

5-芳基四氮唑衍生物的高效合成方法与酯基的伴生降解

孙宏滨^{*,a} 孙源华^a 陈文龙^b 秦鹏^a 齐轩^{*,a}^(a) 东北大学理学院 沈阳 110819^(b) 攀钢集团研究院有限公司 钒钛资源综合利用国家重点实验室 攀枝花 617000

摘要 以氯化铟为催化剂, 通过芳基腈和叠氮化钠的[3+2]环加成反应合成了一系列 5-芳基四氮唑, 含各种官能团的底物都可以获得高产率. 此合成方法还对酯的分解有催化效果, 可以在合成四氮唑的同时对酯进行脱保护获得羧酸和醇.

关键词 氯化铟; 催化; 四氮唑; 合成; [3+2]环加成; 酯分解

An Efficient Approach to the Synthesis of 5-Aryl-1H-tetrazole Derivatives Accompanying with the Cleavage of Ester Group

Sun, Hongbin^{*,a} Sun, Yuanhua^a Chen, Wenlong^b Qin, Peng^a Qi, Xuan^{*,a}^(a) Department of Chemistry, Northeastern University, Shenyang 110819^(b) Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000

Abstract 5-Phenyl-1H-tetrazoles were synthesized by catalytic [3+2] cycloaddition with aryl nitriles and sodium azide. Indium trichloride was used as an efficient catalyst. The tetrazoles binding with varieties of functional groups were synthesized in good to quantitative yields. This tetrazole synthetic protocol also showed remarkable de-carboxylation activity. Esters were cleaved to carboxylic acids or alcohols in one pot.

Keywords indium trichloride; catalysis; tetrazole; synthesis; [3+2] cycloaddition; cleavage of ester

四氮唑被认为是一类重要的杂环化合物, 它们被广泛应用于药物化学、材料科学及其他相关领域中. 由于四氮唑基团具有和羧酸相似的酸性和亲脂性, 在药物分子设计中经常用来替换羧基片段^[1,2]. 此外, 四氮唑还被用于安全炸药^[3]、信息记录系统的显影剂、配位化学中的配体^[4,5]以及其他杂环化合物的合成前驱体, 甚至其自身还可以用作催化剂使用^[6].

四氮唑的合成最经典方式是腈类化合物和叠氮化物的环加成反应^[7], 这类反应都需要助剂的存在, 早期的报道中使用了质子酸作为促进剂, 例如氯化铵^[8]、有机胺盐酸盐或乙酸, 但是在质子酸存在下叠氮化钠原位生成剧毒易爆的 HN_3 是不可避免的, 因而使用强 Lewis 酸如 BF_3 代替质子酸^[9]来实现四氮唑的合成, 或者以其他叠氮化物代替叠氮化钠, 例如使用铜^[10,11]、铁^[12,13] 催化剂, 用高活性的叠氮化三甲基硅烷合成四氮唑. 使用

锡基叠氮化物^[14]和硼基叠氮化物^[15]合成四氮唑也有报道. 但相对而言, 叠氮化钠更为稳定、易操作, 因而得到更多的关注. 为避免 HN_3 的逸出, Gutmann 及 Palde 等^[16,17]分别报道了应用全封闭系统进行的反应, 将催化剂乙酸加入溶剂中使用连续流微反应器代替普通玻璃瓶, 由叠氮化钠合成了四氮唑. 自从 Sharpless 报道了以化学计量比的 ZnBr_2 促进的用腈与叠氮化钠合成四氮唑以来^[18], 有大量的研究工作报道并拓展了此类合成方法^[19], 而且为了解决催化剂的回收问题, 各种多相催化剂也用于此类反应中, 包括氧化锌或者硫化锌^[20-25]、钨酸锌^[26], 氯化铁或氧化铁^[27-29]以及其他固体酸^[30-32]等. 所有这些工作指出, 一种简单、易处理的四氮唑合成方法仍然是值得探索的工作.

