

新型席夫碱锆路易斯酸催化 1,4-二氢吡啶和多氢喹啉高效合成

王 静^a 靳朝晖^b 马 榕^b 郝英健^b
王一钧^b 李宁波^{*,b} 许新华^c^(a) 山西医科大学公共卫生学院预防医学系 太原 030001)^(b) 山西医科大学基础医学院 太原 030001)^(c) 湖南大学化学化工学院 长沙 410082)

摘要 合成了一种新型对空气稳定的 β -萘酚醛席夫碱锆全氟辛基磺酸盐路易斯酸催化剂。该催化剂由 β -萘酚醛席夫碱锆二氯化物与全氟辛基磺酸银在室温下避光反应制得。催化活性实验表明,在 80 °C 和无溶剂条件下,该催化剂(5 mol%)能够高效催化醛、 β -酮酯和醋酸铵的 Hantzsch 反应制备 1,4-二氢吡啶化合物;也可以高效催化芳香醛、环状 β -二酮、 β -酮酯和醋酸铵的反应制备 4-芳基多氢喹啉化合物。催化剂在重复使用五次之后,产率没有明显降低,为 1,4-二氢吡啶和 4-芳基多氢喹啉化合物的制备提供了一条简单有效的途径。

关键词 β -萘酚醛席夫碱; 锆全氟辛基磺酸配合物; Hantzsch 反应; 1,4-二氢吡啶; 4-芳基多氢喹啉

Efficient Synthesis of 1,4-Dihydropyridines and Polyhydroquinolines Catalyzed by Novel Schiff Base Zirconium Lewis Acid

Wang, Jing^a Jin, Zhaozhui^b Ma, Rong^b Hao, Yinjian^b
Wang, Yijun^b Li, Ningbo^{*,b} Xu, Xinhua^c^(a) Department of Preventive Medicine, School of Public Health, Shanxi Medical University, Taiyuan 030001)^(b) Basic Medical College, Shanxi Medical University, Taiyuan 030001)^(c) College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

Abstract A novel air-stable β -naphthol formaldehyde Schiff base zirconium perfluorooctanesulfonate Lewis acid catalyst was successfully synthesized by the reaction of β -naphthol formaldehyde Schiff base zirconium dichlorides with silver perfluorooctanesulfonate in the absence of light at room temperature. The results of catalytic assessment showed that this complex (5 mol%) could effectively catalyze the Hantzsch reaction of aldehydes, β -keto ester and ammonium acetate to obtain 1,4-dihydropyridine compounds at 80 °C under solvent-free conditions in good to excellent yields. Meanwhile, it could also effectively catalyze the reaction of aromatic aldehydes, cyclic β -diketone, β -keto ester and ammonium acetate to obtain 4-aryl polyhydroquinoline compounds. This catalyst could be reused 5 times, and the yields had no significant decrease. This procedure provides a simple and efficient way for the synthesis of 1,4-dihydropyridine and polyhydroquinoline compounds.

Keywords β -naphthol formaldehyde Schiff base; zirconium perfluorooctanesulfonate; Hantzsch reaction; 1,4-dihydropyridine; 4-aryl polyhydroquinoline

1,4-二氢吡啶(1,4-DHPs)是一类重要的含氮杂环化合物,因其具有广泛的生理活性和应用价值,成为研究领域的热点^[1,2]。其中最重要的是临床上作为钙离子通道阻滞剂治疗高血压及心脑血管疾病^[3]。此外,在抗血小板聚集、神经保护及抗缺血方面也发挥着重要作用^[4]。

多氢喹啉衍生物是具有 1,4-二氢吡啶母核的二环稠合化合物,其同样具有优良的抗肿瘤和抗菌活性^[5]。二氢吡啶和多氢喹啉类化合物可通过 Hantzsch 反应获得,即通过醛、 β -酮酯及醋酸铵反应可制备 1,4-二氢吡啶化合物。通过醛、环状 β -二酮、 β -酮酯及醋酸铵反应可制备 4-

* Corresponding author. E-mail: ningboli@sxmu.edu.cn

Received September 3, 2019; revised October 30, 2019; published online December 11, 2019.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21802093), the Shanxi Province Science Foundation for Youths (No. 201701D221035) and the Scientific and Technological Innovation Programs of Higher Education Institutions in Shanxi (No. 2019L0408).

国家自然科学基金(No. 21802093)、山西省青年科学基金(No. 201701D221035)和山西省高等学校科技创新(No. 2019L0408)资助项目。

芳基多氢喹啉化合物. 近年来, 简便高效的 Hantzsch 反应成为有机合成领域的热点. 目前, 已报道的催化剂主要包括: (1) 质子酸催化剂 [$\text{HClO}_4\text{-SiO}_2$ ^[6]、苯硼酸^[7]、对甲苯磺酰胺^[8]、氧化铝-硫酸固体酸(ASA)^[9]和二氧化硅-磺酸固体酸(SSA)^[10]等]; (2) 路易斯酸催化剂 [$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ^[11]、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ^[12]、 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[13]、 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ ^[14]和 $\text{Hf}(\text{NpF})_4$ ^[15]等]; (3) 离子液体催化剂 [1,1,3,3-*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinium trifluoroacetate (TMGT)^[16]和 [EMIM]OAc^[17]等]; (4) 其他催化剂 [四丁基溴化铵(TBAB)^[18]、 $\text{SiO}_2\text{-NaHSO}_4$ ^[19]、 Mg_3N_2 ^[20]和 PPh_3 ^[21]等]; (5) 多相催化剂 [Pd 纳米材料^[22]、IRMOF-3^[23]、ED/MIL-101(Cr)^[24]和 Ti-SBA-15@IL- BF_4 ^[25]等]. 然而, 上述方法仍存在问题, 如催化剂易潮解、反应条件苛刻、催化剂活性不高、使用挥发性溶剂、催化剂不能循环利用以及对环境造成污染等. 因此, 开发一种对空气稳定、高效且易于回收的催化剂对 1,4-二氢吡啶和多氢喹啉化合物的制备仍然具有重要意义.

