

## 多相双金属 Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化的胺 *N*-烷基化反应合成仲胺和叔胺

赫巍, 何松波, 孙承林, 吴凯凯, 王连弟, 余正坤\*

中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023

**摘要:** 基于借氢策略、醇为烷基化试剂的胺的 *N*-烷基化反应是合成胺类化合物的绿色途径。在无外加氢源条件下, 多相双金属 Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂可高效催化醇为烷基化试剂的伯(仲)胺的 *N*-烷基化反应合成仲(叔)胺, 反应副产物为水与极少量亚胺。催化体系的底物适应性好, 目标产物收率高; 催化剂可以循环使用, 具有潜在的工业化应用前景。

**关键词:** 铂; 锡; 氧化铝; 负载型催化剂; 借氢策略; 多相催化; *N*-烷基化; 胺; 醇

中图分类号: O643 文献标识码: A

收稿日期: 2011-11-07. 接受日期: 2011-11-28.

\*通讯联系人. 电话/传真: (0411)84379227; 电子信箱: zkyu@dicp.ac.cn

基金来源: 中国科学院领域前沿创新基金 (DICP K2009D04); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2009CB825300).

## Heterogeneous Bimetallic Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyzed *N*-Alkylation of Amines: Efficient Synthesis of Secondary and Tertiary Amines

HE Wei, HE Songbo, SUN Chenglin, WU Kaikai, WANG Liandi, YU Zhengkun\*

Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

**Abstract:** *N*-Alkylation of amines with alcohols through a borrowing hydrogen strategy is a green route to amines. Heterogeneous bimetallic Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyzed the reactions of primary (secondary) amines with alcohols in the absence of external hydrogen source, efficiently affording secondary (tertiary) amines with water and a small amount of imines as the by-products. Various functional groups in the substrates were tolerated in the catalytic system. The Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was easily recycled, suggesting its potential application in the production of secondary and tertiary amines.

**Key words:** platinum; tin; alumina; supported catalyst; borrowing hydrogen; heterogeneous catalysis; *N*-alkylation; amine; alcohol

Received 7 November 2011. Accepted 28 November 2011.

\*Corresponding author. Tel/Fax: +86-411-84379227; E-mail: zkyu@dicp.ac.cn

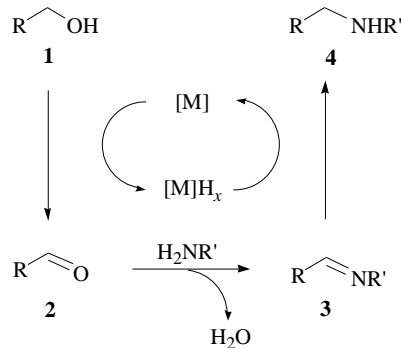
This work was supported by the Knowledge Innovation Program of the Chinese Academy of Sciences (DICP K2009D04) and the National Basic Research Program of China (973 Program, 2009CB825300).

胺是重要的有机合成原料和中间体, 广泛应用于医药、农药、食品与染料工业等领域<sup>[1]</sup>. 制备有机胺的方法很多, 其中较传统的方法是卤代烃与氨、伯胺或仲胺的烃化反应<sup>[2]</sup>. 虽然该法工艺简单, 但卤代烃多数有毒, 并且在反应过程产生的卤化氢需要用大量的碱吸收, 由此产生大量的无机盐等三废物质. 另外一种常用的方法是从醇出发, 经过脱氢形成醛或酮, 后者与伯胺缩合成亚胺, 再经 H<sub>2</sub> 催化还原来制备仲胺的三步工艺<sup>[3]</sup>. 其中醛或酮是由醇氧化而

来, 原料成本高, 并且加氢时需要较高的 H<sub>2</sub> 压力, 存在安全风险.