在以前的工作中我们曾经报道了一些 InCl_3 在催化合成反应中的应用, InX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OTf}$) 类化合物在

* E-mail: sunhb@mail.neu.edu.cn

Received March 25, 2014; revised April 25, 2014; published online May 7, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21003018).

国家自然科学基金(No. 21003018)资助项目.

多种反应中表现出催化活性, 广泛应用于催化有机合成中^[33~40]. 在过去的十几年中, 已经有大量的研究工作在开发铜催化的杂环合成以及“一锅法”合成的反应^[41~49], 而且有报道表明, 氯化铜在碳氧键的生成及分解反应中能够起到催化作用^[50~52]. 因此, 我们希望开发氯化铜催化剂的新用途, 将其用于催化 5-芳基四氮唑的合成, 并同时进行酯的分解反应.

我们研究发现, 氯化铜可以催化以芳基腈和叠氮化钠为原料的[3+2]环加成, 这是一种合成四氮唑的实用方法, 操作简便、产率高^[53]. 而且这一四氮唑合成反应体系对酯的分解反应还具有促进作用, 可以将酯分解为相应的羧酸和醇, 这对一锅法的四氮唑合成和酯的脱保护提供了方便.

1 结果与讨论

我们以 InCl_3 作为催化剂, 进行了催化苯甲腈和叠氮化钠合成 5-苯基-四氮唑的反应. 探索反应在 130 °C 下进行, 用 DMF 作为反应溶剂^[21,27], 添加 5 mol% 的催化剂, 产物 **2a** 经 ^1H NMR、质谱和红外鉴定. 我们检测了温度、浓度等反应条件对产率的影响, 结果列在表 1 中. 结果表明, 在反应中氯化铜起到了极好的催化作用, 作为对比, 在未添加氯化铜的反应中, 没有产物 **2a** 形成, 而是原料苯甲腈得到回收. 从实验结果可以看出, 反应在低温下进行的很慢, 80 °C 下仅有微量的四氮唑生成, 原料苯甲腈剩余. 而当反应温度上升到 110 °C 以上时, 反应就已经具有明显的转化率了; 反应温度升高到 150 °C 时, 获得最高的产率 84%. 在通常情况下, 催化反应过程在较低的温度下进行时会具有较好的选择性, 因此我们选择 140 °C 作为优选条件, 以便能使更多的官能团在反应中不会被破坏. 而另外一系列实验的结果表明, 添加更多的催化剂对反应也是有利的. 在 130 °C 下添加 10 mol% 的 InCl_3 能够得到 90% 的产率, 而 130 °C, 15 mol% 的氯化铜可以得到高达 99% 的产率. 根据这些实验结果, 我们确定了反应的最佳条件为: 10 mol% 的催化剂添加量, 140 °C 的反应温度, 1.6 equiv. 的叠氮化钠以及用 DMF 作为反应溶剂. 在此条件下, 苯甲腈 **1a** 反应生成 5-苯基-四氮唑 **2a** 的产率为 99%.

在优化的条件下, 我们研究了许多腈基底物合成四氮唑的反应, 以探知这种由芳基腈和叠氮化钠进行的[3+2]环加成反应的官能团容忍性. 这一系列的结果列在表 2 中.

大多数腈基化合物都可以高产率的生成目标产物四氮唑. 羟基、醚、硝基以及卤原子等基团对反应都没有明显影响. 在多数情况下, 含有吸电子基团的底物具有较好的反应结果, 如对二氰基苯 **1e**, 以及 **1j**, **1k**, **1n**

表 1 催化合成 5-芳基-1H-四氮唑的条件优化^a

Table 1 Conditions optimizing for the catalytic synthesis of 5-phenyl-1H-tetrazole

Entry	Amount ^b /(mol%)	Temp./°C	Yield ^c /%
1	—	130	0
2	5	80	Trace
3	5	110	54
4	5	120	61
5	5	140	72
6	5	150	84
7	10	130	90
8	10	140	99 ^c
9	15	130	99

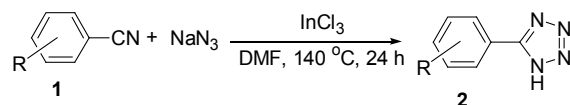
^a 少于 1.6 equiv. NaN_3 反应结果较差, 而更多的 NaN_3 也没有明显改善.