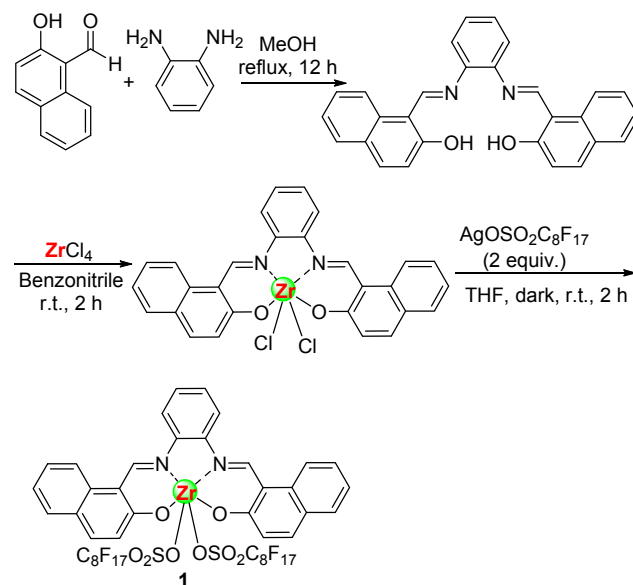
锆金属因具有较高的配位能力和催化活性备受科学家们的关注. 近年来, 有机锆化合物在有机合成及催化领域中有较多应用^[26], 尤其是应用于催化烯烃聚合^[27]. 然而, 含席夫碱配体的锆配合物作为路易斯酸催化剂报道很少^[28]. 可能因为配体的杂原子(N, O)与锆金属配位, 降低了锆中心原子的路易斯酸性. 前期工作中我们发现, 引入长链的全氟烷基(芳基)磺酸基团可以增加配合物对空气的稳定性和酸性, 并合成一系列对空气稳定的茂金属(Ti, Zr, Hf)配合物和有机铈配合物^[29-36]. 这些配合物具有较强的路易斯酸性, 能够高效催化 C—C 键和 C—Z (Z=N, P, S, Se)键的形成. 基于此, 本工作采用 β -萘酚醛邻苯二胺配体与金属锆配位, 再引入长链的全氟辛基磺酸基团, 合成了对空气稳定的 β -萘酚醛席夫碱锆全氟辛基磺酸配合物, 并将其应用于催化 Hantzsch 反应合成 1,4-二氢吡啶和多氢喹啉化合物.

1 结果与讨论

合成路线如 Scheme 1 所示, 2-羟基-1-萘甲醛与邻苯二胺在甲醇回流下反应制得 β -萘酚醛席夫碱配体; 再与四氯化锆在干燥的苯甲腈溶剂中反应, 得到 β -萘酚醛席夫碱锆二氯化物; 最后与全氟辛基磺酸银在干燥的四氢呋喃(THF)溶剂中, 室温下避光反应, 得到 β -萘酚醛席夫碱锆全氟辛基磺酸配合物 **1**.

化合物 **1** 结构通过 IR, ¹H NMR, ¹⁹F NMR, HRMS 和元素分析确证. 溶解性测试结果表明, 配合物 **1** 在甲醇、丙酮、THF 和乙腈中溶解性较好, 但不溶于二氯甲烷、正己烷和甲苯. 热重分析结果表明配合物 **1** 能在 330 °C 以下稳定存在. 同时利用哈密特(Hammett)指示剂法对

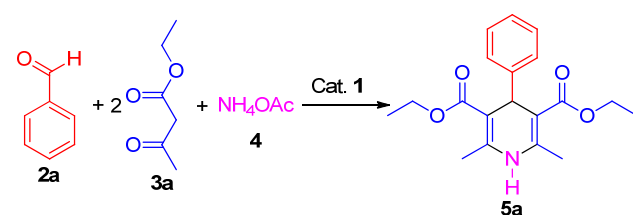
其酸度进行检测, 酸强为 $0.8 < H_0 \leq 3.3$ (H_0 为 Hammett 酸强度函数), 表明该配合物具有较强的路易斯酸性.



图式 1 β -萘酚醛席夫碱锆全氟辛基磺酸配合物的合成
Scheme 1 Synthesis of β -naphthol formaldehyde schiff base zirconium perfluorooctanesulfonate complex

以苯甲醛、乙酰乙酸乙酯和醋酸铵为模型反应, 探究催化剂剂量、温度、溶剂和时间对 Hantzsch 反应的影响(表 1). 在 3 mol% 催化剂存在下, 溶剂为 THF, 80 °C 下反应 10 h, 产物产率为 52%. 当催化剂为 5 mol% 时, 产率最高(Entries 1~3). 接着探讨了溶剂对反应的影响,

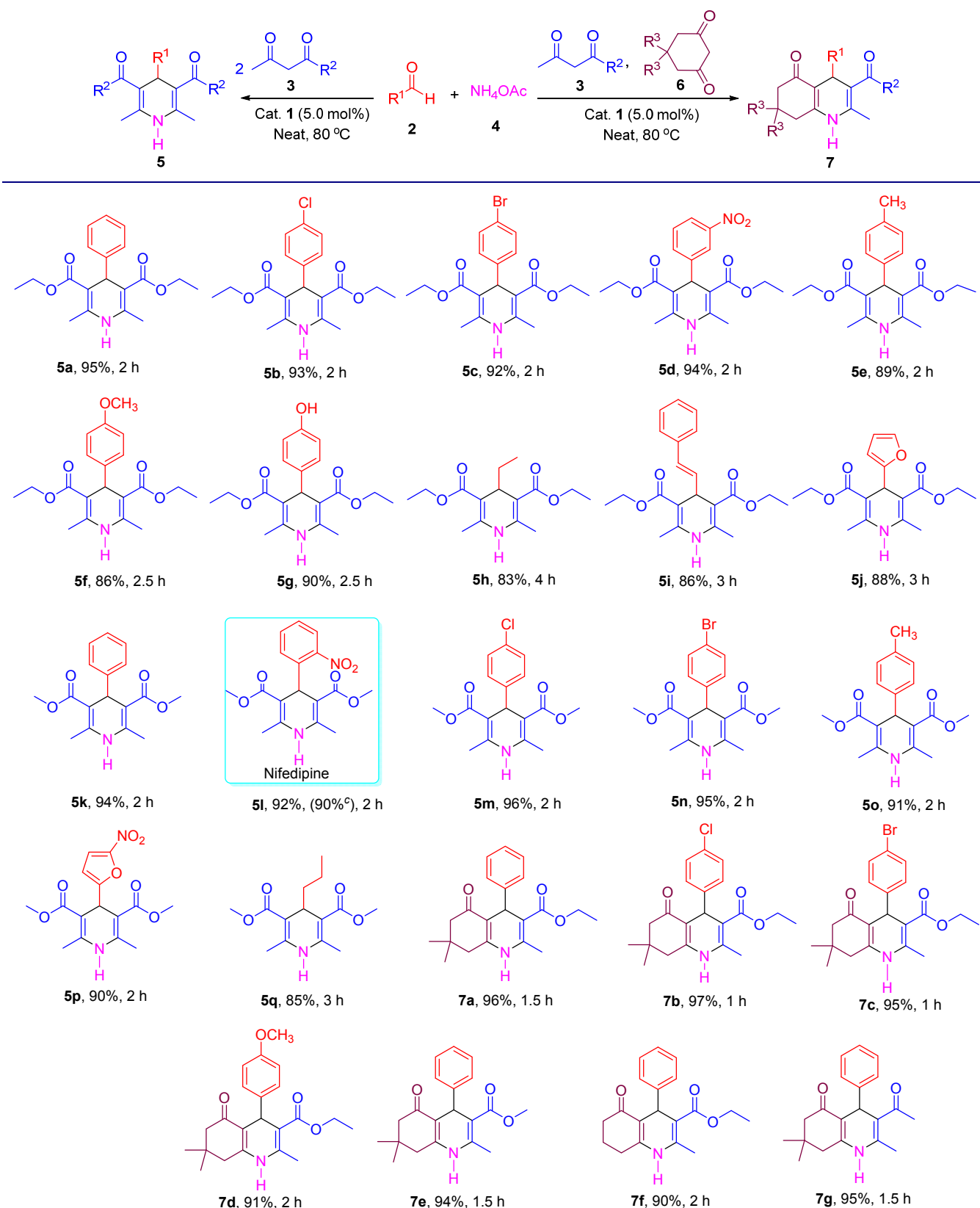
表 1 催化剂剂量、温度、时间和溶剂对 Hantzsch 反应的影响^a
Table 1 Influence of catalyst dosage, temperature, time and solvent to the reaction of Hantzsch reaction



