新型羟基功能化离子液体的合成及在 Knoevenagel 缩合反应中的应用

刘玉婷^a 李戎^b 邢彦军^{*,a,b}^(a) 东华大学化学化工与生物工程学院 生态纺织教育部重点实验室 上海 201620^(b) 国家染整技术工程研究中心 上海 201620

摘要 基于 1,4-二叠氮双环[2.2.2]辛烷(DABCO)的新型羟基功能化离子液体作为催化剂在无溶剂条件下催化苯甲醛与氰基乙酸乙酯或 2,4-噻唑烷二酮的 Knoevenagel 缩合反应, 在温和反应条件下, 可以较高产率分别得到 β -苯基- α 氰基丙烯酸乙酯($\geq 99\%$)和 5-苯乙炔基-2,4-噻唑烷二酮(92%)。这些催化反应操作简单, 产物可从反应混合物中直接分离得到, 并且催化剂表现出较好的重复利用率。文章最后提出一个可能的反应机理, 并进行了相关讨论。

关键词 离子液体; 羟基功能化; Knoevenagel 缩合反应

Synthesis of Novel Hydroxyl-Functionalized Ionic Liquids and Application in Knoevenagel Condensation

Liu, Yuting^a Li, Rong^b Xing, Yanjun^{*,a,b}^(a) Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, Chemistry Chemical Engineering & Bio-engineering Institute, Donghua University, Shanghai 201620^(b) National Engineering Research Center for Dyeing & Finishing of Textiles, Shanghai 201620

Abstract Knoevenagel condensation of benzaldehyde with active methylene compounds, such as ethylcyanoacetate and 2,4-thiazolidinedione proceeded very smoothly in novel hydroxyl-functionalized ionic liquids based on 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) under solvent-free conditions and these ionic liquids afforded the products in excellent yields [β -benzyl- α -cyanoacrylate ($\geq 99\%$) and 5-benzylidene-2,4-thiazolidinedione (92%)]. These reactions were operated simply, and the desired products were separated directly from the reaction mixture without further purification. In addition, the ionic liquids used were regenerated and recycled several times without significant loss of activity. Finally, a plausible reaction mechanism was proposed, and the relevant evidence was given.

Keywords ionic liquids; hydroxyl-functionalized; Knoevenagel condensation

近年来, 离子液体作为一种温和、绿色反应介质, 在物质分离、电化学、催化剂、有机合成、材料制备等领域得到了广泛的应用^[1~4]。通过阳离子和阴离子的不同组合, 以及离子功能化等途径可实现对离子液体的物理化学性质进行精细调节, 从而提高离子液体的反应活性、选择性和再生能力^[5]。如 Branco 等^[6]报道了第一个羟基功能化离子液体, 赋予了传统离子液体独特的极性/溶剂化性质, 具有取代传统有机溶剂(如乙醇、甲醇等)的潜质, 并且在 Diels-Alder 反应中能提高反应的对映选择性^[7]。

Knoevenagel 缩合反应是合成碳碳双键的一种重要方法, 在合成重要的化学中间体、药物、聚合物以及化妆品等工业领域中有着广泛应用^[8~10]。传统的 Knoevenagel 缩合反应一般是在有机溶剂中进行, 采用氨、胺及其盐作催化剂^[11]。然而, 这些催化剂在反应溶液中通常很难再生利用, 并且在工业中大规模生产时会对环境造成损害。近年来, 大量的文献相继报道了 Lewis 酸、固定化异相催化剂和功能化离子液体催化 Knoevenagel 缩合反应^[12~14]。但是, 这些新催化剂大多数伴随着一些不可避免的缺陷, 如催化剂用量大^[15]、反应温度高^[16]、催化效果不佳, 且

* E-mail: yjxing@dhu.edu.cn; Tel.: 021-67792729

Received January 13, 2015; revised March 19, 2015; published online March 24, 2015.

Project supported by the National Science and Technology Ministry (No. 2012BAK30B03) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Nos. 2232013A3-05, CUSF-DH-D2013048).