^b 基于腈的计量. ^c 分离产率.

等. 而一些富电子底物如 **1c**, **1d**, **1g** 等则反应性较差, 特别是在腈基的邻位带有位阻基团时, 反应产率下降的非常明显, 邻甲基苯甲腈反应生成 5-(2-甲基苯基)-1H-四氮唑的产率只有 32%. 但电子效应对产率的影响规则并不是特别严格, 有时也会有例外: 比如对甲基苯甲腈 **1b** 转化为四氮唑产物 **2b** 的产率也能达到 90%, 甚至比对氯苯甲腈的产率还高, 虽然对氯苯甲腈的缺电性还要强于对甲基苯甲腈. 因而苯环上电子云密度对反应的影响还不是特别明确. 不过间位含氟的底物一般能获得高产率.

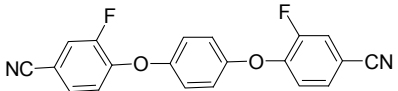
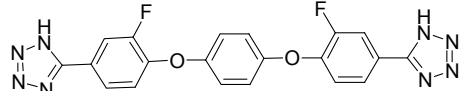
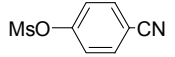
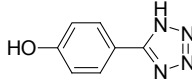
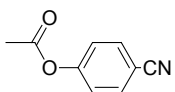
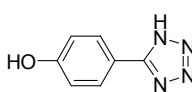
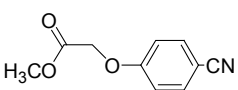
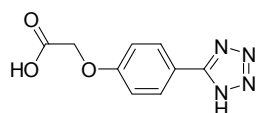
有趣的是, 1,4-对二氰基苯在反应中生成了双[3+2]环加成产物, 这和 Zn(II) 盐存在的情况下能够得到双加成产物是一样的结果, 而其他一些催化体系, 如 $\text{FeCl}_3\text{-SiO}_2$ ^[27] 或者 Zn /铝水滑石催化剂^[23], 则只能得到单加成产物, 在 BaWO_4 ^[26] 存在下能得到两种产物, 这些以往报道的方法中产率一般都不超过 80%. 我们实验中用到的另外一些双腈基底物 **1m** 和 **1n**, 也分别得到双四氮唑产物 **2m** 和 **2n**. 这指出 InCl_3 具有更好的催化效果, 甚至要强于 Zn(II) , 因为后者需要使用化学计量的锌盐, 而 InCl_3 仅仅需要催化量.

值得一提的是, 我们发现这一 InCl_3 催化的四氮唑合成的方法, 同样具有促进酯基团分解的效果. 在同样的反应条件下, 酯基可以分解成羟基和羧基. 这赋予了此合成方法另外的一个特色: 可在一锅反应中同时实现四氮唑的合成和羟基或者羧基的脱保护. 无论是对氰基苯酚甲磺酸酯(**1o**)还是对氰基苯酚乙酸酯(**1p**), 在氯化铜催化下和叠氮化钠反应都生称 5-(4-羟基苯基)-1H-四氮唑(**2c**)(表 2, Entries 14, 15), 而且产率也对氰基苯酚(**2b**)反应的产率相似. 除苯酚酯之外, 脂肪醇酯也可

表 2 芳基腈和 NaN_3 的催化[3+2]环加成反应生成 5-芳基-1*H*-四氮唑Table 2 Catalytic [3+2] cycloaddition of aryl nitriles and NaN_3 to afford 5-aryl-1*H*-tetrazole

