基于吡啶和 1,3,5-三嗪的 PNP 钳状配体的设计合成以及在钴催化的末端炔烃半氢化反应中的应用

王银银 林晓婉 张 飘 沈美华 徐华栋* 徐德锋*

(常州大学药学院 江苏常州 213164)

摘要 设计并合成了两类新型的 PNP 钳状配体,一类以吡啶结构为骨架,另一类以 1,3,5-三嗪结构为骨架.将这两类配体应用于钴催化的硅氢还原末端炔烃 *N*-(3-炔丁基)对甲苯磺酰胺(**8a**)的反应中,发现两者对反应速率和选择性均有重大影响.其中具有吸电子取代基的吡啶结构的配体 2,6-双((*S*)-2-((二苯基膦)甲基)吡咯烷基)烟酸乙酯(**L5b**)可以高效促进 **8a** 的迁移半氢化反应,主要给出反式内烯产物.通过进一步筛选金属催化剂、溶剂和还原剂,确定了获得反式内烯产物的最优反应条件为 $\text{CoCl}_2/\text{L5b}/\text{SiH}(\text{OMe})_3$ /四氢呋喃(THF).运用最优条件,研究了另外 8 种末端炔烃 **8b**~**8i** 的迁移半氢化反应,反应产物仍主要以反式内烯为主.简而言之,通过配体 **L5b** 发展了一种末端炔烃迁移还原的方法.

关键词 PNP 钳状配体;吡啶;1,3,5-三嗪;钴催化;末端炔烃;迁移半氢化反应;反式内烯

Design and Synthesis of Pyridine and 1,3,5-Triazine PNP Pincer Ligands and Their Application in Cobalt Catalyzed Semihydrogenation of Terminal Alkynes

Wang, Yinyin Lin, Xiaowan Zhang, Piao Shen, Meihua
Xu, Huadong* Xu, Defeng*

(School of Pharmacy, Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213164)

Abstract Two types of novel PNP pincer ligands were designed and synthesized. One had a pyridine core and the other had a 1,3,5-triazine. Evaluation of these ligands in cobalt catalyzed semihydrogenation by silane of terminal alkyne *N*-(but-3-yn-1-yl)-4-methylbenzenesulfonamide (**8a**) was carried out, in which both had significant effects on the reaction rate and selectivity. Ethyl 2,6-bis((*S*)-2-((diphenylphosphanyl)methyl)pyrrolidin-1-yl)nicotinate (**L5b**), which had pyridine skeleton with electron-withdrawing substituent, promoted the migratory semihydrogenation of **8a** giving *E*-2-alkene predominately. Further screening of metal catalysts, solvents and reducing agents revealed that the optimal reaction condition was $\text{CoCl}_2/\text{L5b}/\text{SiH}(\text{OMe})_3$ /trifluoroacetic acid (THF) for *E*-2-alkene product. More terminal alkynes **8b**~**8i** were tested under the optimal reaction condition to afford *E*-2-alkene mainly. In brief, using ligand **L5b**, a method of migratory semihydrogenation of terminal alkynes was developed.

Keywords PNP pincer ligand; pyridine; 1,3,5-triazine; cobalt catalysis; terminal alkyne; migratory semihydrogenation; *E*-2-alkene

金属催化在物质科学和现代工业中占有非常重要的地位.寻找具有更高效率和/或新功能的新型催化剂是当代化学研究的中心主题之一,也是解决环境污染、气候变暖、能源短缺等全球性问题的一条关键途径^[1].由于配体很大程度上决定了金属配合物的性质和催化

活性,因此设计并合成新型配体及其金属配合物一直是发现新催化体系的最重要手段.得益于其优异的稳定金属配合物的能力和结构调整的灵活性,钳形配体(Pincer Ligands)获得了大量的关注,也得到了重要的应用^[2].例如,著名的钳形配体 Pybox (**L1**)已经成功跻身于不对

* Corresponding author. E-mail: hdxu@cczu.edu.cn; markxu@cczu.edu.cn

Received February 26, 2021; revised April 9, 2021; published online May 23, 2021.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21672027) and the High-Level Entrepreneurial Talent Team of Jiangsu Province (No. 2017-37).

国家自然科学基金(No.21672027)和江苏省高层次创新创业人才团队(No. 2017-37)资助项目.

称催化领域的优势配体(Privileged Ligand)之列^[2k-2o]; 二亚胺吡啶(L2)是具有良好的氧化还原活性的钳形配体, 其与第一周期过渡金属配合, 生成了好几种出色的催化剂^[3]; 基于 PNP 和 PNNNP 型配体 L3 和 L4 的钳形配合物, 已经成功应用于许多金属催化转移氢化的工艺中^[4] (图 1). 为了扩充此类重要配体的范围, 本课题组设计了两类以吡啶和 1,3,5-三嗪为骨架的新型钳状配体, 即钳状配体 L5 和 L6 (图 1). 我们将报道这两类配体的合成以及它们在金属催化末端炔氢化反应中的应用.

图 1 几种代表性的钳形配体和我们设计的新型钳状配体
Figure 1 Selected examples of pincer ligands and our design of novel PNP pincer ligands

1 结果与讨论

1.1 配体的设计与合成

如 Scheme 1 所示, 以市面上可以购买得到的 *L*-(+)-脯氨酸为原料, 先用 Boc 酸酐保护氨基, 再将羟基进行甲磺酰化得到化合物 2, 两步总产率为 89%. 接着用正丁基锂拔去二苯基膦上的氢, 生成的膦负离子与化合物 2 进行取代反应得到化合物 3, 产率为 30%. 最后在酸性条件下除去 Boc 保护基, 以 92% 的产率得到吡咯烷基膦 4.