近年来, 以醇为烷基化试剂的胺 *N*-烷基化反应开始受到关注<sup>[4-7]</sup>. 这类反应的副产物是水, 催化过程具有很高的原子经济性; 同时大多数醇毒性很低, 有利于大规模工业应用. 然而, 由于大多数醇的亲电性较弱, 通常很难与胺发生亲电取代反应. 因此, 找到一种有效的活化醇的方法成为人们关注的焦点, 借氢策略的应用很好地解决了这一难题. 即, 醇

在催化剂作用下先脱氢,生成相应的醛或酮,后者与伯胺缩合、脱水生成亚胺,再经催化加氢还原生成相应的仲胺或叔胺<sup>[8]</sup>(见图式 1). 1981 年,文献[9,10]以  $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4$  与  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  配合物为催化剂,首次在均相条件下催化醇为烷基化试剂的胺 *N*-烷基化反应生成仲胺或叔胺,但反应条件相对苛刻. 随着研究的深入,不断出现反应条件温和的催化体系. 其中包括 Yamaguchi 研究组<sup>[11]</sup>报道的  $\text{Cp}^*\text{IrCl}_2$  催化胺的 *N*-烷基化反应以及其后报道的系列金属 Ir 配合物催化体系<sup>[12-15]</sup>; Beller 课题组<sup>[16-18]</sup>报道的金属 Ru 配合物/有机膦配体组成的催化体系; Williams 研究组<sup>[5,8,19-22]</sup>报道的  $[\text{Ru}(p\text{-cymene})\text{Cl}_2]_2$  加膦配体的催化体系; 石峰等<sup>[23]</sup>采用的  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  催化磺酰胺与醇的反应等. 但  $\text{Ru}^{[8,16-22]}$ ,  $\text{Ir}^{[11-15]}$ ,  $\text{Rh}^{[9]}$  和  $\text{Ni}^{[24]}$  等金属配合物催化体系,存在催化剂昂贵且难以分离回收等缺点.



图式 1 借氢策略

Scheme 1. Borrowing hydrogen strategy.

多相催化剂具有易于分离回收、可以循环使用的特点,可显著降低生产成本. 因此,有必要发展一种以醇为烷基化试剂的胺 *N*-烷基化合成高一级胺的多相催化体系. 近年来出现的具有代表性的相关多相催化体系有 Mizuno 研究组<sup>[25,26]</sup>的  $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{TiO}_2$  催化体系; Beller 研究组<sup>[27,28]</sup>的  $\text{Ru}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  催化体系; 石峰研究组<sup>[29-31]</sup>的  $\text{Ag}/\text{Mo}$  催

化体系. 曹勇研究组<sup>[32-36]</sup>的纳米 Au 多相催化体系等. 可见,基于借氢策略、多相催化的醇为烷基化试剂的胺 *N*-烷基化反应已经发展成为极具应用前景的合成仲胺与叔胺的绿色途径.

最近,我们首次以  $\text{Pt-Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为催化剂,基于借氢策略,一锅法由醇分别与伯胺和仲胺反应生成相应的仲胺和叔胺<sup>[37,38]</sup>. 基于此,本文着重考察了  $\text{Pt-Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂中活性组分担载量对其活性的影响,并考察了溶剂、反应温度、取代基效应等对反应的影响以及催化剂的循环使用性能.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

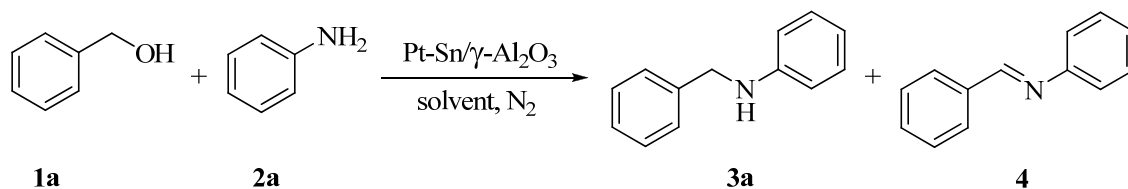
采用络合真空浸渍法制备铂锡催化剂<sup>[39,40]</sup>. 称取一定量  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  配制成浸渍液并浸渍  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . 经过浸渍后的样品于  $120^\circ\text{C}$  干燥 12 h,  $520^\circ\text{C}$  焙烧 8 h, 最后在  $470^\circ\text{C}$  管式炉中用纯  $\text{H}_2$ (99.99%) 还原 4 h, 即制得  $\text{Pt-Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂. 其中 Pt 负载量(质量分数)为 0.5%, Pt:Sn 摩尔比为 1:1~1:11. 改变浸渍液的组成成分,如加入 KCl 溶液,同上法制得  $\text{Pt-Sn-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂<sup>[40]</sup>.