Entry	Aryl nitrile	1	Tetrazole	2	Isolated yield/%
1		1b		2b	90
2		1c		2c	72
3		1d		2d	60
4		1e		2e	99
5		1f		2f	72
6		1g		2g	61
7		1h		2h	32
8		1i		2i	87
9		1j		2j	99
10		1k		2k	97
11		1l		2l	85
12		1m		2m	44

续表

Entry	Aryl nitrile	1	Tetrazole	2	Isolated yield/%
13		1n		2n	92
14		1o		2o	79
15		1p		2p	69
16		1q		2q	71

以被切断. 4-氰基苯氧乙酸甲酯(**1q**)反应以 78%的产率生成 2-[4-(1H-四氮唑)苯氧]乙酸 **2q**(表 2, Entry 16), 而不是生成相应的甲酯. 能够切断甲磺酸酯的效果令人兴奋, 因为甲磺酸酯在大多数合成反应中都是一个稳定的整体离去基团. 对此我们还在做进一步的研究.

2 结论

我们开发了一种氯化铷催化的 5-取代四氮唑的合成新方法, 即由芳基腈和 1.6 equiv. 的叠氮化钠在 140 °C 下发生[3+2]环加成反应生成 5-取代-1H-四氮唑, 具有产率高、操作简单等特点, 发展了抗水抗氧催化剂——氯化铷的新用途. 此外, 此方法还可以用于酯基及甲磺酸酯的切断, 进而用“一锅法”同时实现四氮唑的合成和酯基的脱保护反应, 本方法有望在有机合成中得到广泛应用.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

催化剂 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和叠氮化钠都是购买的商品试剂, 腈基化合物既有商品试剂, 也有自主合成的底物. 所有的商品试剂都没有进一步提纯. 柱色谱用 200~300 目硅胶, 薄层层析用硅胶 GF254.

3.2 实验方法

由苯甲腈和叠氮化钠生成 5-苯基四氮唑. 在封管中加入 2 mmol 苯甲腈, 3.2 mmol 叠氮化钠, 10 mol% 催化剂以及 2 mL DMF 作为溶剂, 反应混合物在 140 °C 下加热 24 h. 反应完毕后冷却至室温, 反应混合物倒入水中, 调节 pH 值至 1 后用乙酸乙酯萃取. 有机层用无水硫酸钠干燥, 旋蒸浓缩后用柱色谱分离, 用 $V:V=100:3$

的二氯甲烷和丙酮洗脱, 得到 289 g 白色固体, 产率 99%.

5-苯基-1H-四氮唑(**2a**)^[18]: 白色固体, m.p. 214~215 °C; ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.636~7.651 (m, 3H), 8.068~8.099 (m, 2H). HRMS calcd for $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4$ ($\text{M}+\text{H}^+$) 147.0671, found 147.0665.

5-(对甲基苯基)-1H-四氮唑(**2b**)^[11]: 白色固体, m.p. 248~249 °C; ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.934 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.422 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 2.396 (s, 3H). HRMS calcd for $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4$ ($\text{M}+\text{H}^+$) 161.0827, found 161.0821.

5-(4-羟基-苯基)-1H-四氮唑(**2c**)^[18]: 白色固体, m.p. 234~235 °C; ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 10.173 (s, 1H), 7.879 (d, $J=4.5$ Hz, 2H), 6.970 (d, $J=4.5$ Hz, 2H). HRMS calcd for $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}$ ($\text{M}+\text{H}^+$) 163.0620, found 163.0614.

5-(4-乙氧基苯基)-1H-四氮唑(**2d**)^[54]: 白色固体, m.p. 197~198 °C; ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.960 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.142 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 4.121 (q, $J=6.9$ Hz, 2H), 1.359 (t, $J=6.9$ Hz, 3H). HRMS calcd for $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}$ ($\text{M}+\text{H}^+$) 191.0933, found 191.0927.