图式 1 吡咯烷基膦化合物 4 的合成路线
Scheme 1 Synthetic route for pyrrolidine phosphane 4

接下来, 尝试将吡咯烷基膦化合物 4 与 2,6-二氯吡啶(5a)或 2,6-二溴吡啶(5b)进行偶联, 不幸的是, 不论是在苛刻的碱性条件下还是在使用铜催化的 Ullman 偶联条件下, 都没有获得目标产物 2,6-双((*S*)-2-((二苯基膦)甲基)吡咯烷基)-1-吡啶(L5a). 而令人高兴的是, 乙酯基

活化的 2,6-二氯吡啶(5c)能成功地与化合物 4 进行 $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}2$ 取代反应, 以 26% 的产率获得 PNP 配体 2,6-双((*S*)-2-((二苯基膦)甲基)吡咯烷基)烟酸乙酯(L5b). 更进一步地, 3-硝基-2,6-二氯吡啶(5d)具有更好的反应活性, 与化合物 4 反应后, 以 84% 的高产率生成配体 2,6-双((*S*)-2-((二苯基膦)甲基)吡咯烷基)-3-硝基吡啶(L5c). 用锌粉/醋酸处理 L5c, 将其硝基还原为氨基, 再用特戊酰氯保护氨基, 以两步 46% 的总产率得到又一个吡啶骨架的配体 *N*-(2,6-双((*S*)-2-((二苯基膦)甲基)吡咯烷基)-吡啶)新戊酰胺(L5e) (Scheme 2).

图式 2 设计合成以吡啶为骨架的配体
Scheme 2 Design and synthesis of pyridine core pincer ligands

如 Scheme 3 所示, 2,4,6-三氯三嗪(6)与 1 equiv. 苯基格氏试剂反应, 以 65% 的收率生成单芳基化产物 7a, 再与过量的吡咯烷 4 偶联, 顺利地完成了配体 L6a 的合成, 此步产率为 49%. 采用类似策略, 化合物 6 先后与哌啶和 4 反应, 可快速制备配体 L6b.

1.2 配体在氯化钴催化末端炔氢化中的作用

接下来, 我们研究了设计合成的两类 PNP 新型配体作为催化剂配体时的活性. 幸运的是, 很快发现 L5b 对由氯化钴催化硅烷还原末端炔 8a 的反应有影响 (表 1)^[5]. 在没有配体的情况下, 反应在 80 °C 的条件下较为缓慢, 只有 12% 的加氢产物(9a/10a: 6/94), 并在 17 h 后回收 59% 的起始原料(Entry 1). 当引入 10 mol% 的 PNP 钳状配体 L5b 后, 反应速率显著提高, 底物炔烃在

图式 3 设计合成以 1,3,5-三嗪为骨架的配体

Scheme 3 Design and synthesis of 1,3,5-triazine core pincer ligands

2 h 内被完全消耗, 以 85% 产率得到还原产物(Entry 2). 更有趣的是, 发现还原产物的主要成分是由取代内烯 **E-11a** 和 **Z-11a** (**11a**/(**9a**+**10a**): 93/7) 组成的. 将配体换成 **L5c** 时, 会发生相同的反应和相似的选择性, 但是反应产率降低(Entry 3). 令人惊讶的是, 当配体换为吡啶环上带有给电子取代基的 **L5e** 时, 内部烯烃与末端烯烃的比例, 即 **11a**/**10a** 的比例反转为 7/83 (Entry 4). 当使用三嗪化合物 **L6a** 和 **L6b** 作为配体时, 钴催化的氢化反应速率变得极其缓慢, 但是以高选择性生成半氢化的末端烯烃 **10a**, 并且苯基取代的 **L6a** 作为配体似乎比哌啶取代的同系物 **L6b** 更加抑制该反应, 同样的反应时间转化率只有后者的一半(Entry 5 vs Entry 6). 这些数据表明我们设计的 PNP 新型钳形配体可以提高炔烃加氢中 CoCl_2 的催化活性, 而且这些配体的电子性质也能对反应速率和选择性产生重大影响^[6].

表 1 配体的筛选^a

Table 1 Ligands screening

Entry	L	Time ^b /h	Ratio of products of 9a / 10a / E-11a / Z-11a ^c	Yield ^d /%	Conversion ^f /%
1	—	17	6/94/—/—	12	41
2	L5b	2	3/4/80/13	85	100
3	L5c	3.5	9/5/75/11	68	100
4	L5e	5	10/83/3/4	64	100
5	L6a	56	3/97/—/—	25	51
6	L6b	56	12/87/1/—	71	96
7	L7	1	69/29/1/1	49	100
8	L8	5	62/30/6/2	40	100
9 ^e	L9	56	—/—/—/—	—	0
10	L2a	56	5/95/—/—	52	70
11 ^e	L10	56	—/—/—/—	—	0
12	dpbz	56	22/76/1/1	15	53
13	dppp	17	95/—/4/1	25	100
14	dppf	4	21/3/67/9	38	100

^a Reaction conditions: **8a** (0.2 mmol), $\text{SiH}(\text{OEt})_3$ (0.4 mol), CoCl_2 (10 mol%), ligand (10 mol%) in 2 mL of THF, under N_2 atmosphere at 80 °C. ^b The progress of the reaction was monitored by TLC. ^c The ratio of products was determined by ^1H NMR. ^d Isolated yields based on **8a**. ^e No reaction. ^f Conversion based on recovered **8a**.