Entry	Cat. 1/mol%	Temp./°C	Solvent	Time/h	Yield ^b /%
1	3	80	THF	10	52
2	5	80	THF	10	74
3	7	80	THF	10	74
4	5	80	EtOH	10	57
5	5	80	CH ₃ CN	10	60
6	5	80	CH ₂ Cl ₂	10	58
7	5	80	Hexane	10	47
8	5	80	Neat	2	95
9	5	70	Neat	2	82
10	5	90	Neat	2	95

^a Benzaldehyde (1 mmol), ethyl acetoacetate (2 mmol), NH_4OAc (1.2 mmol), solvent (1 mL). ^b Isolated yield.

表 2 配合物 **1** 催化合成 1,4-二氢吡啶化合物^{a,b}
 Table 2 Synthesis of 1,4-dihydropyridine compounds catalyzed by complex **1**



^a Aldehydes (1 mmol), β -keto ester (2 mmol), ammonium acetate (1.2 mmol), Cat. **1** (0.05 mmol), 80 $^\circ\text{C}$, Solvent-free, isolated yields. ^b Aromatic aldehydes (1 mmol), cyclic β -diketone (1 mmol), β -keto ester or acetylacetone (1 mmol), ammonium acetate (1.2 mmol); Cat. **1** (0.05 mmol), 80 $^\circ\text{C}$, Solvent-free, isolated yields.

^c The amount of substrate and catalyst was increased by ten times.

使用 EtOH、CH₃CN、CH₂Cl₂ 和正己烷作溶剂时, 产率一般(Entries 4~7). 然而, 在无溶剂条件下反应 2 h, 产率高达 95% (Entry 8). 还探讨了反应温度对反应的影响, 继续升高温度, 产物产率几乎不变. 但降低温度, 产率降低(Entries 9~10). 因此, 最佳条件为在 5 mol% 配合物 **1** 存在下, 无溶剂条件下, 80 °C 反应 2 h.

在最优条件下考察了各种醛、 β -酮酯和醋酸铵反应(表 2). 表 2 结果可知, 配合物 **1** 能够很好催化 Hantzsch 反应合成 1,4-二氢吡啶化合物. 考察了不同的醛与乙酰乙酸乙酯和醋酸铵的反应. 对于芳香醛而言, 苯环上取代基的不同会对产物产率有一定影响. 当苯环连有吸电子基团时(Cl, Br, NO₂), 芳香醛羰基活性增强, 有利于亲核试剂的进攻, 产率较高(**5b**~**5d**); 当苯环上连有给电子基团时(CH₃, CH₃O, OH), 醛羰基活性降低, 产率略低(**5e**~**5g**). 烷基的丙醛也显示了好的活性, 产物产率为 83% (**5h**). 含有双键的反式肉桂醛和含杂环的糠醛与乙酰乙酸乙酯和醋酸铵反应均获得较好的收率(**5i**, **5j**). 还考察了不同的醛与乙酰乙酸甲酯和醋酸铵的反应. 结果表明, 连有吸电子和供电子基团的芳香醛均取得高的收率(**5k**~**5o**). 并且, 通过邻硝基苯甲醛、乙酰乙酸甲酯和醋酸铵反应, 制备得到药物硝酸地平, 产率为 92% (**5l**). 该药物能够用于抵抗高血压, 防治心绞痛. 进一步将反应底物剂量放大 10 倍, 产率仍然高达 90%. 此外, 该催化剂能够有效地催化 5-硝基糠醛和丁醛的 Hantzsch 反应, 产率分别为 90% 和 85% (**5p**, **5q**).

为拓宽底物范围, 系统考察了芳香醛、环状 β -二酮、 β -酮酯和醋酸铵反应. 由表 2 结果可知, 配合物 **1** 能够高效催化芳香醛、环状 β -二酮、 β -酮酯和醋酸铵反应合成 4-芳基多氢喹啉化合物 **7a**~**7g**. 芳香醛苯环上的取代基对反应影响不大, 不论是拉电子基(Cl, Br)还是给电子基(OMe), 反应均获得较高收率(**7b**~**7d**). 环状 β -二酮, 如 5,5-二甲基-1,3-环己二酮和 1,3-环己二酮, 均能够很好地与 β -酮酯或乙酰丙酮和醋酸铵反应, 高产率地得到目标化合物 **7e**~**7g**.

考察了配合物 **1** 的重复利用情况. 在 5 mol% 配合物存在下, 以苯甲醛、乙酰乙酸乙酯和醋酸铵为反应模型, 无溶剂条件下 80 °C 反应 2 h. 反应完毕后, 加入二氯甲烷, 过滤收集催化剂, 60 °C 下真空干燥 2 h, 用于下一个催化循环, 结果见表 3. 结果表明, 配合物 **1** 催化循环 5 次以后, 产率降低很小, 说明其具有良好的重复利用性.

为研究配合物 **1** 催化 Hantzsch 反应的优越性, 系统考察了其它锆路易斯酸的催化效果, 结果见表 4. 由表 4 结果可知, 其它的锆路易斯酸催化剂, 如 ZrCl₄、Cp₂ZrCl₂ 和 ZrIVLCl₂, 在 5 mol% 无溶剂下反应 2 h, 产

表 3 配合物 **1** 重复利用情况^a
Table 3 Recycle use of complex **1**

Number of cycle	Yield ^b /%
1	95
2	94
3	93
4	91
5	89

^a Benzaldehyde (1 mmol), ethyl acetoacetate (2 mmol), NH₄OAc (1.2 mmol), Cat. **1** (0.05 mmol), without solvent, 80 °C; ^b Isolated yield.

