

双缩二氨基硫脲席夫碱锰配合物催化 Henry 反应的研究

张 鹏^a 何 军^b 万宁宁^a 张维东^a 惠永海^a 解正峰^{*,a}^(a) 石油天然气精细化工教育部&新疆维吾尔自治区重点实验室 新疆大学化学化工学院 乌鲁木齐 830046^(b) 中国石油独山子石化公司炼油厂 独山子 833600

摘要 在室温下用双缩二氨基硫脲席夫碱锰(II)配合物催化了醛和硝基甲烷的 Henry 反应, 方便有效地合成了一系列的 β -硝基醇. 具有反应条件温和、操作简单、产率高、催化剂量少、且对环境友好等优点.

关键词 Henry 反应; 醛; 硝基甲烷; 席夫碱

Bis-thiocarbohydrazones Schiff Base Mn(II) Complex as a Catalyst for Henry Reaction

Zhang, Peng^a He, Jun^b Wan, Ningning^a Zhang, Weidong^aHui, Yonghai^a Xie, Zhengfeng^{*,a}^(a) Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals, Ministry of Education & Xinjiang Uyghur Autonomous Region, College of Chemistry and Chemical Engineering, Urumqi 830046^(b) Oil Refinery of Petrochina Dushanzi Petrochemical Company, Dushanzi 833600

Abstract Bis-thiocarbohydrazones Schiff base Mn(II) complex catalyzes the Henry reaction between aldehydes and nitromethane to afford β -nitroalcohol derivatives at room temperature. The remarkable advantages of this reaction were mild reaction conditions, simple workup procedure, high yield of products, less catalyst and environmental friendly.

Keywords Henry reaction; aldehydes; nitromethane; Schiff base

Henry 反应是通过碳碳键的形成制备 β -硝基醇的经典有机反应^[1]. 由于 β -硝基醇是双官能团化合物, 可用于合成硝基烯^[2]、 β -氨基醇^[3]和硝基羰基化合物^[4]等一系列重要的有机中间体. 因此, Henry 反应在有机合成和天然药物化学中受到广大研究者的关注^[1,5], 发展催化 Henry 反应的催化剂一直有所报道, 如 Cu(II)双噁唑类配合物^[6]、双核锌类配合物^[7]、稀土 BINOL 类配合物^[8]、有机小分子^[9,10]等催化剂催化苯甲醛和硝基甲烷的 Henry 反应.

席夫碱及其配合物具有抗癌、抗病毒、抑制细菌生长等生物活性, 在医学领域中有着广泛应用^[11]. 同时, 在催化领域可应用于聚合、不对称环丙烷化、烯烃催化氧化和电催化等反应^[12,13]. 本课题组已了合成一系列的席夫碱类化合物^[14,15], 并对其催化有机反应的性能进行了研究, 如 Mn(II)-单边席夫碱配合物催化 Henry 反

应^[16], Zn(II)-硫脲配合物^[17]、Co(II)-双席夫碱配合物^[18]和 Yb(OTf)₃ 和席夫碱配体^[19]等催化 Friedel-Crafts 反应. 本文又报道了使用一种双缩二氨基硫脲席夫碱锰配合物催化苯甲醛和硝基甲烷的 Henry 反应. 从配体、金属盐、溶剂及添加剂等方面对反应条件进行了优化, 并在最优条件下进行了底物普适性的研究.

1 结果与讨论

1.1 催化剂的表征

取等物质的量的配体 **L** (0.5 mmol, 0.31 g)和 Mn(OAc)₂·4H₂O (0.5 mmol, 0.12 g)溶于 10 mL 无水乙醇中磁力搅拌 3 h, 过滤, 蒸馏水洗涤, 真空干燥得到配合物. 配体 **L** 和配合物的红外光谱用 BRUKER EQUINX55 红外光谱仪测定(KBr 压片), 如图 1 所示, **L** 在 3310 和 3170 cm⁻¹ 处有 $\nu_{\text{N-H}}$ 的特征吸收峰, 而配合物

* E-mail: xiezhf72@yahoo.com.cn

Received January 22, 2013; revised March 23, 2013; published online April 7, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21262034, 20962015, 20562011).