作为对比,在相同反应条件下,对几种已知的三齿配体进行了评估。PNP配体**L7**确实加快了反应速度,但没有显示出半氢化的选择性(Entry 7)。**L8**也观察到类似的低选择性(Entry 8)。PNN配体**L9**完全钝化了钴盐作为催化剂的作用(Entry 9)。尽管使用的NNN钳形配体**L2a**对端炔**10a**具有高选择性,但即使在56 h后也无法实现原料炔烃的完全转化(Entry 10)。当**L10**用作配体时,催化过程不能发生(Entry 11);使用双膦配体 dppbz,观察到反应缓慢(Entry 12);使用 dppp 作为配体时,该反应可以得到完全还原的产物**9a**,但是产率仅为25%(Entry 13);使用 dppf 作为配体时,选择性和收率均较低(Entry 14)。经过这些研究,可以得出以下结论:新型PNP钳状配体在作为过渡金属配合物参与端炔还原反应时,可提高反应产率,同时改变反应选择性。

1.3 端炔的半氢化反应条件筛选

确定了配体**L5b**在催化还原末端炔烃的优异效果后,对该反应条件进行了部分优化。以**8a**为底物,**L5b**(10 mol%)为金属配体,首先,仍以SiH(OEt)₃(2 equiv.)为还原剂,在THF溶剂中对各种金属催化剂进行了筛选。Co(OAc)₂、FeBr₂、NiCl₂、Pd(OAc)₂等作为金属催化剂时,虽然得到的还原产物以迁移半氢化为主,但无论是产率还是顺反选择性,均没有CoCl₂的效果好。然后,对反应溶剂做了筛选。使用甲苯、乙醚、甲基叔丁基醚(MTBE)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、1,4-二氧六环或1,2-二氯乙烷为反应溶剂时,还原产物的最高产率也只有

72%。最后,对还原剂的种类和用量做了筛选,发现SiH(OMe)₃的还原效果优于SiH(OEt)₃,而且当用SiH(OMe)₃时,只需1.5 equiv.就能取得和2 equiv. SiH(OEt)₃类似的反应效果。由此,我们确定目前端炔迁移半氢化反应的最优条件为:以CoCl₂为催化剂,**L5b**为金属配体,在THF溶剂中使用1.5 equiv. SiH(OMe)₃为硅氢还原剂。

1.4 氯化钴催化的端炔迁移半氢化反应

为更全面了解上述氯化钴催化的端炔还原反应,同时更加明确钳状配体**L5b**的作用,进一步合成了端炔**8b~8i**,利用最优条件,研究其半氢化-双键迁移反应,结果总结于表2中。端炔底物**8a**的半氢化在2 h内反应完全,还原产物总产率86%,比例与表1中Entry 2类似(Entry 1)。与含有酸性NH基团的**8a**不同,**8b**的完全转化需要更长的反应时间,产率也略低,虽然还原迁移产物**11b**的选择性与**8a**的反应类似(Entry 2 vs Entry 1)。具有*N*-烯丙基基团的底物**8c**也能顺利地进行半氢化反应,主要给出了迁移产物**11c**,其结构中的烯丙基不受影响(Entry 3)。具有NBoc基团的同系物**8d**和**8e**都可以高选择性地半还原迁移生成相应的烯丙基胺衍生物(Entries 4, 5)。在相同的反应条件下,**8f**和**8g**反应速率升高,生成1,2-二取代烯烃**11f**和**11g**(Entries 6, 7)。较长的线性端炔**8h**和**8i**也顺利地进行了该反应,有选择地获得了对应的内烯**11h**和**11i**。值得指出是,2020年,刘强课题组^[5a]报道的端炔迁移半氢化反应使用强碱KO^tBu,在

表2 末端炔烃的迁移半氢化反应^a
Table 2 Migratory semihydrogenation of terminal alkynes

Entry	Substrate	Time ^b /h	Major product	9/10/ <i>E</i> -11/ <i>Z</i> -11 ^c	Yield ^d /%
1		2		3/6/78/13	86
2		67		3/5/73/19	68
3		124		2/17/46/35	73
4		66		3/3/76/18	75

续表

Entry	Substrate	Time ^b /h	Major products	9/10/ <i>E</i> -11/ <i>Z</i> -11 ^c	Yield ^d /
5		46		2/2/72/24	72
6		19		2/4/62/32	71
7		7		4/5/46/45	84
8		102		6/1/71/22	61
9		41		9/1/90 ^e	76

^a Reaction conditions: **8** (0.2 mmol), SiH(OMe)₃ (0.3 mol), CoCl₂ (10 mol%), ligand (10 mol%) in 2 mL of THF, under N₂ atmosphere at 80 °C. ^b The progress of the reaction was monitored by TLC. ^c The ratio of products was determined by ¹H NMR. ^d Isolated yields based on **8**. ^e Total ratio of *E*-11i and *Z*-11i.

505 kPa 的氢气氛围下还原, 条件比较苛刻, 产物为顺式内烯。我们发展的 CoCl₂/L5b/ SiH(OMe)₃ 还原体系, 条件温和, 实施方便, 产物主要以反式内烯为主, 虽然顺反选择性不高, 但不失为一种端炔还原方法的很好的补充。

2 结论

设计并合成了两类新型的 PNP 钳状配体, 一类是以吡啶结构为骨架, 另外一类是以 1,3,5-三嗪结构为骨架。通过 2,6-二氯吡啶或 2,4,6-三氯三嗪与 2-氨基膦烷的直接偶联, 直接高效地合成了这两个配体系列。这些配体不仅有新颖的结构, 而且在氯化钴催化的硅氢还原端炔的反应中展现了特别的效应, 即使该反应选择性地提供了 C—C 双键迁移的 2-烯炔产物。该反应的机制目前尚不清楚, 我们实验室正在进行深入研究。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

试剂和溶剂为商业采购, 在适当的情况下纯化后使用。柱层析采用 200~300 目硅胶(SiO₂)。反应通过薄层色谱法(TLC)在 0.25 mm 超硬硅胶板上监测, 用 UV254 紫外灯/磷钼酸/茚三酮显色。通过 BRUKER AV-300/AV-400/AV-500 MHz 核磁共振仪(TMS 为内标)测定化合物的核磁共振氢谱(¹H NMR)和碳谱(¹³C NMR)。新化合物的高分辨质谱(HRMS)采用 Agilent 6230 质谱仪测定。

除非另有说明, 所有反应都是在氮气保护下的无水溶剂中进行。化合物 **4**^[7]、**7a**^[8]、**7b**^[9]、**8a**^[10]参照文献合成。