### 1.2 实验方法

所用的醇、胺以及溶剂等均为分析纯,其中溶剂按传统方法干燥后使用. 产品分析在 Agilent 6890 型气相色谱仪上进行,操作条件为:进样器  $280^\circ\text{C}$ , 检测器  $280^\circ\text{C}$ ; 柱温  $50^\circ\text{C}$  保持 2 min, 然后以  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  程序升温至  $280^\circ\text{C}$  保持 10 min;  $\text{N}_2$  1.0 ml/min, 空气 400 ml/min,  $\text{H}_2$  40 ml/min, 分流比 25:1.  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR 分析在 Bruker-DRX-400 型核磁共振仪上进行(TMS 为内标,  $\text{DMSO-d}_6$  或  $\text{CDCl}_3$  为氘代溶剂).

### 1.3 醇与胺的反应

以苯醇(1a)与苯胺(2a)的反应作为模型反应进行研究(见图式 2). 具体实验步骤如下: 在 15 ml



图式 2 苯醇与苯胺的反应

Scheme 2. *N*-Alkylation of aniline with benzyl alcohol.

可密封反应管中, 加入 **1a** (108 mg, 1 mmol), **2a** (93 mg, 1 mmol), Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 (98 mg, Pt:Sn 摩尔比为 1:3), 邻二甲苯 (5 ml) 和用于搅拌的磁子. N<sub>2</sub> 置换反应体系后, 反应管密封. 油浴加热至 145 °C, 搅拌反应 8 h. 气相色谱分析可知, 苯胺转化完全, 反应混合物经离心得到催化剂, 用于下一次反应. 硅胶柱层析分离纯化 (冲洗剂为 30~60 °C, 石油醚:乙酸乙酯 = 20:1 (体积比); 产物  $R_f = 0.6$ ) 得到 *N*-苯基苯胺 (**3a**), 产物经核磁共振波谱确认, 分离收率 97%.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的筛选

多相催化剂的活性一般与其活性组分种类、担载量及载体有关. 以 **1a** 与 **2a** 的反应作为模型反应进行研究 (图式 2), 本文系统考察了 Pt-Sn-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中上述因素对其性能的影响, 结果列于表 1. 可以看出, 以单金属的 PtCl<sub>2</sub> 或 Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为催化剂时, 没有活性或活性很低 (试验 1, 2). Sn 的加入使得 Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的活性显著提高, 且随着催化剂中金属配比的变化而变化 (试验 3~9).

如图 1 所示, 随着催化剂中 Sn/Pt 摩尔比含量的增大, 产物 **3a** 的收率明显提高; 当 Sn/Pt 摩尔比为 3 时, 产物收率达最高 (97%); 继续增大催化剂中

表 1 催化剂的筛选

Table 1 Screening of catalysts

Entry	Catalyst	Pt:Sn (molar ratio)	Time (h)	Yield <sup>a</sup> (%)	
				<b>3a</b>	<b>4</b>
1	PtCl <sub>2</sub>	—	24	—	—
2	Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (I)	—	24	14	19
3	Pt-Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (II)	1:1	8	80	14
4	Pt-Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (III)	1:2	8	94	6
5	Pt-Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (IV)	1:3	8	97(95) <sup>b</sup>	3
6	Pt-Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (V)	1:5	8	94	6
7	Pt-Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (VI)	1:7	8	93	7
8	Pt-Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (VII)	1:9	8	91	9
9	Pt-Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (VIII)	1:11	8	90	10
10	Pt-Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (IV)	1:3	8	65 <sup>c</sup>	10
11	Pt-Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (IV)	1:3	8	97 <sup>d</sup>	3
12	Pt-Sn/TiO <sub>2</sub> (IX)	1:3	8	55	9
13	Pt-Sn-K/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (X) <sup>e</sup>	1:3:1 <sup>f</sup>	8	96	4
14	Pt-Sn-K/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (XI)	1:3:1 <sup>f</sup>	8	60	17