物收率分别为 0%、35% 和 46%. 造成产率低的原因可能是催化剂容易潮解或酸性弱. 配合物 **1** 显示了高的催化剂活性, 产物 **5a** 和 **7a** 产率高达 95% 和 96%. 此外, 与文献报道的其它方法相比^[12-15,21~25], 该方法具有反应条件相对温和、无需使用溶剂、反应时间短、产率高和催化剂能够循环利用等优点.

表 4 催化剂比较^a
Table 4 Comparison of catalysts

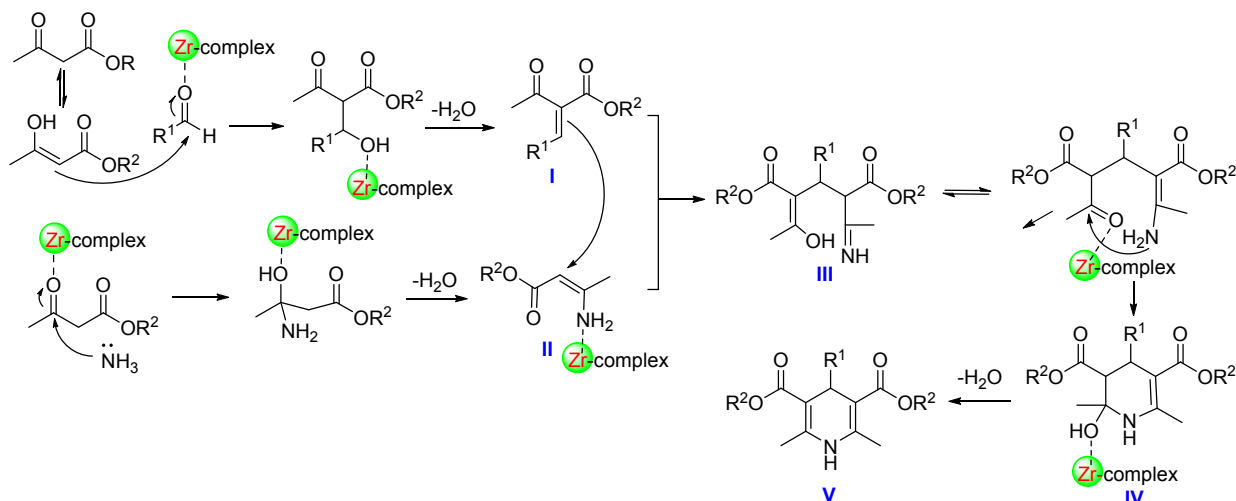
Entry	Catalyst (mol%)	Condition	Time/h	Yield ^d /%	Ref.
1	ZrCl ₄ (5) ^a	Neat, 80 °C	2	0 (62 ^c)	—
2	Cp ₂ ZrCl ₂ (5) ^a	Neat, 80 °C	2	35	—
3	ZrIVLCl ₂ (5) ^a	Neat, 80 °C	2	46	—
4	Complex 1 (5)	Neat, 80 °C	2 ^a (1.5 ^b)	95 ^a (96 ^b)	—
5	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O ^a	EtOH/80 °C	4	92	[12]
6	Al ₂ (SO ₄) ₃ ^a	EtOH/reflux	4	92	[13]
7	Yb(OTf) ₃ ^b	EtOH/r.t.	5	90	[14]
8	Hf(NpF) ₄ ^b	C ₁₀ F ₁₈ /60 °C	3	95	[15]
9	PPh ₃ ^a	EtOH/reflux	5	72	[21]
10	Pd nanoparticle ^a	THF/reflux	4	89	[22]
11	IRMOF-3 ^a	Neat/70 °C	5	90	[23]
12	ED/MIL-101(Cr) ^b	EtOH/80 °C	2	98	[24]
13	Ti-SBA-15@IL-BF ₄ ^a	EtOH/80 °C	2	93	[25]

^a Benzaldehyde (1 mmol), ethyl acetoacetate (2 mmol), NH₄OAc (1.2 mmol);

^b Benzaldehyde (1 mmol), 5,5-dimethyl-1,3-cyclohexanedione (1 mmol), ethyl acetoacetate (1 mmol), NH₄OAc (1.2 mmol); ^c 1 equiv. ZrCl₄ as catalyst;

^d Isolated yield.

结合文献报道^[24], 配合物 **1** 催化 Hantzsch 反应的可能机理如 Scheme 2 所示. 锆配合物活化了醛的羰基, 使羰基碳原子带有部分正电性. 在催化剂作用下, 一分子的 β -酮酯得到互变异构体烯醇式, 接着进攻醛羰基的正电性碳原子, 后经脱水生成含双键的二酮中间体 **I**. 同时, 亲核试剂氨进攻另一分子被锆配合物活化的 β -酮酯, 脱水生成亚胺中间体 **II**. 在催化剂作用下, 亚胺的双键碳带有部分正电性, 可被含双键的二酮中间体 **I** 进攻得到中间体 **III**. 进一步, 在锆催化剂作用下, 中间体的氨基进攻羰基的碳原子, 关环得到中间体 **IV**. 最后, 脱水得到目标产物.



图式 2 配合物 1 催化 Hantzsch 反应可能的反应机理

Scheme 2 Possible mechanism of Hantzsch reaction catalyzed by complex 1

2 结论

合成了一种对空气稳定的 β -萘酚醛席夫碱锆全氟辛基磺酸盐路易斯酸催化剂, 该催化剂可以高效催化醛、 β -酮酯和醋酸铵的 Hantzsch 反应制备对称的 1,4-二氢吡啶化合物; 也可以高效催化芳香醛、环状 β -二酮、 β -酮酯和醋酸铵反应制备 4-芳基多氢喹啉化合物。该方法具有反应条件相对温和、无需使用溶剂、催化剂能够重复利用和产率高等显著优点, 为 1,4-二氢吡啶和 4-芳基多氢喹啉化合物的合成提供了一条简单高效的途径。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

^1H NMR 与 ^{13}C NMR (以 CDCl_3 作溶剂, TMS 为内标)用 BRUKER AC-P400 型核磁共振仪测定; 质谱由 VG Auto Spec-300 型质谱仪测定; 红外由 NICOLET 5700 型红外光谱仪测定; 热重由 HCT-1 型差热热重联用仪测定。2-羟基-1-萘甲醛、邻苯二胺、四氯化锆、苯甲腈、醛、 β -酮酯、环状 β -二酮和醋酸铵等原料均从安耐吉公司和 Aldrich 公司购买。四氢呋喃和正己烷使用标准方法进行无水处理。硅胶为青岛海洋化工厂产品。

3.2 实验方法

3.2.1 β -萘酚醛邻苯二胺配体 L 的制备

将 2-羟基-1-萘甲醛(10 mmol, 1.72 g)和邻苯二胺(0.54 g, 5 mmol)加入到 100 mL 的圆底烧瓶中, 后加入 25 mL 甲醇作溶剂, 反应回流 12 h。反应完成后, 冷却至室温, 有大量橙黄色固体析出。抽滤, 并用冰乙醇洗涤 3~4 次, 室温下真空干燥得橙黄色固体, 收率 95%。m.p. 195~197 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 15.06

(s, 2H), 9.45 (s, 2H), 8.12 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.80 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.71 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.55~7.30 (m, 8H), 7.16 (d, $J=8.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 169.0, 158.2, 139.8, 136.6, 133.2, 129.4, 128.1, 127.5, 127.4, 123.6, 122.0, 119.2, 119.0; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ 415.1447, found 415.1452.