3.2 2,6-双((S)-2-((二苯基膦)甲基)吡咯烷基)烟酸乙酯(L5b)的合成

将化合物 **4** (2.95 mmol)、碳酸铯(2.95 mmol)、化合物 **5c** (1.34 mmol)和 10 mL DMF 加入 100 mL 圆底烧瓶中, 将反应液放置于 130 °C 油浴中搅拌反应 24 h, 用薄层色谱法检测反应。反应完成后, 加入饱和 NH₄Cl 水溶液, 反应混合物用乙酸乙酯萃取, 分离有机相与水相, 用无水硫酸钠干燥有机相, 减压蒸馏除去溶剂, 所得粗产品用柱层析纯化, 得到无色油状物 **L5b**, 产率 26%。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.74 (d, *J*=8.6 Hz, 1H), 7.60~7.27 (m, 21H), 5.29 (s, 1H), 4.72~4.59 (m, 1H), 4.30 (q, *J*=7.1 Hz, 2H), 3.81~3.73 (m, 1H), 3.38~2.80 (m, 4H), 2.52 (d, *J*=13.5 Hz, 1H), 2.39~2.12 (m, 3H), 2.13~1.93 (m, 3H), 1.94~1.81 (m, 2H), 1.80~1.52 (m, 2H), 1.38 (t, *J*=7.1 Hz, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 166.70, 157.22, 155.89, 141.57, 139.85 (d, *J*=13.5 Hz), 139.03 (d, *J*=11.9 Hz), 138.45 (d, *J*=11.2 Hz), 133.45 (d, *J*=13.5 Hz), 133.40, 133.25, 133.13, 132.98, 132.66 (d, *J*=18.7 Hz), 129.09, 128.61 (d, *J*=6.6 Hz), 128.58 (d, *J*=8.0 Hz), 128.46 (d, *J*=6.7 Hz), 128.38, 128.33, 128.29, 98.96, 95.86, 59.69, 57.01 (d, *J*=24.4 Hz), 55.36 (d, *J*=22.6 Hz), 53.06, 47.14, 34.30 (d, *J*=14.1 Hz), 32.70 (d, *J*=7.9 Hz), 32.63 (d, *J*=15.6 Hz), 31.24 (d, *J*=6.4 Hz),

25.90, 23.36, 14.74; ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3) δ : -20.93, -22.25; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 686.3060, found 686.3064.

3.3 2,6-双((S)-2-((二苯基膦)甲基)吡咯烷基)-3-硝基吡啶(L5c)的合成

将化合物 **4** (6.84 mmol)、碳酸铯(2.23 mmol)、化合物 **5d** (3.11 mmol)和 20 mL DMF 加入 100 mL 圆底烧瓶中, 将混合物在室温下搅拌过夜, 用薄层色谱法检测反应. 反应完成后, 加入饱和 NH_4Cl 水溶液, 反应混合物用乙酸乙酯萃取, 分离有机相与水相, 用无水硫酸钠干燥有机相, 减压蒸馏除去溶剂, 所得粗产品用柱层析纯化, 得到黄色油状物 **L5c**, 产率 84%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.92 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 7.63~7.28 (m, 21H), 5.08 (s, 1H), 4.59 (s, 1H), 3.92~3.58 (m, 1H), 3.46~2.97 (m, 3H), 2.63 (s, 1H), 2.50~1.82 (m, 9H), 1.82~1.47 (m, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 155.33, 152.55, 139.31 (d, $J=11.0$ Hz), 138.30 (d, $J=9.5$ Hz), 137.61 (d, $J=11.2$ Hz), 137.04, 133.39, 133.10, 132.84, 132.41 (d, $J=15.6$ Hz), 129.60, 128.78, 128.74, 128.53, 128.47, 121.60, 97.70, 57.75 (d, $J=24.2$ Hz), 55.49 (d, $J=20.9$ Hz), 52.53, 47.46, 33.97 (d, $J=14.4$ Hz), 32.97 (d, $J=15.8$ Hz), 32.41 (d, $J=8.3$ Hz), 31.24 (d, $J=5.5$ Hz), 25.81, 23.05; ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3) δ : -21.16, -22.71; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{41}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 659.2699, found 659.2693.

3.4 N-(2,6-双((S)-2-((二苯基膦)甲基)吡咯烷基)-吡啶)新戊酰胺(L5e)的合成

将化合物 **L5c** (0.3 mmol)、5 mL 醋酸和锌粉(1.82 mmol)加入 50 mL 圆底烧瓶中, 将混合物加热至 75 $^\circ\text{C}$ 反应 1 h, 用薄层色谱法检测反应. 反应完成后, 加入 1 mol/L 氢氧化钠水溶液中和至碱性, 混合物加入二氯甲烷萃取, 分离有机相与水相, 用无水硫酸钠干燥有机相, 减压蒸馏除去溶剂, 所得粗产品 **L5d** 不经纯化可直接用于下一步反应.

将上述 **L5d** 粗产品和 5 mL 二氯甲烷加入 20 mL 圆底烧瓶中, 冰浴条件下向其依次加入三乙胺(0.39 mmol)和特戊酰氯(0.39 mmol), 加好后室温搅拌过夜, 用薄层色谱法检测反应. 反应完成后, 加入饱和碳酸氢钠水溶液, 混合物用二氯甲烷萃取, 分离有机相与水相, 用无水硫酸钠干燥有机相, 减压蒸馏除去溶剂, 所得粗产品用柱层析纯化, 得到无色油状物 **L5e**, 两步总产率 46%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.59 (d, $J=8.6$ Hz, 1H), 7.51~7.41 (m, 4H), 7.37~7.15 (m, 16H), 6.91 (br, 1H), 5.58 (d, $J=8.6$ Hz, 1H), 4.42~4.30 (m, 1H), 4.05 (s, 1H), 3.45~3.23 (m, 3H), 2.94~2.82 (m, 1H), 2.72 (d, $J=13.5$

