛满加 2 mol/L 稀盐酸水解反应 10 h, 反应结束后用氨水调 pH > 10, 用二

氯甲烷进行萃取,干燥后将有机相旋蒸得到淡黄色液体即(*R*)-1-氨基茛满。[α]_D²⁰ = -20.7 (*c* = 1.00, CH₃OH); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ : 7.29~7.31 (m, 1H, CH), 7.15~7.22 (m, 3H, CH), 4.29~4.33 (m, 1H, CH), 2.91~2.95 (m, 2H, CH₂), 2.65~2.89 (m, 2H, CH₂), 2.36~2.53 (m, 2H, CH₂), 1.66 (s, 2H, NH₂); ¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 57.1 (CH₃), 37.3, 29.9 (CH₂), 124.4, 126.1, 127.1, 128.6, 143.4, 147.3 (Ph).

3.7 分析条件

采用液相手性柱 CHIRALPAK[®] AD-H 250 mm×6 mm, 流动相 *V*(正己烷):*V*(乙醇) = 98:2, 流速 1 mL/min, 进样体积 5 L, 检测波长 224 nm, 两种 1-氨基茛满对映体的保留时间分别为 12.8 min (*R*)和 14.6 min (*S*), 两种戊酰-1-氨基茛满对映体的保留时间分别为 21.1 min (*R*)和 24.2 min (*S*).

产物(*R*)-戊酰-1-氨基茛满的对映体过量值 $ee_p = (C_{PR} - C_{PS}) / (C_{PR} + C_{PS}) \times 100\%$, 其中转化率 *C* 是根据底物的减少量进行计算得到。C_{PR} 和 C_{PS} 分别为 *R* 戊酰-1-氨基茛满和 *S* 戊酰-1-氨基茛满。

References

- [1] Youdim, M. B. H.; Finberg, J. P. M.; Levy, R.; Sterling, J.; Lerner, D.; Berger-Paskin, T.; Yellin, H. *US 5457133*, **1995** [*Chem. Abstr.* **1998**, 128, 312931].
- [2] Youdim, M. B. H.; Finberg, J. P. M.; Levy, R.; Sterling, J.; Lerner, D.; Berger-Paskin, T.; Yellin, H.; Veinberg, A. *US 5532415*, **1996** [*Chme. Abstr.* **1998**, 128, 312931].
- [3] Brewster, J. H.; Buta, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 2233.
- [4] Brewster, J. H.; Buta, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 2233.
- [5] Zhao, J.; Wang, Y.-D.; Yang, S.-Y.; Jin, D.-S.; Wei, X.-H. *Chin. J. Org. Chem.* **1997**, 17, 87 (in Chinese).
(赵军, 王亚东, 杨世琰, 金道森, 魏学红, 有机化学, **1997**, 17, 87.)
- [6] Liu, X.-L.; Liu, Y.-H.; Shi, Y.-C.; Jian, P.-M. *Chin. J. Org. Chem.* **2002**, 22, 482 (in Chinese).
(刘晓岚, 刘永红, 石尧成, 菅盘名, 有机化学, **2002**, 22, 482.)
- [7] Gao, Y.-L.; Yang, L.-H.; Song, S.-J.; Ma, J.-J.; Tang, R.-X.; Bian, R.-H.; Liu, H.-Y.; Wu, Q.-H.; Wang, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, 28, 8 (in Chinese).
(高勇军, 杨丽华, 宋双居, 马晶军, 唐然肖, 边瑞环, 刘海燕, 吴秋华, 王春, 有机化学, **2008**, 28, 8.)
- [8] Shin, J. S.; Kim, B. G.; Shin, D. H. *Enzyme Microb. Technol.* **2001**, 29, 232.
- [9] Shin, J. S.; Kim, B. G.; Liese, A.; Wandrey, C. *Biotechnol. Bioeng.* **2001**, 73, 179.
- [10] Gül, N.; Nwlaon, J. H. *J. Mol. Struct.* **1999**, 475, 121.
- [11] Pallavicini, M.; Bolchi, C.; Fumagalli, L.; Valoti, E.; Villa, L. *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, 13, 2277.
- [12] Szatmári, I.; Sillanpää, R.; Fülöp, F. *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, 19, 612.
- [13] Reddy, V. G.; Khanna, N.; Singh, N. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2001**, 282, 409.
- [14] Reetz, M. T.; Schimossek, K. *Chimia* **1996**, 50, 668.
- [15] Parvulescu, A. N.; Jacobs, P. A.; De Vos, D. E. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 2034.
- [16] Shakeri, M.; Tai, C. W.; Gothelid, E.; Oscarsson, S.; Backcall, J. E. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 13269.
- [17] Paetzold, J.; Bäckvall, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17620.
- [18] Kim, M. J.; Kim, W. H.; Han, K.; Choi, Y. K.; Park, J. *Org. Lett.* **2007**, 9, 1157.
- [19] Andrade, L. H.; Silva, A. V.; Pedrozo, E. C. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 4331.
- [20] Shi, J.; Li, X.; Wang, Q. R.; Zhang, Y. H.; Tang, Y. J. *Catal.* **2012**, 291, 87.
- [21] Xu, G.; Dai, X.; Fu, S.; Wu, J.; Yang, L. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 397.
- [22] Liu, S.-Y.; Zhou, Q.-Z.; Jin, Z.-N.; Jiang, H.-J.; Jiang, X.-Z. *Chin. J. Catal.* **2010**, 31, 557 (in Chinese).
(刘诗咏, 周其忠, 金正能, 蒋华江, 姜玄珍, 催化学报, **2010**, 31, 557.)

(Qin, X.)