国家自然科学基金(Nos. 21262034, 20962015, 20862015, 20562011)资助项目.

没有 N—H 的特征吸收峰, **L** 和 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 配合后 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 吸收峰从 1575 cm^{-1} 移至 1581 cm^{-1} 处, $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ 吸收峰从 1201 cm^{-1} 移至 1187 cm^{-1} 处, 且在 $480\sim 497\text{ cm}^{-1}$ 出现 $\nu_{\text{Mn}-\text{N}}$ 振动峰. 以上结果表明配体 **L** 与 Mn^{2+} 配合. 催化剂的粉末 X 射线衍射分析在 Bruker D8 X 射线粉末衍射仪上测定, 采用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线($\lambda=1.54184\text{ \AA}$), 管电压 40 kV, 管电流 50 mA, 扫描范围是 $5^\circ\sim 80^\circ$ (2θ). 结果在图 2 列出, 加入 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 后在 $2\theta=10^\circ$ 处晶面衍射峰与 **L** 一致, 表明 **L** 结构完整, 在 $2\theta=18^\circ\sim 26^\circ$ 处 X 衍射峰明显发生变化, 初步表明 **L** 与 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 配合.

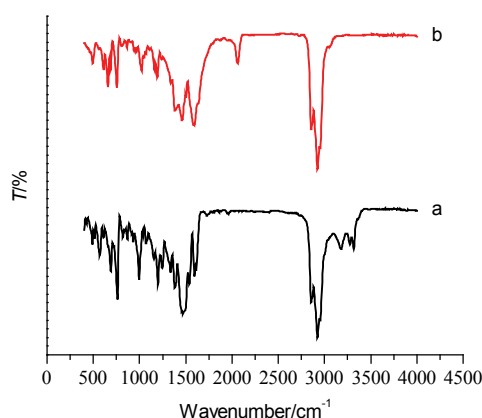


图 1 配体 **L** 和 **L** 与 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 配合后的红外谱图
Figure 1 IR patterns of ligand **L** and its complex
(a) **L**, (b) **L** 与 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 的配合物

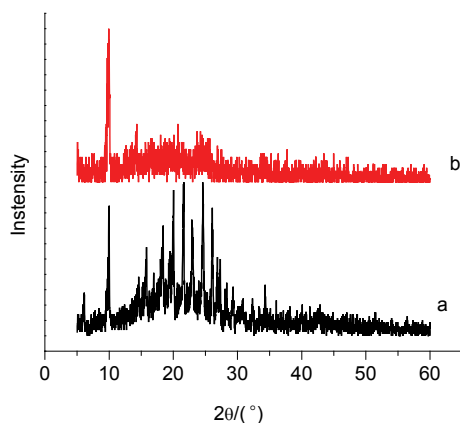


图 2 配体 **L** 和 **L** 与 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 配合后的 X 射线衍射谱图
Figure 2 XRD patterns of ligand **L** and its complex
(a) **L**, (b) **L** 与 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 的配合物

1.2 催化剂筛选

取苯甲醛(1 mmol)、硝基甲烷(2 mmol)、催化剂(5 mol%)溶于 10 mL 乙醇中, 室温下反应 24 h, 在此反应条件下先考察席夫碱配体单独作为催化剂催化 Henry 反应. 从表 1 中可以看出, 用配体 **L** (Eq. 1)催化苯甲醛和硝基甲烷的 Henry 反应, 得到 37% 的产率. 随后考察几

种金属盐与 **L** 配合(配体和金属盐比例都为 1:1)来催化 Henry 反应. 由实验结果可知, 配体 **L** 分别与 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Mn}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 配合后, 在催化 Henry 反应的过程中均表现出了较好的催化活性, 其中 $\text{L}/\text{Mn}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 催化反应可得 92% 的产率(表 1, Entry 5), 然而单独使用几种金属盐催化反应, 只有 $\text{Mn}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 得到 68% 的收率(表 1, Entry 11), 因此, 选择 $\text{L}/\text{Mn}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 配合物为催化剂.