Hz, 1H), 2.59~2.1 (m, 1H), 2.29~1.61 (m, 10H), 1.25 (s, 9H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 176.42, 152.61, 151.52, 139.96 (d, $J=12.4$ Hz), 138.92 (d, $J=13.3$ Hz), 138.72 (d, $J=11.7$ Hz), 138.52 (d, $J=12.3$ Hz), 133.95, 133.26, 133.11, 132.80, 132.69 (d, $J=8.0$ Hz), 132.55 (d, $J=2.8$ Hz), 132.39, 128.78, 128.50 (d, $J=4.3$ Hz), 128.40 (d, $J=6.3$ Hz), 128.28 (d, $J=6.4$ Hz), 128.15, 128.08 (d, $J=2.8$ Hz), 113.71, 99.19, 56.35 (d, $J=15.6$ Hz), 55.59 (d, $J=23.0$ Hz), 52.81, 47.32, 39.17, 33.24 (d, $J=11.8$ Hz), 32.73 (d, $J=15.2$ Hz), 31.67 (d, $J=10.2$ Hz), 31.12 (d, $J=7.1$ Hz), 27.71, 24.90, 23.58; ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3) δ : -21.21, -23.93; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{OP}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 713.3533, found 713.3532.

3.5 2,4-双((S)-2-((二苯基膦)甲基)吡咯烷基)-6-苯基-1,3,5-三嗪(L6a)的合成

将化合物 **4** (0.88 mmol)、碳酸铯(0.88 mmol)、化合物 **7a** (0.44 mmol)和 20 mL 甲苯加入 100 mL 圆底烧瓶中. 将反应液放置于 130 $^\circ\text{C}$ 油浴中搅拌反应 24 h, 薄层色谱法检测反应. 反应完成后, 加入饱和 NH_4Cl 水溶液, 反应混合物用乙酸乙酯萃取, 分离有机相与水相, 用无水硫酸钠干燥有机相, 减压蒸馏除去溶剂, 所得粗产品用柱层析纯化, 得到白色固体 **L6a**, 产率 49%. m.p. 75~80 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.33 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.65~7.17 (m, 23H), 4.60 (s, 1H), 4.46~4.26 (m, 1H), 3.94~3.52 (m, 3H), 3.46~3.22 (m, 1H), 3.13~2.95 (m, 2H), 2.37~1.80 (m, 10H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 169.44, 167.73, 138.79 (d, $J=11.4$ Hz), 138.47 (d, $J=12.8$ Hz), 138.16 (d, $J=8.0$ Hz), 133.25, 133.10, 132.94 (d, $J=4.0$ Hz), 132.81 (d, $J=7.9$ Hz), 132.69, 132.32, 130.95, 130.60 (d, $J=15.6$ Hz), 128.85, 128.56, 128.52, 128.47, 128.43, 128.36, 128.33, 128.31, 128.01, 65.58, 55.33 (d, $J=20$ Hz), 55.12 (d, $J=21.3$ Hz), 46.54 (d, $J=21.4$ Hz), 38.75, 30.60, 23.50, 23.35, 19.23, 13.81; ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3) δ : -21.19, -21.84; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{N}_5\text{P}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 692.3066, found 692.3061.

3.6 2,4-双((S)-2-((二苯基膦)甲基)吡咯烷基)-6-(1-哌啶)-1,3,5-三嗪(L6b)的合成

将化合物 **4** (1.8 mmol)、碳酸铯(1.8 mmol)、化合物 **7b** (0.86 mmol)和 20 mL DMSO 溶于 50 mL 圆底烧瓶中. 将反应放置于 130 $^\circ\text{C}$ 油浴中搅拌反应 24 h, 用薄层色谱法检测反应. 反应完成后, 加入饱和 NH_4Cl 水溶液, 反应混合物用乙酸乙酯萃取, 分离有机相与水相, 用无水硫酸钠干燥有机相, 减压蒸馏除去溶剂, 所得粗产品用柱层析纯化, 得到无色油状物 **L6b**, 产率 24%. ^1H NMR

(400 MHz, CDCl_3) δ : 7.63~7.07 (m, 20H), 4.28 (s, 2H), 3.73~2.86 (m, 10H), 2.20~1.31 (m, 16H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 164.53, 163.59, 138.97, 132.92 (d, $J=18.8$ Hz), 128.39, 128.30, 55.04 (d, $J=13.6$ Hz), 46.35, 44.04, 32.73 (d, $J=14.1$ Hz), 31.00 (d, $J=9.4$ Hz), 25.89, 25.19, 23.48; ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3) δ : -20.93, -21.15; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{49}\text{N}_6\text{P}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 699.3488, found 699.3491.

3.7 钴催化迁移半氢化反应

将 CoCl_2 (0.02 mmol) 和 **L5b** (0.02 mmol) 加入 10 mL 的密闭管中, 抽空换氮气三次, 在氮气氛围下加入 1 mL THF, 并将混合物在室温下搅拌 15 min, 再加入 $\text{SiH}(\text{OMe})_3$ (0.3 mmol), 最后称取化合物 **8** (0.2 mmol) 溶于 1 mL THF 中, 加入封管中再次抽空换氮气, 80 °C 回流搅拌反应 2 h~5 d, 用薄层色谱法检测反应。反应完成后将反应液浓缩, 残余物用柱层析纯化, 得到不可分离的 **9/10/E-11/Z-11** 的混合物。

化合物 **9a**, **10a**, **E-11a**, **Z-11a** 的总产率为 86%。化合物 **9a** 中烷基链的甲基氢在 δ 0.75 处, **10a** 中烯烃氢在 δ 5.63~5.36 处, **E-11a** 中烯丙基氢在 δ 3.41 处, **Z-11a** 中烯丙基氢在 δ 3.52 处。 ^1H NMR 谱上得积分比 **9a/10a/E-11a/Z-11a**: 3/6/78/13。 **E-11a**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.67 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.23 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 5.63~5.36 (m, 1H), 5.30~5.13 (m, 1H), 4.68 (br, 1H), 3.41 (d, $J=6.2$ Hz, 2H), 2.35 (s, 3H), 1.51 (d, $J=6.4$ Hz, 3H)。 **Z-11a**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.67 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.23 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 5.63~5.36 (m, 1H), 5.30~5.13 (m, 1H), 4.68 (br, 1H), 3.52 (d, $J=6.9$ Hz, 2H), 2.35 (s, 3H), 1.46 (d, $J=6.9$ Hz, 3H)。表征数据与 Arai 及其同事报告的数据相符^[11]。