国家科学技术部专项资金(No. 2012BAK30B03); 中央高校基本科研业务费专项资金(Nos. 2232013A3-05, CUSF-DH-D2013048)资助项目。

反应时间长,或需要与别的催化剂协同作用才能取得较好的效果^[17-19]等.以1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)为阳离子母体形成的碱性羟基功能化离子液体催化 Knoevenagel 缩合反应(以水为溶剂),虽然在较温和的条件下得到了较好的催化效果,但是该离子液体需要在以甲醇为溶剂、长时间回流反应,进行阴离子交换而得到目标离子液体,并且由于离子液体的双羟基结构使得其分离提纯比较困难^[20].

基于羟基功能化离子液体的强极性/溶剂化效应,以及 DABCO 的强碱性,在本文中,以 DABCO、2-氯乙氧基乙醇和 3-溴丙醇为原料,通过一步反应合成了两种羟基功能化离子液体,化合物结构如图示 1 所示.离子液体制备过程简单,且产率和纯度较高.本文以该类羟基功能化离子液体为催化剂,无需溶剂参与即可催化苯甲醛与氰基乙酸乙酯、2,4-噻唑烷二酮发生 Knoevenagel 缩合反应,高收率地合成了 β -苯基- α -氰基丙烯酸乙酯和 5-苯乙烯基-2,4-噻唑烷二酮两种化合物,并对反应的可能机理进行了探讨.

图式 1 羟基功能化离子液体的结构

Scheme 1 Structures of hydroxyl-functionalized ionic liquids

1 结果与讨论

1.1 羟基功能化离子液体的合成

如图示 2 所示,通过一步反应即可制备得到羟基功能化离子液体.在羟基功能化离子液体制备中,核磁图谱表明,与反应物 DABCO (δ : 2.61, 6H)相比,反应后 DABCO 环上的氢化学位移发生了较大的变化,环上所有氢的化学位移均向低场移动,这是由于 DABCO 环上的 N 原子在反应后形成 N^+ ,从而使环上原子的电子云密度降低所致.

Reaction conditions:

[DABCO-HEE]Cl: Refluxing in methylbenzene at 80 °C for 24 h

[DABCO-HPP]Br: Stirring in ethyl acetate at r.t. for one day

图式 2 羟基功能化离子液体的合成示意图

Scheme 2 Synthesis of hydroxyl-functionalized ionic liquids

与原料 DABCO 相比^[21],合成的羟基功能化离子液体的红外数据中 3300 cm^{-1} 为羟基的吸收峰,而 2-氯乙氧基乙醇中的羟基峰为 3400~3500 cm^{-1} ,并且出现了 N^+ 峰,这说明 2-氯乙氧基乙醇与 DABCO 已经反应,而不是单纯的混合. DABCO 的 C—N 键在反应后强度变小,且发生较小的位移,3 个化合物的 C—N 键分别为 1445 和 1329、1465 和 1329、1465 和 1329 cm^{-1} .反应后,阳离子取代基上 C—O—C 键与反应物 2-氯乙氧基乙醇中的 C—O—C 键相比变化较小.

1.2 不同催化剂对 Knoevenagel 缩合反应的影响

通过将苯甲醛与活性亚甲基化合物(2,4-噻唑烷二酮或氰基乙酸乙酯)进行简单地混合,加入一定量的羟基功能化离子液体作为催化剂,在无溶剂的条件下催化其反应.待反应结束后,加入蒸馏水即可将固体产物与离子液体分离,使用无水乙醇重结晶得到产物.同时,离子液体可将分离得到的滤液旋转蒸发除去水后直接用于下次反应.