对二(1H-四氮唑-5-基)苯(**2e**)^[26]: 白色固体, m.p. 289~290 °C; ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.274 (s, 4H); MS (ESI) m/z : 215 ($\text{M}+\text{H}^+$)

5-(4-氯苯基)-1H-四氮唑(**2f**)^[12]: 白色固体, m.p. 252~253 °C; ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.062 (d, $J=4.2$ Hz, 2H), 7.689 (d, $J=4.2$ Hz, 2H); MS (ESI) m/z : 181 ($\text{M}+\text{H}^+$)

2-硝基-4-(1H-四氮唑-5-基)苯酚(**2g**): 浅黄色固体, m.p. 218~219 °C; ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ :

11.996 (s, 1H), 8.558 (d, $J=2.1$ Hz, 1H), 8.188 (dd, $J=2.4, 8.7$ Hz, 1H), 7.348 (d, $J=8.7$ Hz, 1H). Anal. calcd for $C_7H_5N_3O_3$: C 40.59, H 2.43, N 33.81; found C 41.10, H 2.50, N 33.54.

5-邻甲基苯基-1*H*-四氮唑(**2h**)^[17]: 白色固体, m.p. 150~151 °C; 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.670 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 7.392~7.504 (m, 3H), 2.49 (s, 3H); MS (ESI) m/z : 161 ($M+H^+$).

5-(2-氯苯基)-1*H*-四氮唑(**2i**)^[16]: 白色固体, m.p. 175~176 °C; 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.756~7.772 (m, 1H), 7.477~7.492 (m, 1H), 7.298~7.365 (m, 2H); MS (ESI) m/z : 181 ($M+H^+$).

5-(二苯并[b,e][1,4]二氧六环-2-基)-1*H*-四氮唑(**2j**): 白色固体, m.p. >350 °C; 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.581~7.598 (m, 1H), 7.503~7.506 (m, 1H), 7.025~7.046 (m, 1H), 6.990~7.010 (m, 4H); MS (ESI) m/z : 253 ($M+H^+$). Anal. calcd for $C_{13}H_8N_4O_2$: C 61.90, H 3.20, N 22.21; found C 61.52, H 3.12, N 22.43.

5-[3-氟-(4-苯氧基)-苯基]-1*H*-四氮唑(**2k**): 白色固体, m.p. 168~169; 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.998~8.043 (m, 1H), 7.880~7.909 (m, 1H), 7.424~7.477 (m, 2H), 7.286~7.343 (m, 1H), 7.196~7.245 (m, 1H), 7.107~7.133 (m, 2H). HRMS calcd for $C_{13}H_{10}FN_4O$ ($M+H^+$) 257.0839, found 257.0833.

5-[3-氟-4-(4-羟基-苯氧基)苯基]-1*H*-四氮唑(**2l**): 黄褐色固体, m.p. 70~72 °C; 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.553 (s, 1H), 7.759 (d, $J=6.0$ Hz, 1H), 7.708 (d, $J=4.2$ Hz, 1H), 6.963 (t, $J=4.2$ Hz, 1H), 6.880 (d, $J=4.5$ Hz, 2H), 6.763 (d, $J=4.2$ Hz, 2H); MS (ESI) m/z : 273 ($M+H^+$) HRMS calcd for $C_{13}H_{10}FN_4O_2$ ($M+H^+$) 273.0782, found 273.0776.

5-{4-[4-(1*H*-四氮唑-5-基)苯氧基]-3-氟苯基}-1*H*-四氮唑(**2m**): m.p. 246~248 °C; 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.049~8.112 (m, 3H), 7.945~7.973 (m, 1H), 7.496~7.553 (m, 1H), 7.326 (d, $J=8.7$ Hz, 2H). HRMS calcd for $C_{14}H_{10}FN_8O$ ($M+H^+$) 325.0962, found 325.0956.