3.2.2 β -萘酚醛席夫碱锆二氯化物的制备

将配体 L (0.832 g, 2 mmol)加入到 100 mL 圆底烧瓶中, 加入 20 mL 无水苯甲腈溶解。加入 ZrCl_4 (0.536 g, 2.3 mmol), 氮气保护下, 室温反应 2 h。反应完成后, 有大量橘红色固体析出。抽滤, 冰乙醇洗涤; 然后, 用乙酸乙酯/乙醇重结晶($V:V=2:1$)。最后, 真空干燥, 得到橘红色固体, 收率 86%。m.p. >300 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.79 (s, 2H), 8.64 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 8.19 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7.94 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.84~7.82 (m, 1H), 7.67 (t, $J=9$ Hz, 2H), 7.60~7.56 (m, 3H), 7.47 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.21 (d, $J=9.2$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 165.0, 158.0, 145.7, 138.5, 133.8, 132.7, 130.0, 129.6, 129.0, 128.8, 127.8, 124.5, 122.7, 121.7, 120.0, 119.3, 116.8, 114.6, 111.8; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Zr}$ ($\text{ZrIVL}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) $[\text{M}+\text{H}]^+$ 647.0293, found 647.0757.

3.2.3 β -萘酚醛席夫碱配合物 1 的制备

取上述干燥的锆二氯化物 0.1763 g (0.30 mmol)溶解在 25 mL 干燥的 THF 中。将 0.3708 g (0.6 mmol)全氟辛基磺酸银溶解在 15 mL 干燥的 THF 中。室温避光下将两溶液混合搅拌反应 2 h, 过滤, 向滤液中加入 20 mL 干燥的正己烷, 并在 -20 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中冷却结晶 24 h。抽滤, 得到橘红色固体, 产率 73%。m.p. 238~240 $^{\circ}\text{C}$; ^1H

NMR (400 MHz, acetone- d_6) δ : 9.83 (s, 2H), 8.68 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8.19 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 7.98 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.88 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.70 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.63~7.61 (m, 3H), 7.50 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.21 (d, $J=9.2$ Hz, 2H); ^{19}F NMR (376 MHz, acetone- d_6) δ : -126.67~-126.75 (m, 2F, CF_2), -123.25 (s, 2F, CF_2), -122.14~-122.39 [d, 6F, (CF_2) $_3$], -121.09 (s, 2F, CF_2), -115.26 (s, 2F, CF_2), -81.61~-81.67 (m, 3F, CF_3); IR (KBr) ν : 3415, 1619, 1603, 1539, 1454, 1396, 1250, 1151, 1078, 982, 829, 747, 645, 562 cm^{-1} ; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{18}\text{F}_{34}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{ZrNa}$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$ 1524.8906, found 1525.0099; ESI-HRMS calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{16}\text{F}_{34}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{ZrNa}$ [$\text{M} + \text{Na} - \text{H}_2$] $^-$ 1522.8755, found 1522.6094. Anal. calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{18}\text{F}_{34}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Zr}$ C 35.14, H 1.21; found C 35.18, H 1.17.

3.2.4 1,4-二氢吡啶及其衍生物的合成

向 50 mL 圆底烧瓶中加入芳香醛(1 mmol)、乙酰乙酸乙酯(2 mmol)、醋酸铵(1.2 mmol)和催化剂(0.05 mmol), 80 $^\circ\text{C}$ 反应 2 h 后, 经薄层色谱(TLC)检测反应完全后停止加热. 冷至室温, 加入适量二氯甲烷, 过滤, 回收催化剂. 在 60 $^\circ\text{C}$ 下真空干燥 2 h, 用于下一个催化循环. 滤液旋干得到粗产品, 经柱层析得到纯的产物.

2,6-二甲基-4-苯基-3,5-二乙氧羰基-1,4-二氢吡啶(**5a**): 淡黄色固体. m.p. 157~158 $^\circ\text{C}$ (lit.^[7] 156~158 $^\circ\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.21 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.13 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.05 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 5.95 (s, 1H), 4.92 (s, 1H), 4.06~3.97 (m, 4H), 2.23 (s, 6H), 1.15 (t, $J=7.2$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.9, 147.9, 144.2, 128.1, 127.9, 126.2, 104.1, 59.8, 39.7, 19.5, 14.3; MS (EI) m/z : 329.2 (M^+).

2,6-二甲基-4-(对氯苯基)-3,5-二乙氧羰基-1,4-二氢吡啶(**5b**): 淡黄色固体. m.p. 145~146 $^\circ\text{C}$ (lit.^[7] 144~146 $^\circ\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.20 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.16 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 5.56 (s, 1H), 4.95 (s, 1H), 4.12~4.06 (m, 4H), 2.32 (s, 6H), 1.21 (t, $J=7.0$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.5, 146.4, 144.1, 131.7, 129.4, 127.9, 103.7, 59.8, 39.2, 19.5, 14.2; MS (EI) m/z : 363.2 (M^+).

2,6-二甲基-4-(对溴苯基)-3,5-二乙氧羰基-1,4-二氢吡啶(**5c**): 淡黄色固体. m.p. 161~163 $^\circ\text{C}$ (lit.^[7] 160~162 $^\circ\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.25 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.09 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 5.81 (s, 1H), 4.88 (s, 1H), 4.06~3.98 (m, 4H), 2.25 (s, 6H), 1.15 (t, $J=7.0$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.6, 147.0, 144.3, 131.0, 129.9, 120.0, 103.8, 60.0, 39.4, 19.7, 14.4; MS (EI)

m/z : 407.1 (M^+).

2,6-二甲基-4-(间硝基苯基)-3,5-二乙氧羰基-1,4-二氢吡啶(**5d**): 淡黄色固体. m.p. 163~165 $^\circ\text{C}$ (lit.^[7] 164~166 $^\circ\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.12 (s, 1H), 7.99 (d, $J=8$ Hz, 1H), 7.63 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.36 (t, $J=8$ Hz, 1H), 5.76 (s, 1H), 5.08 (s, 1H), 4.12~4.05 (m, 4H), 2.36 (s, 6H), 1.21 (t, $J=7.2$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.2, 150.0, 148.3, 144.7, 134.6, 128.7, 123.2, 121.4, 103.5, 60.1, 40.1, 19.8, 14.3; MS (EI) m/z : 374.2 (M^+).