图式 3 羟基功能化离子液体催化 Knoevenagel 缩合反应

Scheme 3 Knoevenagel condensation catalyzed by hydroxyl-functionalized ILs

如表 1 所示,采用摩尔分数为 20%的羟基功能化离子液体催化苯甲醛与氰基乙酸乙酯、2,4-噻唑烷二酮发生反应.室温下,苯甲醛与氰基乙酸乙酯反应 20 min 就可以 90%~94%的产率得到目标化合物.长链烷基取代的 DABCO 碱性离子液体(阴离子为 Br^- , BF_4^-)在 100 °C 时才表现出较好的活性^[22].数据表明,制备得到的羟基功能化离子液体比已报道的 DBU 的相关质子化离子液体的催化效果要好^[23].造成这一现象可能是由于离子液体中的羟基可与苯甲醛的羰基形成氢键,使羰基碳的亲电性增加^[24],从而促进苯甲醛与活性亚甲基化合物反应.

与苯甲醛与氰基乙酸乙酯反应相比,由于 2,4-噻唑烷二酮中 CH_2 氢的酸性比氰基乙酸乙酯中 CH_2 氢的酸性弱,离子液体催化苯甲醛与 2,4-噻唑烷二酮反应中,需在 60 °C 下反应才能进行.如表 1 所示,分析数据发

表 1 羟基功能化离子液体在不同条件下催化不同 Knoevenagel 缩合反应

Table 1 Effect of different reaction conditions on Knoevenagel condensation catalyzed by hydroxyl-functionalized ILs

Active methylene compound	IL ^a	T/°C	Time/min	Yield/%
Ethyl cyanoacetate	[DABCO-HEE]Cl	r.t.	20	94
	[DABCO-HPP]Br	r.t.	20	90
	[DABCO-HEE]Cl	40	20	≥99
	[DABCO-HPP]Br	40	20	≥99
	—	40	20	30
2,4-Thiazolidinedione	[DABCO-HEE]Cl	60	10	85
	[DABCO-HPP]Br	60	10	80
	[DABCO-HEE]Cl	60	60	92
	[DABCO-HPP]Br	60	60	90
	[DABCO-HEE]Cl	80	10	94
	[DABCO-HPP]Br	80	10	91
	—	80	60	0

^a The molar ratio of IL : benzaldehyde = 1 : 5.

现, 离子液体[DABCO-HEE]Cl 表现出比[DABCOHPP]-Br 更好的催化效果, 这可能与[DABCO-HEE]Cl 更强的氢键、可自由转动烷基基团以及较低的熔点、粘度有关. 与相同阴离子的咪唑型离子液体(如[bnmim]Cl^[25]、C₃[mim]₂•2[Br]^[26])催化苯甲醛与 2,4-噻唑烷二酮反应相比, 文中所合成的羟基功能化离子液体具有更好的催化效果. 值得注意的是, 不加催化剂时, 在相同的反应时间内, 苯甲醛与氰基乙酸乙酯的反应物产率仅为 30%, 而苯甲醛与 2,4-噻唑烷二酮反应几乎没有任何产物生成.

1.3 催化剂用量对 Knoevenagel 缩合反应的影响

为了对 Knoevenagel 缩合反应条件进行优化, 对催化剂用量对反应的影响进行了探讨, 分别采用摩尔分数为 10%、15%、20% 和 50% 的离子液体作为催化剂催化反应进行, 实验结果如图 1 所示. 无论是[DABCO-HEE]Cl 还是[DABCO-HPP]Br, 两种离子液体对氰基乙酸乙酯、2,4-噻唑烷二酮反应体系均表现出较高的催化活性. 当离子液体的摩尔分数在 0~20% 的时候, 催化效果随离子液体当量的增加而增加, 当离子液体的摩尔分数从 20% 增加到 50% 时, 反应收率无明显变化.