1,4-双[2-氟-4-(1*H*-四氮唑-5-基)苯氧基]苯(**2n**): 白色固体, m.p. >350 °C; 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.776~7.822 (m, 4H), 7.142~7.170 (m, 2H), 7.052 (s, 4H); MS (ESI) m/z : 435 ($M+H^+$). HRMS calcd for $C_{20}H_{13}F_2N_8O_2$ ($M+H^+$) 435.1130, found 435.1129.

2-(4-(1*H*-四氮唑-5-基)苯氧乙酸(**2q**)^[55]: 白色固体, m.p. 238~240 °C; 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.955~7.985 (m, 2H), 7.132~7.162 (m, 2H), 4.798 (s,

2H). HRMS calcd for $C_9H_9N_4O_3$ ($M+H^+$) 221.0675, found 221.0669.

致谢 感谢清华大学分析中心梁琼麟副教授为本论文所做的质谱测试, 感谢沈阳药科大学为本文中的化合物进行核磁测试提供支持.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **2a**~**2q** 的核磁谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Herr, R. J. *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, *10*, 3379.
- [2] Seki, M. *Synthesis* **2012**, 3231.
- [3] Fischer, N.; Karaghiosoff, K.; Klapotke, T. M.; Stierstorfer, J. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 735.
- [4] Seco, J. M.; Farias, M. D.; Bachs, N. M.; Caballero, A. B.; Salinas-Castillo, A.; Rodriguez-Dieguez, A. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 3194.
- [5] Wang, X. L.; Li, N.; Tian, A. X.; Ying, J.; Zhao, D.; Liu, X. J. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, 25, 60.
- [6] Odedra, A.; Seeberger, P. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2699.
- [7] Dai, L.; Cui, S.; Damu, G. L. V.; Zhou, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 224 (in Chinese). (代玲玲, 崔胜峰, Guli L. V. Damu, 周成合, 有机化学, **2013**, *33*, 224.)
- [8] Finnegan, W. G.; Henry, R. A.; Lofquist, R. J. *Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3908.
- [9] Kumar, A.; Narayanan, R.; Shechter, H. J. *Org. Chem.* **1996**, *61*, 4462.
- [10] Jin, T.; Kitahara, F.; Kamijo, S.; Yamamoto, Y. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2824.
- [11] Jin, T.; Kitahara, F.; Kamijo, S.; Yamamoto, Y. *Chem.-Asian J.* **2008**, *3*, 1575.
- [12] Bonnamour, J.; Bolm, C. *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15*, 4543.
- [13] Sreedhar, B.; Kumar, A. S.; Yada, D. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 3565.
- [14] Curran, D. P.; Hadida, S.; Kim, S.-Y. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8997.
- [15] Yao, Y. W.; Zhou, Y.; Lin, B. P.; Yao, C. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 6779.
- [16] Gutmann, B.; Roduit, J. P.; Roberge, D.; Kappe, C. O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 7101.
- [17] Palde, P. B.; Jamison, T. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 3525.
- [18] Demko, Z. P.; Sharpless, K. B. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7945.
- [19] Roh, J.; Vavrova, K.; Hrabalek, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 6101.
- [20] Lang, L. M.; Li, B. J.; Liu, W.; Jiang, L.; Xu, Z.; Yin, G. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 448.
- [21] Kantam, M. L.; Kumar, K. B. S.; Sridhar, C. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1212.
- [22] Kantam, M. L.; Balasubrahmanyam, V.; Kumar, K. B. S. *Synth. Commun.* **2006**, *36*, 1809.
- [23] Kantam, M. L.; Kumar, K. B. S.; Raja, K. P. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *247*, 186.
- [24] Agawane, S. M.; Nagarkar, J. M. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 1324.
- [25] Habibi, D.; Nasrollahzadeh, M. *Synth. Commun.* **2012**, *42*, 2023.
- [26] He, J. H.; Li, B. J.; Chen, F. S.; Xu, Z.; Yin, G. *J. Mol. Catal. A:*