Reaction conditions: 1 mmol **1a**, 1 mmol **2a**, 0.25% Pt, 5 ml *o*-xylene, 145 °C,  $p(N_2) = 0.1$  MPa. The Pt content in catalysts I-XI is 0.5 wt%.

<sup>a</sup>Determined by GC analysis. <sup>b</sup>Isolated yield in parentheses. <sup>c</sup>0.10% Pt.

<sup>d</sup>0.50% Pt. <sup>e</sup>Catalyst X has lower acidity than catalyst XI. <sup>f</sup>Molar ratio

Pt:Sn:K = 1:3:1.

Sn/Pt 比, 产物收率反而略有下降. 这可能是由于形成了 Pt-Sn 合金, 或过多的 Sn 影响了活性金属 Pt 在催化剂表面的分散<sup>[37-40]</sup>. 另外, 当催化剂用量为 0.10% (摩尔分数) Pt 时, **3a** 收率仅为 65%, 至 0.50% Pt 时为 97%, 与 0.25% Pt 时的接近 (实验 10, 11), 可见适宜催化剂用量为 0.25% Pt. 本文还考察了不同载体对催化剂活性的影响, 发现 Pt-Sn/TiO<sub>2</sub> 催化剂的活性不及 Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 (实验 12). 催化剂 Pt-Sn-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X) 与 Pt-Sn-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (XI) 相比可知, 酸性相对较弱的催化剂表现出相对较高的催化活性 (实验 13,14).

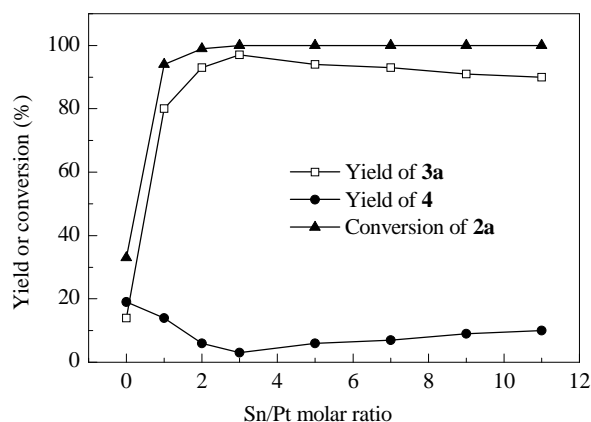


图 1 Sn/Pt 摩尔比对催化剂活性的影响

Fig. 1. The effect of Sn:Pt molar ratios on the reaction of **1a** with **2a**.

### 2.2 溶剂效应

以 Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (IV) 为催化剂, 分别在不同溶剂中进行 **1a** 与 **2a** 的反应, 在 145 °C 搅拌 8 h, 结果列于表 2. 可以看出, 在极性溶剂中反应效果不好, 在水中更是没有反应发生. 以非极性甲苯为溶剂产物 **3a** 的收率中等, 而在邻二甲苯中产物收率达 97%. 可见, 以邻二甲苯为溶剂较为适宜.

### 2.3 温度效应

以 Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (IV) 为催化剂, **1a** 与 **2a** 分别在不同温度下反应 8 h, 结果示于图 2. 可以看出, 在较低温反应时产物收率较低; 随着反应温度的升高, 目标产物收率逐渐升高, 至 145 °C 时产物收率达到 97%. 继续升高温度产物收率升高幅度不大. 综合考虑反应温度以 145 °C 为宜.