1.4 反应温度对 Knoevenagel 缩合反应的影响

随后, 研究了反应温度对离子液体催化 Knoevenagel 缩合反应的影响, 结果如表 1 所示. 苯甲醛与氰基乙酸乙酯的反应中, 当反应温度从室温升高到 40 °C 时, 反应底物几乎完全消耗, 收率达 99% 以上; 而在苯甲醛与 2,4-噻唑烷二酮的反应中, 反应温度从 60 °C 升高到 80 °C, [DABCO-HEE]Cl 催化的反应产率从 92% 增加到 94%, [DABCO-HPP]Br 催化的反应产率从 90% 增加到

图 1 催化剂用量对 Knoevenagel 缩合反应的影响^a

Figure 1 Effect of dosage of catalyst on Knoevenagel condensation reaction

(a) 1) Knoevenagel condensation of benzaldehyde and ethyl cyanoacetate at room temperature; 2) Knoevenagel condensation of benzaldehyde and 2,4-thiazolidinedione at 60 °C

91%, 且反应时间从 60 min 缩短到 10 min. 由此可见, 升高温度对提高 Knoevenagel 缩合反应的产率具有明显效果.

1.5 催化剂在 Knoevenagel 缩合反应中的循环利用

离子液体作为一种绿色催化剂, 由于其循环利用率高而取代了一些传统催化剂, 因此本文还对新合成的羟基功能化离子液体的循环利用进行了研究, 主要是在制备 5-苯乙炔基-2,4-噻唑烷二酮中的重复使用性. 由前文中对离子液体进行回收后再应用于下一轮催化反应当中, 文中的两种离子液体[DABCO-HEE]Cl 和[DABCO-HPP]Br 分别重复利用 5 次(反应温度 60 °C, 反应时间 60 min, 催化剂的摩尔分数为 20%)所得到的催化产物产率分别为: [DABCO-HEE]Cl: 92%、91%、89%、87% 和 85%, [DABCO-HPP]Br: 90%、89%、86%、83% 和 83%. 这两种离子液体在重复使用时, 由于在分离提纯离子液体过程中残存水, 导致离子液体催化效果有所降低, 但相对仍具有较好的催化活力. 与传统的催化剂相比, 其简单的回收过程、较好的重复利用率, 使其成为一种环保型的催化剂.

1.6 Knoevenagel 缩合反应机理

羟基功能化离子液体催化苯甲醛与氰基乙酸乙酯和苯甲醛与 2,4-噻唑烷二酮的 Knoevenagel 缩合反应可能的反应机理如图 2 所示(仅以[DABCO-HEE]Cl 为例进行描述). 羟基功能化离子液体[DABCO-HEE]Cl 的阳离子和阴离子对 Knoevenagel 缩合反应分别起到促进作用. 一方面, 由于[DABCO-HEE]Cl 未被阳离子化的 N 原子上的孤对电子可以夺取氰基乙酸乙酯(或 2,4-噻唑烷二酮)的活性亚甲基上的氢原子, 从而相应地生成一个活性碳阴离子, 这在大量的离子液体催化 Knoevenagel 缩

合反应中得到验证^[27]。另一方面[DABCO-HEE]Cl 中的羟基与苯甲醛的羰基作用, 形成氢键, 降低羰基上的电子云密度, 提高苯甲醛羰基碳的亲电性。另外, 由于离子液体的阴离子 Cl⁻ 较小的体积和较强的电负性, 有利于与氰基乙酸乙酯(或 2,4-噻唑烷二酮)上带部分正电荷的氢产生较强的氢键, 从而更利于形成碳阴离子。离子液体的阴阳离子两部分分别活化了反应物, 从而能使缩合反应高效进行。

羟基功能化离子液体催化苯甲醛相关的 Knoevenagel 缩合反应的催化机理可通过比较苯甲醛与苯甲醛-[DABCO-HEE]Cl(或[DABCO-HPP]Br)混合物的 ¹³C NMR 来验证, 其化学位移如表 2 所示。表 2 数据表明, 苯甲醛上碳化学位移均向低场移动, 尤其以羰基碳的化学位移变化最大。苯甲醛与[DABCO-HEE]Cl 的混合物羰基碳向低场移动了 δ 0.43, 而苯甲醛与[DABCO-HPP]Br 的混合物羰基碳向低场移动了 δ 0.44。这主要是因为羟基功能化离子液体中的羟基与羰基通过氢键作用, 降低了羰基碳上的电子云密度, 使其亲电性增加。