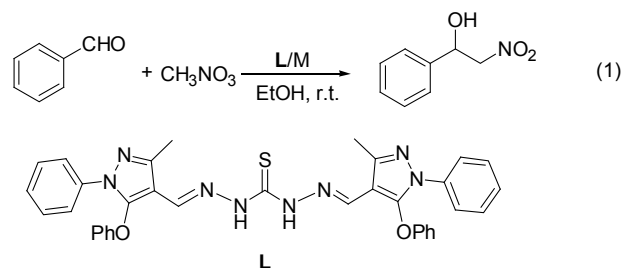


表 1 不同催化剂对苯甲醛和硝基甲烷的 Henry 反应的影响
Table 1 Different catalysts effect on the Henry reaction of benzaldehyde with nitromethane

Entry	L/M	Yield/%
1	L	37
2	L / $\text{Cu}(\text{OAc})_2\cdot \text{H}_2\text{O}$	Trace
3	L / $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	75
4	L / $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—
5	L / $\text{Mn}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	92
6	L / $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Trace
7	L / $\text{Zn}(\text{OAc})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—
8	L / $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	65
9	L / $\text{Co}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Trace
11	$\text{Mn}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	68
12	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—
13	$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—

1.3 溶剂和添加剂的筛选

在催化此反应中, 溶剂效应也起到了很重要的作用. 以 5 mol% $\text{L}/\text{Mn}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 配合物作为催化剂, 对反应的溶剂进行了筛选. 实验结果见表 2, 用二氯甲烷为溶剂时, 只有微量的产物(表 2, Entry 1), 而用乙腈、四氢呋喃和甲苯为溶剂时, 能得到适中的产物(表 2, Entries 2~4), 在乙醇溶液中能够达到 92% 的产率(表 2, Entry 5). 在溶剂的筛选中发现同样在乙醇溶液中加入 0.1 mL 三乙胺时, 产物的产率可达到 99% (表 2, Entry 6). 综上所述, 确定反应的优化条件为室温下, 乙醇为溶剂, 三乙胺为添加剂, 以 5 mol% 的 $\text{L}/\text{Mn}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂, 催化苯甲醛与硝基甲烷的 Henry 反应.

1.4 底物对反应的影响

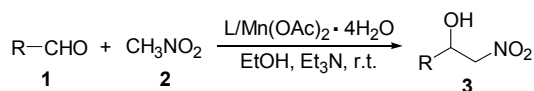
在筛选出的最优条件下进行了底物扩展(Scheme 1), 结果见表 3. 当苯环上的取代基为供电子基团时, 产

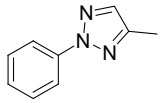
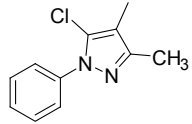
表2 溶剂和添加剂对反应的影响

Table 2 Effect of various solvent and additive the reaction

Entry	Solvent	Additive	Yield/%
1	CH ₂ Cl ₂	—	Trace
2	CH ₃ CN	—	53
3	THF	—	67
4	CH ₃ C ₆ H ₅	—	64
5	CH ₃ CH ₂ OH	—	92
6	CH ₃ CH ₂ OH	Et ₃ N	99

率有所下降; 苯环上的取代基为吸电子基团时, 所得产物的收率明显高于供电子基团的底物; 当底物为脂肪醛或杂环醛时, 可以得到中等偏上的产率.

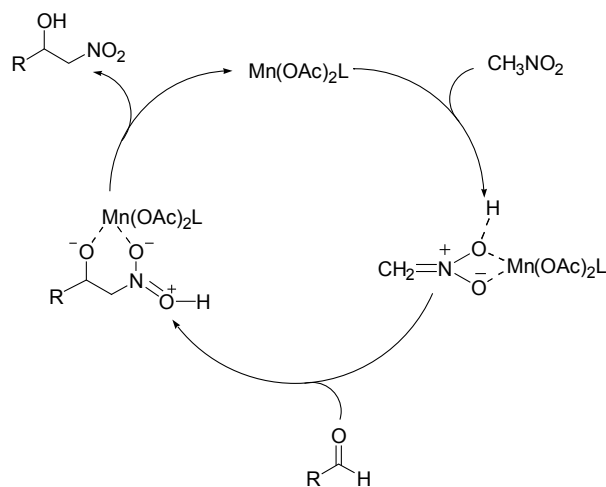
表3 L/Mn(OAc)₂·4H₂O 催化的不同醛与硝基甲烷 Henry 反应的结果Table 3 Henry reaction of various aldehydes with nitromethane catalyzed by L/Mn(OAc)₂·4H₂O