### 2.4 取代基效应

取代基是否有明显的电子效应, 可由取代基团的取代基常数  $\sigma$  与反应产物收率之间的关系进

表 2 溶剂效应  
Table 2 The effect of solvents

Entry	Solvent	Yield of <b>3a</b> <sup>a</sup> (%)
1	toluene	75
2	<i>o</i> -xylene	97
3	H <sub>2</sub> O	—
4	DMSO	17
5	MeOH	33
5	1,4-dioxane	35

Reaction condition: 1 mmol **1a**, 1 mmol **2a**, 0.25% Pt (catalyst **IV**, 98 mg), 145 °C, 5 ml solvent, 8 h,  $p(\text{N}_2) = 0.1$  MPa. <sup>a</sup>Determined by GC analysis.

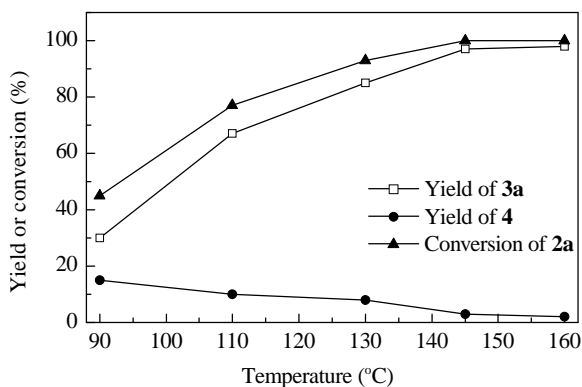


图 2 温度的影响

Fig. 2. The effect of temperature. Reaction condition: 1 mmol **1a**, 1 mmol **2a**, 5 ml *o*-xylene, 8 h,  $p(\text{N}_2) = 0.1$  MPa, 0.25% Pt (catalyst **IV**, 98 mg). Yield and conversion was determined by GC analysis.

行判断。芳胺底物苯环上取代基团的取代基常数大小顺序为： $p\text{-NO}_2$  (0.778) >  $m\text{-Cl}$  (0.373) >  $p\text{-Cl}$  (0.227) >  $p\text{-F}$  (0.062) > H (0) >  $m\text{-Me}$  (-0.069) >  $p\text{-Me}$  (-0.170) >  $p\text{-OEt}$  (-0.250) >  $p\text{-OMe}$  (-0.268)。即对甲氧基的供电子性最强，对硝基的吸电子性最强。以含不同取代基的芳胺 **2** 与苄醇 **1a** 反应 (反应式 (1))，含不同取代基的苄醇 **1** 与苯胺 **2a** 反应 (反应式 (2))，得到相应仲胺产物 **3** 的收率，结果示于图 3。可以看出，随着取代基常数  $\sigma$  的增大，相应产物 **3** 收率变化趋势不明显。只有当取代基为  $p\text{-F}$  时，目标产物的生成受到明显抑制。特别是对硝基与其它取代基有较大差别，对硝基苄醇与苯胺反应的主产物为相应的亚胺 ( $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NPh}$ )。

## 2.5 催化剂循环使用性能

考察了 Pt-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂 (**IV**) 在 **1a** 与 **2a** 反应中的循环使用性能。反应结束后经离心分离出催化剂，并分别用乙醚 (5 ml  $\times$  2)、正己烷 (1 ml  $\times$  3) 洗涤后，在 60 °C 减压干燥，再用于下一次反应。结果示于图 4。可以看出，催化剂循环使用前 3 次，活

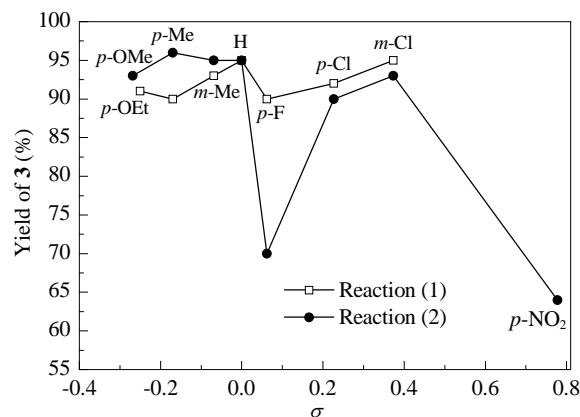
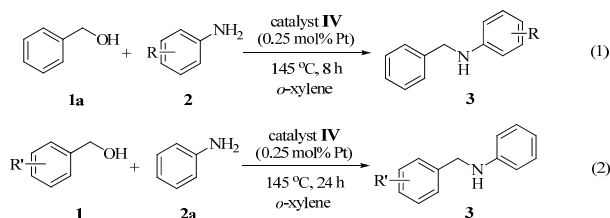