2,6-二甲基-4-(对甲基苯基)-3,5-二乙氧羰基-1,4-二氢吡啶(**5e**): 淡黄色固体. m.p. 134~136 $^\circ\text{C}$ (lit.^[7] 135~137 $^\circ\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.17 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.01 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.07 (s, 1H), 4.96 (s, 1H), 4.13~3.05 (m, 4H), 2.28 (d, $J=9.2$ Hz, 9H), 1.23 (t, $J=7$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.85, 144.97, 144.13, 135.53, 128.59, 127.83, 104.05, 59.75, 39.11, 21.07, 19.46, 14.29; MS (EI) m/z : 343.2 (M^+).

2,6-二甲基-4-(对甲氧基苯基)-3,5-二乙氧羰基-1,4-二氢吡啶(**5f**): 淡黄色固体. m.p. 157~158 $^\circ\text{C}$ (lit.^[7] 157~159 $^\circ\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.12 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.67 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 5.81 (s, 1H), 4.86 (s, 1H), 4.06~3.98 (m, 4H), 3.68 (s, 3H), 2.23 (s, 6H), 1.16 (t, $J=7.2$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.9, 157.9, 143.9, 140.5, 129.0, 113.3, 104.3, 59.8, 55.2, 38.8, 19.6, 14.4; MS (EI) m/z : 359.2 (M^+).

2,6-二甲基-4-(对羟基苯基)-3,5-二乙氧羰基-1,4-二氢吡啶(**5g**): 淡黄色固体. m.p. 229~231 $^\circ\text{C}$ (lit.^[7] 230~232 $^\circ\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.08 (s, 1H), 8.71 (s, 1H), 6.93 (d, $J=8$ Hz, 2H), 6.57 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 4.74 (s, 1H), 4.02~3.93 (m, 4H), 2.23 (s, 6H), 1.13 (t, $J=7$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 167.6, 155.8, 145.2, 139.4, 128.7, 114.9, 102.7, 59.3, 38.3, 18.6, 14.6; MS (EI) m/z : 345.2 (M^+).

2,6-二甲基-4-乙基-3,5-二乙氧羰基-1,4-二氢吡啶(**5h**): 淡黄色固体. m.p. 109~110 $^\circ\text{C}$ (lit.^[37] 110~112 $^\circ\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.72 (s, 1H), 4.40~4.35 (m, 1H), 4.20~4.10 (m, 4H), 2.26 (s, 6H), 1.39~1.33 (m, 2H), 1.27 (t, $J=7.2$ Hz, 6H), 0.73 (t, $J=7.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 168.3, 145.0, 102.7, 59.6, 34.2, 29.4, 19.5, 14.5, 9.3; MS (EI) m/z : 281.2 (M^+).

(*E*)-2,6-二甲基-4-(苯乙烯基)-3,5-二乙氧羰基-1,4-二氢吡啶(**5i**): 淡黄色固体. m.p. 147~149 $^\circ\text{C}$ (lit.^[20] 148~150 $^\circ\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.30 (d,

$J=7.2$ Hz, 2H), 7.24 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.14 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 6.22 (d, $J=15.6$ Hz, 1H), 6.16~6.10 (m, 1H), 5.95 (s, 1H), 4.61 (d, $J=6.4$ Hz, 1H), 4.25~4.10 (m, 4H), 2.31 (s, 6H), 1.28 (t, $J=7.6$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.7, 145.1, 137.8, 131.9, 128.4, 128.1, 126.9, 126.3, 101.4, 59.9, 36.6, 19.5, 14.5; MS (EI) m/z : 355.2 (M^+).

2,6-二甲基-4-糠基-3,5-二乙氧羰基-1,4-二氢吡啶 (**5j**): 淡黄色固体. m.p. 161~163 °C (lit.^[7] 160~162 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.18 (s, 1H), 6.19 (s, 1H), 5.92 (s, 1H), 5.18 (s, 1H), 4.19~4.11 (m, 4H), 2.29 (s, 6H), 1.25 (t, $J=7.0$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.7, 158.8, 145.5, 140.9, 110.1, 104.5, 100.6, 59.9, 33.5, 19.4, 14.4; MS (EI) m/z : 319.1 (M^+).

2,6-二甲基-4-苯基-3,5-二甲氧羰基-1,4-二氢吡啶 (**5k**): 淡黄色固体. m.p. 191~193 °C (lit.^[11] 190~192 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.32~7.30 (m, 2H), 7.26 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.18 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 5.86 (s, 1H), 5.05 (s, 1H), 3.69 (s, 6H), 2.37 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 168.1, 147.4, 144.2, 128.0, 127.6, 126.2, 103.9, 51.0, 39.3, 19.5; MS (EI) m/z : 301.1 (M^+).

2,6-二甲基-4-(邻硝基苯基)-3,5-二甲氧羰基-1,4-二氢吡啶 (**5l**): 淡黄色固体. m.p. 172~174 °C (lit.^[18] 173~175 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.67 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.51 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.46 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.25 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 6.41 (s, 1H), 5.72 (s, 1H), 3.58 (s, 6H), 2.31 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.8, 147.8, 145.4, 142.3, 132.9, 131.1, 127.1, 123.9, 103.4, 51.1, 34.5, 19.3; MS (EI) m/z : 346.1 (M^+).

2,6-二甲基-4-(4-氯苯基)-3,5-二甲氧羰基-1,4-二氢吡啶 (**5m**): 淡黄色固体. m.p. 196~198 °C (lit.^[11] 196~197 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.25~7.20 (m, 5H), 5.91 (s, 1H), 5.01 (s, 1H), 3.68 (s, 6H), 2.36 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.9, 146.0, 144.4, 131.8, 129.1, 128.1, 103.6, 51.0, 39.0, 19.5; MS (EI) m/z : 335.1 (M^+).

2,6-二甲基-4-(4-溴苯基)-3,5-二甲氧羰基-1,4-二氢吡啶 (**5n**): 淡黄色固体, m.p. 199~200 °C (lit.^[38] 200~201 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.21 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.17 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 5.75 (s, 1H), 5.00 (s, 1H), 3.68 (s, 6H), 2.37 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.8, 146.5, 144.3, 131.1, 129.5, 120.0, 103.6, 51.0, 39.0, 19.6; MS (EI) m/z : 379.0 (M^+).

2,6-二甲基-4-(4-甲基苯基)-3,5-二甲氧羰基-1,4-二

氢吡啶 (**5o**): 淡黄色固体. m.p. 175~177 °C (lit.^[38] 176~177 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.19 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.06 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 5.84 (s, 1H), 5.01 (s, 1H), 3.69 (s, 6H), 2.36 (s, 6H), 2.32 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.1, 144.5, 144.1, 135.6, 128.8, 127.5, 104.0, 50.9, 38.8, 21.0, 19.5; MS (EI) m/z : 315.1 (M^+).