Entry	R	Product 3	Yield/%	Ref. yield/%
1	C ₆ H ₅	3a	99	94 ^[10]
2	4-ClC ₆ H ₄	3b	96	90 ^[10]
3	4-BrC ₆ H ₄	3c	97	81 ^[5]
4	2,4-(ClC ₆ H ₃) ₂	3d	97	97 ^[16]
5	4-O ₂ NC ₆ H ₄	3e	99	98 ^[10]
6	3-O ₂ NC ₆ H ₄	3f	99	98 ^[10]
7	2-HOC ₆ H ₄	3g	90	98 ^[16]
8	4-CH ₃ C ₆ H ₄	3h	93	56 ^[16]
9	4-H ₃ COC ₆ H ₄	3i	91	65 ^[10]
10	2-CH ₃ OC ₆ H ₄	3j	92	87 ^[16]
11	CH ₃ CH ₂ CH ₂	3k	81	57 ^[16]
12		3l	93	87 ^[10]
13		3m	91	88 ^[16]
14		3n	87	72 ^[16]
15		3o	97	99 ^[10]

1.5 反应可能的机理

L/Mn(OAc)₂·4H₂O 催化醛和硝基甲烷的 Henry 反应的可能机理见 Scheme 1. 根据文献[20]报道的机理和实验结果, 推测反应可能的机理是由硝基甲烷通过与 Mn(OAc)₂-L 螯合物形成四元环状中间体, 此中间体与

醛进一步加成, 再通过 H⁺ 离子转移脱去催化剂得到了 β-硝基醇化合物.



Scheme 1

2 结论

发展了一种操作方便、反应条件温和、环境友好、价格低廉的催化硝基甲烷和苯甲醛的 Henry 反应的方法, 此反应拓宽了对 Henry 反应方法学的研究. 并推测了 L/Mn(OAc)₂·4H₂O 催化 Henry 反应可能的机理.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

X-4 数字显示显微熔点测定仪; IR 用 BRUKER EQUINX55 型红外光谱仪(KBr 压片)测定; 核磁共振谱使用 Varian Inova-400 型核磁共振仪测定(CDCl₃ 作溶剂, TMS 作内标); ZF-2 型三用紫外仪; XRD 用 BRUKER D8 X 射线粉末衍射仪测定. 薄层板(TLC): 硅胶 GF254(青岛海洋化工厂生产), 0.6%的羧甲基纤维素钠(CMC)铺板, 不经活化直接使用, 在薄层色谱仪的紫外灯下观察. 柱层析用层析硅胶(300~400 目). 1-苯基-3-甲基-5-苯氧基-4-吡唑甲醛参见文献[21], 苯甲醛经过精制处理, 其它试剂及溶剂均为市售分析纯, 用前未经处理.

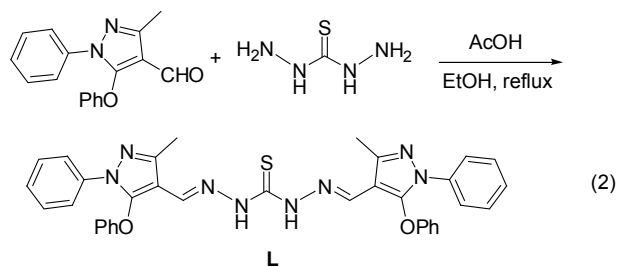
3.2 实验方法

3.2.1 配体的合成

配体的合成方法参见文献[17]合成路线见 Eq. 2.