图 3 取代基效应

Fig. 3. The substituent effect. Reaction conditions: 1 mmol **1a**, 1 mmol **2**, 0.25% Pt (catalyst **IV**, 98 mg), 5 ml *o*-xylene, 145 °C,  $p(\text{N}_2) = 0.1$  MPa. Yield of **3** was determined by GC analysis.

性基本没有变化；至第 4, 5 次时，反应 8 h 后活性明显下降，延长反应时间产物收率依然可达 94%~95%。ICP 发射光谱 (ICP-OES) 检测结果表明，在循环使用过程中催化剂中金属 Pt 不流失。循环使用后期活性降低可能是因为纳米 Pt 粒子在反应过程发生聚集，使其分散度降低所致<sup>[37]</sup>。

## 2.6 机理探讨

以 Pt-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (**IV**) 为催化剂，催化醇为烷基

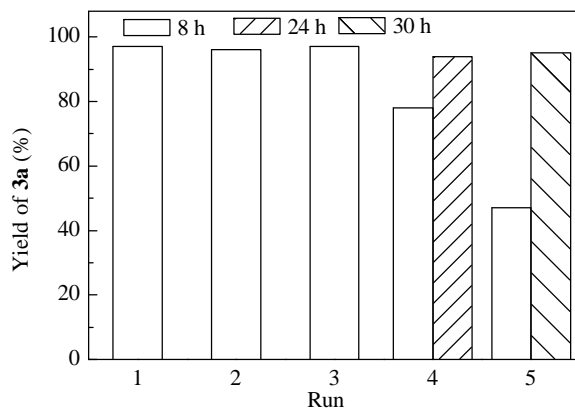


图 4 催化剂循环

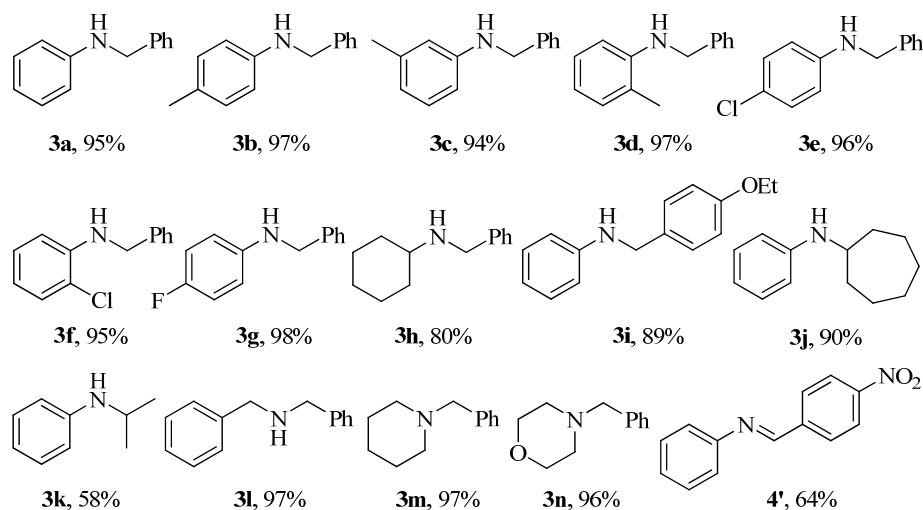
Fig. 4. Reusability of the catalyst. Reaction conditions: 1 mmol **1a**, 1 mmol **2a**, 0.25% Pt (catalyst **IV**, 98 mg), 5 ml *o*-xylene, 145 °C,  $p(\text{N}_2) = 0.1$  MPa. Yield of **3a** was determined by GC analysis.