2 结论

本文以两种高热稳定性的新型羟基功能化离子液体为催化剂, 在无溶剂条件下催化苯甲醛与活性亚甲基

化合物的 Knoevenagel 缩合反应。由于阳离子和阴离子的协同作用, 对反应底物分别进行活化, 新型羟基功能化离子液体与已报道的离子液体相比表现出更好的催化效果。文中的 Knoevenagel 缩合反应反应时间短、条件温和、产品纯度高, 通过简单的过滤分离实现离子液体的回收再利用, 符合绿色化学发展的要求。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Bruker Avance DRX 400MHz 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); Nicolet NEXUS-670 红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); Agilent 1100 LC/MSD 电喷雾质谱仪(美国 Agilent 科技公司); 204F1-DSC 型差示扫描量热仪(德国耐驰仪器制造公司)。

1,4-二叠氮双环[2.2.2]辛烷(DABCO, 99%, 阿达玛斯); 2-氯乙氧基乙醇(HEE, 98%+, 阿达玛斯); 3-溴丙醇(HPP, 98%+, 阿达玛斯); 苯甲醛(分析纯, 阿达玛斯); 氰基乙酸乙酯(98%+, TCI); 2,4-噻唑烷二酮(98%+, TCI); 乙酸乙酯(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 甲苯(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 无水乙醚(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 石油醚(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

图式 4 [DABCO-HEE]Cl 催化合成 β -苯基- α -氰基丙烯酸乙酯和 5-苯基-2,4-噻唑烷二酮的反应机理

Scheme 4 Plausible mechanism for the synthesis of β -benzyl- α -cyanoacrylic acid ethylester and 5-benzylidene-2,4-thiazolidinedione catalyzed by [DABCO-HEE]Cl

表 2 苯甲醛与苯甲醛-离子液体混合物的 ¹³C NMR 数据^a

Table 2 ¹³C NMR data of benzaldehyde and the mixtures

Structure	Carbon number	δ		
		Benzaldehyde	Mixture ^b	Mixture ^c
	1	193.23	193.66	193.67
	2	136.17	136.57	136.56
	3	129.48	129.88	129.88
	4	129.14	129.54	129.55
	5	134.57	134.97	134.98

^a DMSO-*d*₆; ^b benzaldehyde + [DABCO-HEE]Cl; ^c benzaldehyde + [DABCO-HPP]Br.

3.2 新型羟基功能化离子液体的合成与表征

氯化 2-羟乙氧基乙基-1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷盐 ([DABCO-HEE]Cl) 的制备: 将 1.12 g (10 mmol) 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷溶解于 20 mL 甲苯中, 缓慢加入 1.24 g (10 mmol) 2-氯乙氧基乙醇, 混合物 80 °C 条件下回流反应 24 h. 反应结束, 静置, 分液. 取下层黄色液体, 减压蒸馏旋除溶剂, 加入无水乙醚超声振荡洗涤, 所得淡黄色液体于 100 °C 真空干燥 24 h, 得到黄色液体 2.13 g, 产率 90%. ¹H NMR (D₂O, 400 MHz) δ : 3.98 (s, OH), 3.82~3.87 (br, 2H), 3.55~3.57 (t, $J=4$ Hz, 2H), 3.45~3.50 (m, 2H), 3.33~3.39 (t, $J=8$ Hz, 8H), 3.03 (t, $J=8$ Hz, 6H); FT-IR (KBr) ν : 3360 (O—H), 2950 (N⁺), 2861 (C—H), 1650 (N=C), 1445, 1329 (N—C), 1123, 1062 (C—O) cm⁻¹; MS m/z : 201.2 (M⁺).