2,6-二甲基-4-(5-硝基糠基)-3,5-二乙氧羰基-1,4-二氢吡啶 (**5p**): 黄色固体. m.p. 182~184 °C (lit.^[39] 180~182 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.22 (s, 1H), 6.29 (s, 1H), 6.28 (s, 1H), 5.30 (s, 1H), 3.75 (s, 6H), 2.39 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.2, 162.4, 151.1, 146.8, 113.2, 108.7, 98.7, 51.3, 34.4, 19.4; MS (EI) m/z : 336.1 (M^+).

2,6-二甲基-4-丙基-3,5-二乙氧羰基-1,4-二氢吡啶 (**5q**): 淡黄色固体. m.p. 139~140 °C (lit.^[33] 138~140 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.91 (s, 1H), 3.94~3.92 (m, 1H), 3.73 (s, 6H), 2.30 (s, 6H), 1.31~1.27 (m, 2H), 1.24~1.18 (m, 2H), 0.84 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 168.6, 145.1, 102.9, 50.9, 39.2, 32.8, 19.3, 17.8, 14.2; MS (EI) m/z : 267.1 (M^+).

2,7,7-三甲基-4-苯基-3-乙氧羰基-5-氧代-1,4,5,6,7,8-六氢喹啉 (**7a**): 白色固体. m.p. 203~205 °C (lit.^[25] 202~204 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.33 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.23 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.13 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 6.43 (s, 1H), 5.09 (s, 1H), 4.09 (q, $J=7.6$ Hz, 2H), 2.38 (s, 3H), 2.36~2.16 (m, 4H), 1.23 (t, $J=7.0$ Hz, 3H), 1.10 (s, 3H), 0.97 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 195.6, 167.5, 148.4, 147.0, 143.5, 128.0, 127.8, 126.0, 112.1, 106.1, 59.8, 50.7, 41.0, 36.6, 32.7, 29.4, 27.1, 19.3, 14.2; MS (EI) m/z : 339.1 (M^+).

2,7,7-三甲基-4-(4-氯苯基)-3-乙氧羰基-5-氧代-1,4,5,6,7,8-六氢喹啉 (**7b**): 白色固体. m.p. 243~245 °C (lit.^[15] 244~246 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.27 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.19 (s, 1H), 5.06 (s, 1H), 4.09 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 2.41 (s, 3H), 2.38~2.16 (m, 4H), 1.22 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.10 (s, 3H), 0.96 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 195.4, 167.2, 148.2, 145.5, 143.5, 131.6, 129.4, 128.0, 111.9, 105.8, 59.9, 50.6, 41.1, 36.2, 32.7, 29.4, 27.1, 19.4, 14.2; MS (EI) m/z : 373.1 (M^+).

2,7,7-三甲基-4-(4-溴苯基)-3-乙氧羰基-5-氧代-1,4,5,6,7,8-六氢喹啉 (**7c**): 白色固体. m.p. 253~255 °C (lit.^[15] 253~255 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.34 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.21 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.21 (s, 1H),

5.05 (s, 1H), 4.09 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.37~2.16 (m, 4H), 1.23 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.11 (s, 3H), 0.96 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 195.4, 167.2, 148.2, 148.1, 143.6, 130.9, 129.8, 119.8, 111.8, 105.7, 59.9, 50.7, 41.1, 36.3, 32.7, 29.4, 27.1, 19.4, 14.2; MS (EI) m/z : 417.1 (M^+).

2,7,7-三甲基-4-(4-甲氧基苯基)-3-乙氧羰基-5-氧代-1,4,5,6,7,8-六氢喹啉(**7d**): 白色固体. m.p. 256~258 °C (lit.^[15] 255~257 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.24 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 6.77 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.11 (s, 1H), 5.03 (s, 1H), 4.09 (q, $J=7.8$ Hz, 2H), 3.77 (s, 3H), 2.40 (s, 3H), 2.37~2.17 (m, 4H), 1.24 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.11 (s, 3H), 0.98 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 195.4, 167.4, 157.8, 147.8, 143.0, 139.5, 128.9, 113.2, 112.4, 106.4, 59.8, 55.1, 50.7, 41.1, 35.7, 32.7, 29.4, 27.2, 19.4, 14.2; MS (EI) m/z : 369.2 (M^+).

2,7,7-三甲基-4-苯基-3-甲氧羰基-5-氧代-1,4,5,6,7,8-六氢喹啉(**7e**): 白色固体. m.p. 259~261 °C (lit.^[15] 258~260 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.34 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.25 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.15 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 5.99 (s, 1H), 5.14 (s, 1H), 4.10 (q, $J=7.8$ Hz, 2H), 2.51~2.32 (m, 7H), 2.06~1.93 (m, 2H), 1.23 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 195.5, 167.4, 149.5, 147.1, 143.2, 128.0, 127.9, 126.0, 113.5, 106.2, 59.8, 37.0, 36.4, 27.5, 21.0, 19.4, 14.2; MS (EI) m/z : 325.1 (M^+).

2-甲基-4-苯基-3-乙氧羰基-5-氧代-1,4,5,6,7,8-六氢喹啉(**7f**): 白色固体. m.p. 239~241 °C (lit.^[15] 238~240 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.33 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.25 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.15 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 5.97 (s, 1H), 5.12 (s, 1H), 3.66 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 2.41~2.23 (m, 4H), 1.12 (s, 3H), 0.97 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 195.4, 167.8, 147.8, 146.7, 143.6, 128.0, 127.8, 126.0, 51.0, 50.7, 41.2, 36.3, 32.7, 29.4, 27.1, 19.5; MS (EI) m/z : 311.1 (M^+).

2,7,7-三甲基-4-苯基-3-乙酰基-5-氧代-4,5,6,7,8-四氢喹啉-5(1H)-酮(**7g**): 黄色固体. m.p. 198~200 °C (lit.^[40] 199~201 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.34 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.26 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.16 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 5.13 (s, 1H), 2.42 (s, 3H), 2.36~2.09 (m, 7H), 1.09 (s, 3H), 0.89 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 199.6, 195.7, 148.1, 145.8, 143.5, 128.3, 127.8, 126.4, 113.1, 112.6, 50.8, 40.9, 37.1, 32.6, 29.6, 29.3, 27.0, 20.1; MS (EI) m/z : 309.1 (M^+).