化试剂的胺 *N*-烷基化反应过程中始终伴随有少许亚胺生成. 我们以苯甲醇 **1a** 与苯胺 **2a** 的反应作为模型进行研究 (见图式 2), 在反应 3 h, 5 h 和 8 h 后分别取样进行气相色谱分析. 结果显示, 在不同反应时间, 相应的亚胺与仲胺产物的比例没有明显变化 (**4:3a** = 3:97), 进一步表明反应过程中存在亚胺中间体. 利用苯甲醛与苯胺缩合反应生成的亚胺与苯醇在最优条件下反应 24 h, 发现产物中 31% 为 **3a**; HNMR 谱结果发现反应液中还有 ~31% 的醛. 这说明反应过程中醇首先脱氢生成醛, 然后原位形成的氢物种将亚胺还原成对应的胺.

## 2.7 仲胺与叔胺的合成

在优化的反应条件下, 伯胺或仲胺与伯醇或仲

醇分别反应生成相应的仲胺或叔胺产物 (见图式 3). 苯胺 (**2a**) 苯环上的取代基对目标产物的生成没有明显的影响 (图式 3, **3a~3g**), 产物分离收率达到 94%~97%. 环己胺也可用于反应中, 但产物 **3h** 收率只有 80%, 可能是环己胺沸点较低而使得反应不完全所致. 苄醇苯环上也可以带取代基, 如 **3i**. 当仲醇用于反应时, 产物的收率有所降低 (图式 3, **3j** 和 **3k**). 使用烷基伯胺和仲胺与醇反应时, 分别得到仲胺 **3l** (97%) 与叔胺产物 **3m** (97%) 和 **3n** (96%). 然而, 当苄醇苯环上带有强吸电子取代基硝基时, 未得到 *N*-烷基化产物, 只生成对应的亚胺 **4'** (64%). 这可能是由于此亚胺在反应条件下较稳定, 不易催化氢化还原为对应的仲胺所致.



图式 3 仲胺与叔胺的合成

Scheme 3. Direct synthesis of secondary and tertiary amines from the reactions of **1** with **2**.

## 3 结论

多相双金属 Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 对基于借氢策略、以醇为烷基化试剂的伯胺 *N*-烷基化反应具有极高的催化活性, 与文献报道最好的均相过渡金属配合物催化剂的相当. 该催化剂体系具有好的底物适应性, Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂经简单处理可分离回收, 循环使用多次后仍有较高活性. 此催化剂可能在仲胺及叔胺的生产中具有潜在的应用前景.

## 参 考 文 献

- Brown B R. The Organic Chemistry of Aliphatic Nitrogen Compounds. New York: Oxford University Press, 1994
- Salvatore R N, Yoon C H, Jung K W. *Tetrahedron*, 2001, **57**: 7785
- 长谷川祥志, 西村彻, 广田敦史 (Hasegawa S, Nishimura T, Hirota A). CN 101 331 109. 2008
- Hamid M H S A, Slatford P A, Williams J M J. *Adv Synth Catal*, 2007, **349**: 1555
- Watson A J A, Williams J M J. *Science*, 2010, **329**: 635
- Guillena G, Ramón D J, Yus M. *Chem Rev*, 2010, **110**: 1611
- Suzuki T. *Chem Rev*, 2011, **111**: 1825
- Hamid M H S A, Williams J M J. *Tetrahedron Lett*, 2007, **48**: 8263
- Grigg R, Mitchell T R B, Sutthivaiyakit S, Tongpenyai T. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1981: 611
- Watanabe Y, Tsuji Y, Ohsugi Y. *Tetrahedron Lett*, 1981, **22**: 2667
- Fujita K, Li Z, Ozeki N, Yamaguchi R. *Tetrahedron Lett*, 2003, **44**: 2687
- Fujita K-I, Yamaguchi R. *Synlett*, 2005, **4**: 560
- Fujita K-I, Enoki Y, Yamaguchi R. *Org Synth*, 2006, **83**:

- 217
- 14 Fujita K-I, Enoki Y, Yamaguchi R. *Tetrahedron*, 2008, **64**: 1943
- 15 Yamaguchi R, Kawagoe S, Asai C, Fujita K-I. *Org Lett*, 2008, **10**: 181
- 16 Tillack A, Hollmann D, Michalik D, Beller M. *Tetrahedron Lett*, 2006, **47**: 8881
- 17 Hollmann D, Tillack A, Michalik D, Jackstell R, Beller M. *Chem Asian J*, 2007, **2**: 403
- 18 Bähn S, Imm S, Mevius K, Neubert L, Tillack A, Williams J M J, Beller M. *Chem Eur J*, 2010, **16**: 3590
- 19 Hamid M H S A, Williams J M J. *Chem Commun*, 2007: 725
- 20 Hamid M H S A, Allen C L, Lamb G W, Maxwell A C, Maytum H C, Watson A J A, Williams J M J. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**: 1766
- 21 Saidi O, Blacker A J, Farah M M, Marsden S P, Williams J M J. *Chem Commun*, 2010: 1541
- 22 Waston A J A, Maxwell A C, Williams J M J. *J Org Chem*, 2011, **76**: 2328
- 23 Shi F, Tse M K, Cui X J, Gördes D, Michalik D, Thurow K, Deng Y Q, Beller M. *Angew Chem, Int Ed*, 2009, **48**: 5912
- 24 Fratt E F, Frazza E J. *J Am Chem Soc*, 1954, **76**: 6174
- 25 He J L, Kim J W, Yamaguchi K, Mizuno N. *Angew Chem, Int Ed*, 2009, **48**: 9888
- 26 Yamaguchi K, He J L, Oishi T, Mizuno N. *Chem Eur J*, 2010, **16**: 7199
- 27 Shi F, Tse M K, Pohl M-M, Brückner A, Zhang S, Beller M. *Angew Chem, Int Ed*, 2007, **46**: 8866
- 28 Shi F, Tse M K, Zhou S L, Pohl M M, Radnik J, Hübner S, Jähnisch K, Brückner A, Beller M. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**: 1775
- 29 Zhang Y, Qi X J, Cui X J, Shi F, Deng Y Q. *Tetrahedron Lett*, 2011, **52**: 1334
- 30 Cui X J, Zhang Y, Shi F, Deng Y Q. *Chem Eur J*, 2011, **17**: 1021
- 31 Cui X J, Shi F, Tse M K, Gördes D, Thurow K, Beller M, Deng Y Q. *Adv Synth Catal*, 2009, **351**: 2949
- 32 Sun H, Su F Z, Ni J, Cao Y, He H Y, Fan K N. *Angew Chem, Int Ed*, 2009, **48**: 4390
- 33 He L, Wang L C, Sun H, Ni J, Cao Y, He H Y, Fan K N. *Angew Chem, Int Ed*, 2009, **48**: 9538
- 34 He L, Lou X B, Ni J, Liu Y M, Cao Y, He H Y, Fan K N. *Chem Eur J*, 2010, **16**: 13965
- 35 Lou X B, He L, Qian Y, Liu Y M, Cao Y, Fan K N. *Adv Synth Catal*, 2011, **353**: 281
- 36 Tang C H, He L, Liu Y M, Cao Y, He H Y, Fan K N. *Chem Eur J*, 2011, **17**: 7172
- 37 He W, Wang L D, Sun C L, Wu K K, He S B, Chen J P, Wu P, Yu Z K. *Chem Eur J*, 2011, **17**: 13308
- 38 Wang L D, He W, Wu K K, He S B, Sun C L, Yu Z K. *Tetrahedron Lett*, 2011, **52**: 7103
- 39 何松波, 赖玉龙, 毕文君, 杨旭, 荣欣, 孙承林. 催化学报 (He S B, Lai Y L, Bi W J, Yang X, Rong X, Sun Ch L. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 435
- 40 He S B, Sun C L, Bai Z W, Dai X H, Wang B. *Appl Catal A*, 2009, **356**: 88