9b, **10b**, **E-11b**, **Z-11b** 的总产率 68%。化合物 **9b** 中烷基链的甲基氢在 δ 0.85 处, **10b** 中烯烃氢在 δ 5.80~5.70 处, **E-11b** 中烯丙基氢在 δ 4.1 处, **Z-11b** 中烯丙基氢在 δ 4.23 处。从 ^1H NMR 谱上得积分比 **9b/10b/E-11b/Z-11b**: 3/5/ 73/19。 **E-11b**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.48 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.39~7.10 (m, 5H), 7.10~6.95 (m, 2H), 5.58~5.25 (m, 2H), 4.10 (d, $J=6.3$ Hz, 2H), 2.42 (d, $J=2.8$ Hz, 3H), 1.54 (dd, $J=6.3$, 0.9 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 143.39, 139.30, 135.75, 130.36, 129.45, 129.04, 128.87, 127.82, 127.80, 125.51, 53.05, 21.64, 17.74。 **Z-11b**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.48 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.39~7.10 (m, 5H), 7.10~6.95 (m, 2H), 5.58~5.25 (m, 2H), 4.23 (d, $J=6.8$ Hz, 2H), 2.42 (d, $J=2.8$ Hz, 3H), 1.47 (d, $J=6.9$ Hz, 3H); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NNaO}_2\text{S}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 324.1029,

found 324.1030.

9c, **10c**, **E-11c**, **Z-11c** 的总产率 73%。化合物 **9c** 中烷基链的甲基氢在 δ 0.94 处, **10c** 中烯烃氢在 δ 5.76~5.62 处, **E-11c** 中烯丙基氢在 δ 3.70 处, **Z-11c** 中烯丙基氢在 δ 3.81 处。从 ^1H NMR 谱上得积分比 **9c/10c/E-11c/Z-11c**: 2/17/46/35。 **E-11c**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.66 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.27 (d, $J=6.8$ Hz, 2H), 5.61~5.47 (m, 2H), 5.30~5.13 (m, 2H), 3.70 (d, $J=6.6$ Hz, 4H), 2.40 (s, 3H), 1.61 (d, $J=6.4$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 143.02, 137.79, 130.31, 129.57, 127.29, 125.49, 48.42, 21.56, 17.71。 **Z-11c**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.66 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.27 (d, $J=6.8$ Hz, 2H), 5.61~5.47 (m, 2H), 5.30~5.13 (m, 2H), 3.81 (d, $J=6.8$ Hz, 2H), 3.70 (d, $J=6.6$ Hz, 2H), 2.40 (s, 3H), 1.61 (d, $J=6.4$ Hz, 3H), 1.56 (dd, $J=6.9$, 0.5 Hz, 3H)。表征数据与 Lee 及其同事报告的数据相符^[12]。

9d, **10d**, **E-11d**, **Z-11d** 的总产率 75%。化合物 **9d** 中烷基链的甲基氢在 δ 0.89 处, **10d** 中烯烃氢在 δ 5.79~5.69 处, **E-11d** 中烯丙基氢在 δ 4.19~4.06 处, **Z-11d** 中烯丙基氢在 δ 4.25 处。从 ^1H NMR 谱上得积分比 **9d/10d/E-11d/Z-11d**: 3/3/76/18。 **E-11d**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.25~7.19 (m, 2H), 7.16~7.06 (m, 2H), 5.63~5.44 (m, 2H), 4.19~4.06 (m, 2H), 1.67 (d, $J=4.6$ Hz, 3H), 1.44 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 154.21, 144.13, 133.92, 129.48, 128.39, 126.72, 126.67, 125.79, 124.64, 80.73, 52.19, 28.38, 17.79。 **Z-11d**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.25~7.19 (m, 2H), 7.16~7.06 (m, 2H), 5.63~5.44 (m, 2H), 4.25 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 1.56 (d, $J=6.4$ Hz, 3H), 1.44 (s, 9H); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{ClNNaO}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 304.1075, found 304.1077.

9e, **10e**, **E-11e**, **Z-11e** 的总产率 72%。化合物 **9e** 中烷基链的甲基氢在 δ 0.89 处, **10e** 中烯烃氢在 δ 5.74~5.55 处, **E-11e** 中烯丙基氢在 δ 1.69 处, **Z-11e** 中烯丙基氢在 δ 1.56 处。从 ^1H NMR 谱上得积分比 **9e/10e/E-11e/Z-11e**: 2/2/74/24。 **E-11e**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.42~7.12 (m, 5H), 5.66~5.29 (m, 2H), 4.40 (s, 2H), 3.99~3.45 (m, 2H), 1.69 (dd, $J=6.2$, 0.9 Hz, 3H), 1.59~1.37 (m, 9H)。 **Z-11e**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.42~7.12 (m, 5H), 5.66~5.29 (m, 2H), 4.40 (s, 2H), 3.99~3.45 (m, 2H), 1.56 (d, $J=6.8$ Hz, 3H), 1.59~1.37 (m, 9H)。表征数据与 Anderson 及其同事报告的数据相符^[13]。

9f, **10f**, **E-11f**, **Z-11f** 的总产率 71%。化合物 **9f** 中烷基链的甲基氢在 δ 0.89 处, **10f** 中烯烃氢在 δ 5.77~5.66 处, **E-11f** 中烯丙基氢在 δ 2.53 处, **Z-11f** 中烯丙基氢在 δ

2.62 处。从 ^1H NMR 谱上得积分比 **9f/10f/E-11f/Z-11f**: 2/4/62/32. **E-11f**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.60~5.44 (m, 1H), 5.40~5.20 (m, 1H), 3.70 (d, $J=1.9$ Hz, 6H), 3.37 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 2.53 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 1.60 (d, $J=6.8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 169.42, 128.49, 126.29, 52.41, 51.92, 31.88, 17.86. **Z-11f**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.60~5.44 (m, 1H), 5.40~5.20 (m, 1H), 3.70 (d, $J=1.9$ Hz, 6H), 3.37 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 2.62 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 1.60 (d, $J=6.8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 169.46, 127.29, 125.34, 52.45, 51.56, 26.37, 12.69. 表征数据与 Yu 及其同事报告的数据相符^[14].