溴化 3-羟丙基-1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷盐 ([DABCO-HPP]Br) 的制备: 将 1.12 g (10 mmol) 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷溶解于 20 mL 乙酸乙酯中, 缓慢加入 1.39 g (10 mmol) 3-溴丙醇, 室温反应 1 d. 反应结束, 静置, 分液. 取下层乳白色透明液体, 减压蒸馏旋除溶剂, 加入无水乙醚超声振荡洗涤, 所得粗品于 100 °C 真空干燥 24 h, 得到白色固体 2.44 g, 产率 97%. ¹H NMR (D₂O, 400 MHz) δ : 3.88 (s, 1H), 3.51 (t, $J=8$ Hz, 2H), 3.25 (t, $J=8$ Hz, 6H), 3.19 (t, $J=8$ Hz, 2H), 3.03 (t, $J=8$ Hz, 6H), 1.80~1.87 (m, 2H); FT-IR (KBr) ν : 3319 (O—H), 2950 (N⁺), 2895 (C—H), 1636 (N=C), 1465, 1329 (N—C), 1103, 1055 (C—O) cm⁻¹; MS m/z : 171.1 (M⁺).

3.3 Knoevenagel 缩合反应及产物表征

β -苯基- α 氰基丙烯酸乙酯的制备和表征: 将 1.06 g 苯甲醛(10 mmol)与 1.13 g 氰基乙酸乙酯(10 mmol)混合均匀, 加入 0.47 g [DABCO-HEE]Cl (2 mmol). 体系于 40 °C 反应, TLC [V (乙酸乙酯): V (石油醚)]=1:3 监控反应. 反应结束后, 加蒸馏水, 析出固体. 过滤, 滤饼采用蒸馏水洗涤, 干燥. 粗品采用无水乙醇重结晶, 得到白色晶体, 收率 99%. m.p. 49~50 °C (文献值^[22] m.p. 48~49 °C); ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 8.43 (s, 1H, CH), 8.06 (m, 2H, ArH), 7.59~7.66 (m, 3H, ArH), 4.31~4.36 (q, $J=7.2$ Hz, 2H, CH₂), 1.30 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, CH₃).

5-苯乙炔基-2,4-噻唑烷二酮的制备和表征: 将 1.06 g 苯甲醛(10 mmol)与 1.17 g 2,4-噻唑烷二酮(10 mmol)混合均匀, 加入 0.47 g [DABCO-HEE]Cl (2 mmol). 体系于 80 °C 反应, TLC [V (乙酸乙酯): V (石油醚)]=1:3 监控反应. 反应结束后, 加蒸馏水, 析出固体. 过滤, 滤饼采用蒸馏水洗涤, 干燥. 粗品采用无水乙醇重结晶, 得到产物, 白色晶体, 收率 99%. m.p. 241~242 °C (文献

值^[28] m.p. 241~242 °C); ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 12.65 (s, 1H, NH), 7.81 (s, 1H, CH), 7.60~7.62 (m, 2H, ArH), 7.49~7.56 (m, 3H, ArH).