- Chem.* **2009**, 304, 135.
- [27] Nasrollahzadeh, M.; Bayat, Y.; Habibi, D.; Moshaei, S. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 4435.
- [28] Qi, G.; Dai, Y. *Chin. Chem. Lett.* **2010**, 21, 1029.
- [29] Qi, G.; Liu, W.; Bei, Z. N. *Chin. J. Chem.* **2011**, 29, 131.
- [30] Chermahini, A. N.; Teimouri, A.; Momenbeik, F.; Zarei, A.; Dalirnasab, Z.; Ghaedi, A.; Roosta, M. *J. Heterocycl. Chem.* **2010**, 47, 913.
- [31] Das, B.; Reddy, C. R.; Kumar, D. N.; Krishnaiah, M.; Narender, R. *Synlett* **2010**, 391.
- [32] Marvi, O.; Alizadeh, A.; Zarrabi, S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, 32, 4001.
- [33] Chauhan, K. K.; Frost, C. G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3015.
- [34] Ranu, B. C. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2347.
- [35] Fringuelli, F.; Piermatti, O.; Pizzo, F.; Vaccaro, L. *Curr. Org. Chem.* **2003**, 7, 1661.
- [36] Sakai, N.; Konakahara, T. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2011**, 69, 38.
- [37] Yadav, J. S.; Antony, A.; George, J.; Reddy, B. V. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 591.
- [38] Ghosh, R.; Maiti, S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 264, 1.
- [39] Goeta, A.; Salter, M. M.; Shah, H. *Tetrahedron* **2006**, 62, 3582.
- [40] Kumar, S.; Kaur, P.; Kumar, V. *Curr. Org. Chem.* **2005**, 9, 1205.
- [41] Suresh, R.; Muthusubramanian, S.; Nagaraj, M.; Manickam, G. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 1779.
- [42] Nagase, Y.; Shirai, H.; Kaneko, M.; Shirakawa, E.; Tsuchimoto, T. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 1456.
- [43] Mahato, S. K.; Vinayagam, J.; Dey, S.; Timiri, A. K.; Chatterjee, S.; Jaisankar, P. *Aust. J. Chem.* **2013**, 66, 241.
- [44] Zhu, M.; Fu, W. J.; Xun, C.; Zou, G. L. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, 33, 43.
- [45] Yanai, H.; Sakiyama, T.; Oguchi, T.; Taguchi, T. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 3161.
- [46] Singh, M. S.; Raghuvanshi, K. *Tetrahedron* **2012**, 68, 8683.
- [47] Naidu, P. S.; Borah, P.; Bhuyan, P. J. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 4015.
- [48] Khurana, J. M.; Chaudhary, A.; Nand, B.; Lumb, A. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 3018.
- [49] Acharya, C.; Dey, S.; Jaisankar, P. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 5548.
- [50] Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Reddy, P. M. K.; Dash, U.; Gupta, M. K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 271, 266.
- [51] Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Srinivas, R.; Maiti, A. *J. Chem. Res., Synop.* **2001**, 528.
- [52] Sakai, N.; Usui, Y.; Ikeda, R.; Konakahara, T. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 3397.
- [53] Sun, H. B.; Chen, W. L.; Sun, Y. H.; Qin, P.; Qi, X. *Adv. Mater. Res.* **2011**, 396~398, 2416.
- [54] Akhlaghinia, B.; Rezazadeh, S. *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, 23, 2197.
- [55] Brookings, D. C.; Calmiano, M. D.; Gallimore, E. O.; Horsley, H. T.; Hutchings, M. C.; Johnson, J. A.; Kroeplien, B.; Lecomte, F. C.; Lowe, M. A.; Norman, T. J.; Porter, J. R.; Quincey, J. R.; Reuberson, J. T.; Selby, M. D.; Shaw, M. A.; Zhu, Z.; Foley, A. M. *WO 2013186229* [*Chem. Abstr.* **2013**, 160, 101301].

(Zhao, X.)