3.2.2 目标化合物 3 的合成

双缩二氨基硫脲席夫碱锰配合物催化 Henry 反应, 合成步骤: 以化合物 **3a** 为例, 将配体 **L** (0.05 mmol, 0.031 g)和 Mn(OAc)₂·4H₂O (0.05 mmol, 0.012 g)溶于 10 mL 无水乙醇中, 室温下搅拌 3 h 后, 分别加入苯甲醛(1 mmol, 0.106 g)和硝基甲烷(2 mmol, 0.122 g), 并滴加三



Scheme 3

乙胺(0.1 mL), 搅拌 24 h, TLC 跟踪. 反应完全后, 加入 10 mL 水淬灭, 用乙酸乙酯萃取(10 mL×3), 有机相用无水硫酸钠干燥, 抽滤, 浓缩后得粗产物, 粗产物用硅胶柱色谱纯化[洗脱剂为 *V*(石油醚): *V*(乙酸乙酯)=5:1], 分离纯化得化合物 **3a**, 化合物 **3b**~**3o** 合成方法同上.

3.3 化合物数据

L: 黄色固体, m.p. 248~249 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.41 (s, 3H), 2.47 (s, 3H), 6.83~6.88 (m, 3H), 6.99 (s, 1H), 7.01 (s, 1H), 7.09~7.63 (m, 17H), 9.22 (s, 1H), 9.55 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 14.84, 104.0, 115.3, 122.1, 124.0, 127.5, 129.5, 130.5, 134.9, 137.2, 146.8, 148.1, 156.5, 176.2; IR (KBr) ν : 3258, 3124, 2958, 1620, 1541, 1498, 1386, 1104, 764 cm^{-1} .

3a: 黄色液体, 产率 99%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.01 (s, 1H), 4.48 (dd, $J=13.2$, 3.2 Hz, 1H), 4.58 (dd, $J=13.2$, 9.6 Hz, 1H), 5.42 (dd, $J=9.6$, 3.2 Hz, 1H), 7.34~7.40 (m, 5H); IR (KBr) ν : 3537, 2922, 1693, 1552, 1495, 1455, 1419, 1379, 1289, 1208, 1067, 896 cm^{-1} .

3b: 黄色液体, 产率 96%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.94 (s, 1H), 4.49 (dd, $J=13.2$, 3.2 Hz, 1H), 4.57 (dd, $J=13.2$, 9.6 Hz, 1H), 5.46 (dd, $J=9.6$, 3.2 Hz, 1H), 7.26~7.39 (m, 4H); IR (KBr) ν : 3427, 2920, 1687, 1557, 1498, 1437, 1409, 1279, 1239, 1207, 1065, 890 cm^{-1} .

3c: 黄色液体, 产率 97%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.70 (s, 1H), 4.49 (dd, $J=13.2$, 3.2 Hz, 1H), 4.56 (dd, $J=13.2$, 9.2 Hz, 1H), 5.42 (dd, $J=9.2$, 3.2 Hz, 1H), 7.21~7.36 (m, 4H); IR (KBr) ν : 3461, 2921, 1692, 1564, 1549, 1475, 1378, 1193, 1071, 787 cm^{-1} .

3d: 黄色液体, 产率 97%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.09 (s, 1H), 4.43 (dd, $J=13.6$, 9.6 Hz, 1H), 4.65 (dd, $J=13.6$, 2.4 Hz, 1H), 5.42 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 7.33~7.63 (m, 3H); IR (KBr) ν : 3522, 2925, 1565, 1552, 1471, 1382, 1088, 1049, 960, 785 cm^{-1} .

3e: 黄色固体, 产率 99%. m.p. 54~56 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.24 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 4.57 (dd, $J=13.6$, 3.2 Hz, 1H), 4.63 (dd, $J=13.6$, 8.0 Hz, 1H), 5.62 (dd, $J=8.0$, 3.2 Hz, 1H), 7.61~8.34 (m, 4H); IR (KBr) ν : 3451, 2920, 2839, 1543, 1519, 1436, 1410, 1384, 1216, 1086 cm^{-1} .

3f: 黄色固体, 产率 99%. m.p. 71~73 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.13 (s, 1H), 4.59 (dd, $J=13.6$, 3.2 Hz, 1H), 4.64 (dd, $J=13.6$, 8.4 Hz, 1H), 5.62 (dd, $J=8.4$, 3.2 Hz, 1H), 7.61~8.34 (m, 4H); IR (KBr) ν : 3488, 1550, 1524, 1352, 1316, 1095, 1072, 685 cm^{-1} .