9g, 10g, E-11g, Z-11g 的总产率 84%. 化合物 **9g** 中烷基链的甲基氢在 δ 0.87 处, **10g** 中烯烃氢在 δ 5.72~5.62 处, **E-11g** 中烯丙基氢在 δ 2.14~1.98 处, **Z-11g** 中烯丙基氢在 δ 2.25~2.15 处。从 ^1H NMR 谱上得积分比 **9g/10g/E-11g/Z-11g**: 4/5/46/45. **E-11g**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.74 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.28 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 5.46~5.31 (m, 1H), 5.29~5.13 (m, 1H), 4.94~4.73 (m, 1H), 3.02~2.83 (m, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.14~1.98 (m, 2H), 1.59 (d, $J=6.3$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 143.40, 137.01, 129.73, 128.87, 127.18, 126.71, 42.76, 32.51, 21.57, 17.99. **Z-11g**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.74 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.28 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 5.59~5.47 (m, 1H), 5.29~5.13 (m, 1H), 4.94~4.73 (m, 1H), 3.02~2.83 (m, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.25~2.15 (m, 2H), 1.53 (d, $J=6.7$ Hz, 3H). 表征数据与 Lu 及其同事报告的数据相符^[15].

9h, 10h, E-11h, Z-11h 的总产率 61%. 化合物 **9h** 中烷基链的甲基氢在 δ 0.87 处, **10h** 中烯烃氢在 δ 5.81~5.74 处, **E-11h** 中烯丙基氢在 δ 2.01 处, **Z-11h** 中烯丙基氢在 δ 2.08 处。从 ^1H NMR 谱上得积分比 **9h/10h/E-11h/Z-11h**: 6/1/71/22. **E-11h**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.76 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.28 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 5.53~5.31 (m, 2H), 3.91~3.71 (m, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.14~1.94 (m, 2H), 1.85~1.69 (m, 2H), 1.63 (d, $J=4.4$ Hz, 3H), 1.51~1.36 (m, 2H), 1.34 (s, 9H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 151.00, 144.00, 137.58, 130.89, 129.22, 127.79, 125.24, 84.00, 47.11, 32.12, 29.68, 27.87, 26.62, 21.60, 17.93. **Z-11h**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.76 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.28 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 5.53~5.31 (m, 2H), 3.91~3.71 (m, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.14~1.94 (m, 2H), 1.85~1.69 (m, 2H), 1.60 (d, $J=6.3$ Hz, 3H), 1.51~1.36 (m, 2H), 1.34 (s, 9H); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NNaO}_4\text{S} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 390.1710, found 390.1713.

9i, 10i, E-11i, Z-11i 的总产率 76%. 化合物 **9i** 中烷基链的甲基氢在 δ 0.94 处, **10i** 中烯烃氢在 δ 5.76~5.83 处, **11i** 中烯丙基氢在 δ 5.53~5.28 处。此时两种顺反异构体 **E-11i** 和 **Z-11i** 在核磁共振氢谱图上无法分辨, 数据几乎重合。从 ^1H NMR 谱上得积分比 **9i/10i/11i**: 9/1/90. **11i**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.53~5.28 (m, 2H), 3.90~3.80 (m, 1H), 3.90~3.80 (m, 1H), 3.77~3.65 (m, 1H), 3.55~3.43 (m, 1H), 3.42~3.28 (m, 1H), 2.14~1.91 (m, 2H), 1.89~1.34 (m, 13H); one isomer: ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 131.36, 125.05, 98.91, 67.61, 62.38, 32.50, 30.87, 29.36, 26.31, 25.62, 19.76, 18.03; the other isomer: ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 130.58, 124.06, 98.91, 67.61, 62.38, 32.50, 30.87, 29.46, 26.73, 25.62, 19.76, 12.87. 表征数据与 Xin 及其同事报告的数据相符^[16].

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **L5b~L5e, L6a~L6b, 9/10/E-11/Z-11** 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 图谱。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] (a) Zhou, Q. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 5352.
(b) Piccirilli, L.; Pinheiro, D. L. J.; Nielsen, M. *Catalysts* **2020**, *10*, 773.
- [2] (a) Zell, T.; Milstein, D. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1979.
(b) Shi, R.; Zhang, Z.; Hu, X. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1471.
(c) Li, H.; Zheng, B.; Huang, K. W. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293*~294, 116.
(d) Li, H.; Goncalves, T. P.; Lupp, D.; Huang, K. W. *ACS. Catal.* **2019**, *9*, 1619.
(e) Lawrence, M. A. W.; Green, K. A.; Nelson, P. N.; Lorraine, S. C. *Polyhedron* **2018**, *143*, 11.
(f) Hao, X.; Niu, J.; Zhao, X.; Gong, J.; Song, M. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 663 (in Chinese).
(郝新奇, 牛俊龙, 赵雪梅, 龚军芳, 宋毛平, 有机化学, **2013**, *33*, 663.)
(g) Chase, P. A.; Gossage, R. A.; van Koten, G. *Top. Organomet. Chem.* **2016**, *54*, 1.
(h) Benito-Garagorri, D.; Kirchner, K. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 201.
(i) Alig, L.; Fritz, M.; Schneider, S. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2681.
(j) Selander, N.; Szabó, K. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2048.
(k) Rohit, K. R.; Ujwaldev, S. M.; Saranya, S.; Anilkumar, G. *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 2338.
(l) Nishiyama, H. *Enantiomer* **1999**, *4*, 569.
(m) Nishiyama, H. *Adv. Catal. Processes* **1997**, *2*, 153.
(n) Johnson, J. S.; Evans, D. A. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 325.
(o) Babu, S. A.; Krishnan, K. K.; Ujwaldev, S. M.; Anilkumar, G. *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 1033.
(p) Liu, X.-Y.; Zhu, H.-B.; Shen, Y.-J.; Jiang, J.; Tu, T. *Chin. Chem. Lett.* **2017**, *28*, 350.
(q) Bao, X.; Liu, J.; Zheng, Q.; Pei, W.; Yang, Y.; Dai, Y.; Tu, T. *Chin. Chem. Lett.* **2019**, *30*, 2266.
- [3] (a) Wang, C.; Zhang, Y.; Mu, H. Jian, Z. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 4824.
(b) Viereck, P.; Krautwald, S.; Pabst, T. P.; Chirik, P. J. *J. Am.*