辅助材料(Supporting Information) 催化剂 ^1H NMR, ^{19}F NMR, IR, HRMS 和热重分析谱图以及所有化合物 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 原始谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Chen, G. H.; Wang, L.; Yao, X. M.; Zhang, M. L.; Wu, F. H. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, *30*, 997 (in Chinese). (陈国华, 王丽, 姚秀梅, 张明亮, 吴斐华, 有机化学, **2010**, *30*, 997.)
- [2] Rovnyak, G. C.; Kimball, S. D.; Beyer, B.; Cucinotta, G.; Di-marco, J. D.; Gougoutas, J.; Hedberg, A.; Malley, M.; Macarthy, J. P.; Zhang, R.; Mereland, S. *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 119.
- [3] Visentin, S.; Rolando, B.; Distlio, A.; Fruttero, R.; Novara, M.; Carbone, E.; Roussel, C.; Vanthuyne, N.; Gasco, A. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 2688.
- [4] Bretzel, R. G.; Bollen, C. C.; Maeser, E.; Federlin, K. F. *Drugs Future* **1992**, *17*, 465.
- [5] Plowright, A. T.; Schaus, S. E.; Myers, A. G. *Chem. Biol.* **2002**, *9*, 607.
- [6] Maheswara, M.; Siddaiah, V.; Rao, Y. K.; Tzeng, Y. M.; Sridhar, C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *260*, 179.
- [7] Debache, A.; Boulcina, R.; Belfaitah, A.; Rhouati, S.; Carboni, B. *Synlett* **2008**, 509.
- [8] Kumar, A.; Maurya, R. A. *Synlett* **2008**, 883.
- [9] Arslan, M.; Faydali, C.; Zengin, M.; Kucukislamoglu, M.; Demirhan, H. *Turk. J. Chem.* **2009**, *33*, 769.
- [10] Datta, B.; Pasha, M. A. *Chin. J. Catal.* **2011**, *32*, 1180.
- [11] Sharma, M.; Agarwal N.; Rawat, D. S. *J. Heterocycl. Chem.* **2008**, *45*, 737.
- [12] Khazaei, A.; Zolfigol, M. A.; Moosavi-Zare, A. R.; Afsar, J.; Zare, A.; Khakyzadeh, V.; Beyzavi, M. H. *Chin. J. Catal.* **2013**, *34*, 1936.
- [13] Sharma, S. D.; Hazarika, P.; Konwar, D. A. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 709.
- [14] Wang, L. M.; Sheng, J.; Zhang, L.; Han, J. W.; Fan, Z. Y.; Tian, H.; Qian, C. T. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1539.
- [15] Hong, M.; Cai, C.; Yi, W. B. *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131*, 111.
- [16] Shaabani, A.; Rezayan, A. H.; Rahmati, A.; Sharifi, M. *Monatsh. Chem.* **2006**, *137*, 77.
- [17] Reddy, B. P.; Rajesh, K.; Vijayakumar, V. J. *J. Chin. Chem. Soc. (Peking)* **2011**, *58*, 384.
- [18] Salehi, H.; Guo, Q. X. *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 4349.
- [19] Chari, M. A.; Syamasundar, K. *Catal. Commun.* **2005**, *6*, 624.
- [20] Bridgwood, K. L.; Veitch, G. E.; Ley, S. V. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3627.
- [21] Debache, A.; Ghalem, W.; Boulcina, R.; Belfaitah, A.; Rhouati, S.; Carboni, B. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5248.
- [22] Saha, M.; Pal, A. K. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4872.
- [23] Rostamnia, S.; Morsalib, A. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 10514.
- [24] Rostamnia, S.; Alamgholiloo, H.; Jafari, M. *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, *32*, 4370.
- [25] Tan, J.; Liu, X.; Yao, N.; Hu, Y. L.; Li, X. H. *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 2475.
- [26] Yi, W. G.; Jia, Z. Y.; Li, N. B.; Qiu, R. H.; Chen, J. Y.; Xu, X. H. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 2390 (in Chinese). (易卫国, 贾振永, 李宁波, 邱仁华, 陈锦杨, 许新华, 有机化学, **2012**, *32*, 2390.)
- [27] Górski, L.; Matusevich, A.; Parzuchowski, P.; Łuciuk, I.; Malinowska, E. *Anal. Chim. Acta* **2010**, *665*, 39.
- [28] Jafarpour, M.; Rezaeifard, A.; Gorzin, G. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 1732.
- [29] Li, N. B.; Wang, L. X.; Zhang, L. T.; Zhao, W. J.; Qiao, J.; Xu, X. H.; Liang, Z. W. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 3532.
- [30] Li, N. B.; Wang, L. X.; Wang, H. J.; Qiao, J.; Zhao, W. J.; Xu, X. H.; Liang, Z. W. *Tetrahedron* **2018**, *74*, 1038.

- [31] Wang, L. X.; Li, N. B.; Wang, H. J.; Liu, W.; Diao, H. P.; Xu, X. H. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 1802 (in Chinese). (王灵晓, 李宁波, 王浩江, 刘文, 刁海鹏, 许新华, 有机化学, **2019**, *39*, 1802.)
- [32] Li, N. B.; Yao, J.; Wang, L. X.; Wei, J. C.; Liu, W.; Liu, W. Q.; Xu, X. H.; Liang, Z. W. *Inorg. Chem. Commun.* **2018**, *98*, 99.
- [33] Li, N. B.; Qiu, R. H.; Zhang, X. H.; Chen, Y.; Yin, S. F.; Xu, X. H. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 4275.
- [34] Li, N. B.; Wang, J. Y.; Zhang, X. H.; Qiu, R. H.; Wang, X.; Chen, J. Y.; Yin, S. F.; Xu, X. H. *Dalton. Trans.* **2014**, *43*, 11696.
- [35] Li, N. B.; Wang, X.; Qiu, R. H.; Xu, X. H.; Chen, J. Y.; Zhang, X. H.; Chen, S. H.; Yin, S. F. *Catal. Commun.* **2014**, *43*, 184.
- [36] Li, N. B.; Zhang, X. H.; Xu, X. H.; Chen, Y.; Chen, J. Y.; Qiu, R. H.; Wang, X.; Yin, S. F. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2430.
- [37] Lei, M.; Lei, M.; Hu, L. H. *Synth. Commun.* **2011**, *41*, 1969.
- [38] Wei, Z. Z.; Li, J. F.; Wang, Z. Y.; Li, P. H.; Wang, Y. Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 1835 (in Chinese). (魏振中, 李江飞, 王泽云, 李品华, 王永秋, 有机化学, **2017**, *37*, 1835.)
- [39] Zhang, Y. H.; Zhang, Z. Q.; Wu, Q. *Acta Pharm. Sin.* **1991**, *26*, 375 (in Chinese). (张延红, 张志琪, 吴祺, 药学报, **1991**, *26*, 375.)
- [40] Li, B. L.; Zhong, A. G. Ying, A. G. *J. Heterocycl. Chem.* **2015**, *52*, 445.

(Zhao, C.)