辅助材料(Supporting Information) 产物的 ¹H NMR 的原始谱图与数据, 以及用于解释缩合反应机理的 ¹³C NMR 谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Zhao, D.-W.; Wu, Y.-T.; Chen, T.-T.; Dai, L.-Y.; Wang, Y.-Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 1791 (in Chinese). (赵东旺, 吴悦彤, 陈婷婷, 戴立益, 王媛媛, 有机化学, **2013**, *33*, 1791.)
- [2] Hou, H.-L.; Li, Z.-F.; Ying, A.-G. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 1277 (in Chinese). (侯海亮, 李志峰, 应安国, 许松林, 有机化学, **2014**, *34*, 1277.)
- [3] Peter, W.; Wilhelm, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772.
- [4] (a) Plechkova, N. V.; Seddon, K. R. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123; (b) Tokuda, H.; Tsuzuki, S.; Susan, M. A. B. H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 19593.
- [5] Fei, Z.-F.; Geldbach, T. J.; Zhao, D.-B.; Dyson, P. J. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2122.
- [6] Branco, L. C.; Rosa, J. N.; Ramos, J. J. M.; Afonso, C. A. M. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3671.
- [7] Dzyuba, S. V.; Bartsch, R. A. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4657.
- [8] Yu, N.; Aramini, J. M.; Germann, M. W.; Huang, Z. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6993.
- [9] Tietze, L. F.; Rackelmann, N. *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 1967.
- [10] Rumer, J. W.; Dai, S. Y.; Levick, M.; Biniek, L.; Procter, D. J.; McCulloch, I. J. *Polym. Sci., Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1285.
- [11] Han, J.-J.; Xu, Y.-F.; Su, Y.-P.; She, X.-G.; Pan, X.-F. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 2077.
- [12] Shanthan, R. P.; Venkataratnam, R. V. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5821.
- [13] Reddy, B. M.; Patil, M. K.; Rao, K. N.; Reddy, G. K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *258*, 302.
- [14] (a) Hu, Y.; Chen J.; Le Z. G.; Zheng, Q.-G. *Synth. Commun.* **2005**, *35*, 739. (b) Yue, C. B.; Mao, A. Q.; Wei, Y. Y.; Lü, M.-J. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1571.
- [15] Wu, K.; Li, C.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 119 (in Chinese). (吴坤, 李存雄, 有机化学, **2011**, *31*, 119.)
- [16] Li, J.-Y.; Peng, J.-J.; Qiu, H.-Y.; Jiang, J.-X.; Wu, J.-R.; Ni, Y.; Lai, G.-Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, *27*, 483 (in Chinese). (厉嘉云, 彭家建, 邱化玉, 蒋剑雄, 邬继荣, 倪勇, 来国桥, 有机化学, **2007**, *27*, 483.)
- [17] Li, J.; Sun, H.; Cai, X.-C.; Dai, L.-Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, *27*, 1296 (in Chinese). (李娟, 孙辉, 蔡晓晨, 戴立益, 有机化学, **2007**, *27*, 1296.)
- [18] Morison, D.; Forbes, D. C.; Davis, J. H. Jr. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6053.
- [19] Wang, Y.; Shang, Z. C.; Fan, T. X.; Chen, X. *J. Mol. Catal. A* **2006**, *253*, 212.
- [20] Ying, A.-G.; Ni, Y.-X.; Xu, S.-L.; Liu, S.; Yang, J.-G.; Li, R.-R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 5678.
- [21] AIST: Integrated Spectral Database System of Organic Compounds [Data were obtained from the National Institute of Advanced Indus-

- trial Science and Technology (Japan)].
- [22] Xu, D.-Z.; Liu, Y.-J.; Shi, S.; Wang, Y.-M. *Green Chem.* **2010**, *12*, 514.
- [23] Ying, A.-G.; Liu, L.; Wu, G.-F.; Chen, X.-Z.; Ye, W.-D.; Chen, J.-H.; Zhang, K.-Y. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2009**, *25*, 876.
- [24] Xu, X.-M.; Li, Y.-Q.; Zhou, M.-Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2004**, *24*, 1253 (in Chinese).
(徐欣明, 李毅群, 周美云, 有机化学, **2004**, *24*, 1253.)
- [25] Shelke, K. F.; Sapkal, S. B.; Madje, B. R.; Shingate, B. B.; Shingare, M. S. *Bull. Catal. Soc. Ind.* **2009**, *8*, 30.
- [26] Jawale, D. V.; Pratap, U. R.; Lingampalle, D. L.; Mane, R. A. *Chin. J. Chem.* **2011**, *29*, 942.
- [27] Manabendra, S.; Sanchita, R.; Subrata Kumar, C.; Sanjay, B. *Green Chem. Lett. Rev.* **2008**, *1*, 113.
- [28] Zhang, J.; Zhang, Y.-L.; Zhou, Z.-Q. *Green Chem. Lett. Rev.* **2014**, *7*, 90.

(Li, L.; Fan, Y.)