- Chem. Soc.* **2020**, *142*, 3923.
- (c) Schuster, C. H.; Diao, T.; Pappas, I.; Chirik, P. J. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2632.
- (d) Rummelt, S. M.; Zhong, H.; Korobkov, I.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 11589.
- (e) Peterson, P. O.; Rummelt, S. M.; Wile, B. M.; Stieber, S. C. E.; Zhong, H.; Chirik, P. J. *Organometallics* **2020**, *39*, 201.
- (f) Mukhopadhyay, T. K.; Rock, C. L.; Hong, M.; Ashley, D. C.; Groy, T. L.; Baik, M. H.; Trovitch, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4901.
- (g) Mahmood, Q.; Guo, J.; Zhang, W.; Ma, Y.; Liang, T.; Sun, W.-H. *Organometallics* **2018**, *37*, 957.
- (h) Lau, K.-C.; Jordan, R. F. *Organometallics* **2016**, *35*, 3658.
- (i) Kennedy, C. R.; Zhong, H.; Joannou, M. V.; Chirik, P. J. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 404.
- (j) Joannou, M. V.; Hoyt, J. M.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5314.
- (k) Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Guerrero, I. R.; Meli, A.; Passaglia, E.; Gragnoli, T. *Organometallics* **2004**, *23*, 6087.
- [4] (a) Mastalir, M.; Glatz, M.; Gorgas, N.; Stoeger, B.; Pittenauer, E.; Allmaier, G.; Veiros, L. F.; Kirchner, K. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 12316.
- (b) Mastalir, M.; Stoeger, B.; Pittenauer, E.; Puchberger, M.; Allmaier, G.; Kirchner, K. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3824.
- (c) Roesler, S.; Ertl, M.; Irrgang, T.; Kempe, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 15046.
- (d) Mastalir, M.; Tomsu, G.; Pittenauer, E.; Allmaier, G.; Kirchner, K. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3462.
- (e) Midya, S. P.; Pitchaimani, J.; Landge, V. G.; Madhu, V.; Balaraman, E. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 3469.
- (f) Neumann, J.; Elangovan, S.; Spannenberg, A.; Junge, K.; Beller, M. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 5410.
- (g) Bruneau-Voisine, A.; Wang, D.; Dorcet, V.; Roisnel, T.; Darcel, C.; Sortais, J. B. *J. Catal.* **2017**, *347*, 57.
- (h) Fertig, R.; Irrgang, T.; Freitag, F.; Zander, J.; Kempe, R. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 8525.
- (i) Das, U. K.; Ben-David, Y.; Diskin-Posner, Y.; Milstein, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 2179.
- (j) Das, K.; Mondal, A.; Srimani, D. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 9553.
- [5] (a) Liu, X.; Liu, B.; Liu, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 6750.
- (b) Chen, J.; Shen, X.; Lu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14455.
- [6] For Cobalt catalyzed semi-hydrogenation of alkynes see:
- (a) Tokmic, K.; Fout, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13700.
- (b) Raya, B.; Biswas S.; RajanBabu, T. V. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6318.
- (c) Li, K.; Khan, R.; Zhang, X.; Gao, Y.; Zhou, Y.; Tan, H.; Chen, J.; Fan, B. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5663.
- (d) Landge, V. G.; Pitchaimani, J.; Midya, S. P.; Subaramanian, M.; Madhu, V.; Balaraman, E. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 428.
- (e) Fu, S.; Chen, N.-Y.; Liu, X.; Shao, Z.; Luo, S.-P.; Liu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8588.
- (f) Chen, C.; Huang, Y.; Zhang, Z.; Dong, X.-Q.; Zhang, X. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4612.
- [7] Marcum, J. S.; Roberts, C. C.; Manan, R. S.; Cervarich, T. N.; Meek, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15580.
- [8] Behzad, S. K.; Amini, M. M.; Ghanbari, M.; Janghouri, M.; Anzenbacher Jr, P.; Ng, S. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 3644.
- [9] Singh, P.; Kaur, S.; Kumari, P.; Kaur, B.; Kaur, M.; Singh, G.; Bhatti, R.; Bhatti, M. *J. Med. Chem.* **2018**, *61*, 7929.
- [10] Teichert, J. F.; Zhang, S.; van Zijl A. W.; Slaa, J. W.; Minnaard, A. J.; Feringa, B. L. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4658.
- [11] Arai, S.; Koike, Y.; Hada, H.; Nishida, A. *J. Org. Chem.* **2011**, *75*, 7573.
- [12] Lee, J.; Kim, K. H.; Lee, O. S.; Choi, T. L.; Lee, H. S.; Ihee, H.; Sohn, J. H. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 7591.
- [13] Anderson, J. C.; Anguille, S.; Bailey, R. *Chem. Commun.* **2002**, *34*, 2018.
- [14] Yu, C.; Zhou, A.; He, J. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 8627.
- [15] Lu, Z.; Stahl, S. S. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1234.
- [16] Xin, M.; Bugg, T. D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10422.

(Cheng, F.)