3g: 黄色液体, 产率 90%. ^1H NMR (CDCl_3) δ : 4.10 (d, $J=6.0$ Hz, 1H), 4.87 (dd, $J=13.6$, 8.0 Hz, 1H), 4.56 (dd, $J=13.6$, 3.2 Hz, 1H), 5.75 (d, $J=2.8$ Hz, 1H), 7.26~8.05 (m, 4H), 9.09 (s, 1H); IR (KBr) ν : 3381, 3030, 2962, 1673, 1602, 1553, 1517, 1447, 1378, 1336, 1219, 1074, 836 cm^{-1} .

3h: 黄色液体, 产率 93%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.37 (s, 1H), 4.56 (dd, $J=13.4$, 3.6 Hz, 1H), 4.75 (dd, $J=13.4$, 9.2 Hz, 1H), 5.56 (dd, $J=9.4$, 3.6 Hz, 1H), 7.22~8.14 (m, 4H); IR (KBr) ν : 3501, 3264, 1603, 1556, 1461, 1239, 1094, 1061, 763 cm^{-1} .

3i: 黄色液体, 产率 91%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.19 (s, 1H), 3.88 (s, 3H), 4.48 (dd, $J=13.2$, 3.2 Hz, 1H), 4.58 (dd, $J=13.2$, 9.6 Hz, 1H), 5.62 (dd, $J=9.6$, 3.2 Hz, 1H), 6.90~7.44 (m, 4H); IR (KBr) ν : 3437, 2921, 1683, 1551, 1493, 1435, 1419, 1279, 1249, 1207, 1065, 893 cm^{-1} .

3j: 黄色液体, 产率 92%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.18 (s, 1H), 3.88 (s, 3H), 4.56 (dd, $J=13.2$, 3.2 Hz, 1H), 4.64 (dd, $J=13.2$, 9.6 Hz, 1H), 5.62 (dd, $J=9.6$, 3.2 Hz, 1H), 7.25~7.44 (m, 4H); IR (KBr) ν : 3337, 2917, 1653, 1549, 1493, 1435, 1409, 1279, 1249, 1107, 1065, 793 cm^{-1} .

3k: 黄色液体, 产率 81%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.01~1.43 (m, 3H), 1.25~1.65 (m, 4H), 2.57 (s, 1H), 4.32 (dd, $J=13.2$, 3.6 Hz, 1H), 4.35 (dd, $J=13.2$, 7.6 Hz, 1H), 4.43 (dd, $J=7.9$, 3.6 Hz, 1H); IR (KBr) ν : 3418, 3962, 2876, 1555, 1466, 1383, 1288, 1202, 1134, 1090, 975 cm^{-1} .

3l: 黄色液体, 产率 93%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.88 (s, 1H), 4.68 (dd, $J=13.6$, 3.6 Hz, 1H), 4.80 (dd, $J=13.6$, 6.4 Hz, 1H), 5.48 (dd, $J=6.4$, 3.6 Hz, 1H), 6.38~7.43 (m, 3H); IR (KBr) ν : 3432, 1564, 1553, 1380, 1148, 1014, 748 cm^{-1} .

3m: 黄色固体, 产率 91%. m.p. 113~114 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.13 (d, $J=5.6$ Hz, 1H), 4.84 (dd, $J=14.4, 8.8$ Hz, 1H), 4.92 (dd, $J=14.4, 3.2$ Hz, 1H), 5.62 (dd, $J=8.8, 3.2$ Hz, 1H), 7.38~7.51 (m, 3H), 7.88 (s, 1H), 8.02~8.04 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 147.04, 139.44, 129.36 $\times 2$, 127.99, 118.87 $\times 2$, 79.08, 64.31; IR (KBr) ν : 3338, 2003, 1558, 1498, 1378, 1298, 1250, 1100, 859, 767 cm^{-1} .

3n: 黄色液体, 产率 87%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.42 (s, 1H), 2.89 (s, 1H), 4.54 (dd, $J=10.0, 3.2$ Hz, 1H), 4.92 (dd, $J=10.0, 9.6$ Hz, 1H), 5.51 (dd, $J=9.6, 3.2$ Hz, 1H), 7.27~7.51 (m, 5H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 53.4, 63.3, 114.1, 124.9, 125.0, 125.7, 128.5, 129.1, 137.5, 148.4; IR (KBr) ν : 3437, 2891, 1653, 1537, 1468, 1435, 1409, 1379, 1249, 1173, 993, 798 cm^{-1} .

3o: 黄色液体, 产率 97%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.20 (s, 1H), 4.65 (dd, $J=13.2, 3.2$ Hz, 1H), 4.78 (dd, $J=13.2, 9.6$ Hz, 1H), 5.49 (dd, $J=9.6, 3.6$ Hz, 1H), 7.27~8.59 (m, 4H); IR (KBr) ν : 3437, 2901, 1653, 1537, 1463, 1435, 1409, 1379, 1249, 1203, 1065, 798 cm^{-1} .

References

- [1] Luzzio, F. A. *Tetrahedron* **2001**, 57, 915.
- [2] Anbazhagan, M.; Kumaran, G.; Sasidharan, M. *J. Chem. Res., Synop.* **1997**, 336.
- [3] Watanabe, M.; Murata, K.; Ikariya, T. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1712.
- [4] Ballini, R.; Boschia, G. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5466.
- [5] Alvarez-Casao, Y.; Marques-Lopez, E.; Herrera, R. P. *Symmetry* **2011**, 3, 220.
- [6] Du, D. M.; Lu, S. F.; Fang, T.; Xu, J. X. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 3712.
- [7] Trost, B. M.; Yeh, V. S. C. *Angew. Chem.* **2002**, 114, 889.
- [8] Sasai, H.; Suzuki, T.; Arai, S.; Arai, T.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4418.
- [9] Sohtome, Y.; Hashimoto, Y.; Nagasawa, K. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1643.
- [10] Wang, X.; Fang, F.; Tian, S. K. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 6442.
- [11] Pandeya, S. N.; Sriram, D.; Nath, G.; Clercq, E. D. *Farmaco* **1999**, 54, 624.
- [12] Drozdak, R.; Allaert, B.; Ledoux, N.; Dragutan, I.; Dragutan, V.; Verpoort, F. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 3055.
- [13] Yamada, S. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190~192, 537.
- [14] Xie, Z. F.; Zhang, J. Z.; Liu, F. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, 31, 548 (in Chinese).
(解正峰, 张建中, 刘方明, 有机化学, **2011**, 31, 548.)
- [15] Meng, H.; Xie, Z. F.; Hu, J.; Liu, F. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, 28, 1423 (in Chinese).
(孟华, 解正峰, 胡君, 刘方明, 有机化学, **2008**, 28, 1423.)
- [16] Zhou, G. P.; Hui, Y. H.; Wan, N. N.; Liu, Q. J.; Xie, Z. F.; Wang, J. D. *Chin. Chem. Lett.* **2012**, 23, 690.
- [17] Wan, N. N.; Hui, Y. H.; Xie, Z. F.; Wang, J. D. *Chin. J. Chem.* **2012**, 30, 311.
- [18] Hui, Y. H.; Chen, C. M.; Xie, Z. F. *Chin. Chem. Lett.* **2012**, 23, 525.
- [19] Chen, Y. C.; Chen, Y. Y.; Xie, Z. F.; Wang, W. P. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, 31, 1672 (in Chinese).
(陈永诚, 陈圆圆, 解正峰, 王文平, 有机化学, **2011**, 31, 1672.)
- [20] Boruwa, J.; Gogoi, N.; Saikia, P. P.; Barua, N. C. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, 17, 3315.
- [21] Li, Z. G.; Wang, Q. M.; Huang, J. M. *Preparation of Organic Intermediates*, 2nd ed., Chemical Industry Press, Beijing, **1996**, pp. 152~153 (in Chinese).
(李在国, 汪清民, 黄君珉, 有机中间体制备, 第2版, 化学工业出版社, 北京, **1996**, pp. 152~153.)

(Li, L.; Lu, Z.)