



过渡金属催化的氢氨烷基化反应

何天强¹ 郑雪静¹ 蔡 琥^{*1,2} 薛子陵^{*2}

(¹ 南昌大学化学系, 南昌 330031)

(² 美国田纳西大学化学系, 诺克斯维尔, 田纳西 37996)

摘要: 烯烃的氢氨烷基化反应作为一种原子高效反应在过去十多年中受到广泛的关注, 它通过一步反应把烷基胺上 N 的 α 位的 C-H 加成到不饱和 C-C 上形成新的氨分子, 反应没有副产物。本文综合介绍金属催化的氢氨烷基化反应近年来的研究进展, 并对其机理的研究作出概括。

关键词: 氢氨烷基化反应; 胺; 烯烃; 金属催化反应

中图分类号: O611.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)01-0053-09

DOI: 10.11862/CJIC.2014.083

Transition Metal Catalyzed Hydroaminoalkylation

HE Tian-Qiang¹ ZHENG Xue-Jing¹ CAI Hu^{*1,2} XUE Zi-Ling^{*2}

(¹ Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

(² Department of Chemistry, the University of Tennessee, Knoxville, TN 37996, USA)

Abstract: Hydroaminoalkylation of alkenes has attracted intense interest over the past few years for its high atom efficiency. In the reactions, the α C-H bonds of N-alkylamines are added to alkenes to afford new amines in a single step with no by-product. This review provides an overview of recent developments in the transition metal-catalyzed intra- and inter-molecular hydroaminoalkylation of alkenes. Mechanistic studies of the reactions are also discussed.

Key words: hydroaminoalkylation; amine; alkene; metal catalyzed reactions

胺类化合物是一类重要的有机化合物, 广泛存在于天然产物, 合成药物以及大量精细化工产品中, 鉴于当前许多胺类化合物的合成需要历经多步反应, 产生大量的副产物, 给我们的环境造成很大的压力, 因此在今天探寻新的胺类化合物的高效的原子经济的合成方法不仅在学术研究上而且在工业应用上都具有重大的价值。烯烃的氢氨烷基化反应由于其 100% 的原子利用效率一步合成含氮分子在最近越来越引起重视。与受到广泛关注的氢氨化反应将 N-H 键加成到不饱和 C-C 键上形成 C-N 和 C-H 键

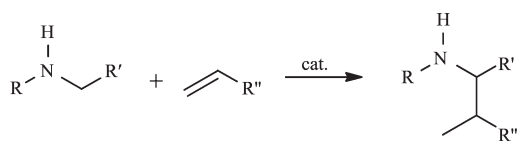
不同^[1], 氢氨烷基化反应是活化胺上 N 的 α 位的 sp^3 杂化的碳中心原子, 将其 C-H 加成到不饱和 C-C 键上形成新的胺类分子(Scheme 1)^[2-4]。

最初的关于金属催化的氢氨烷基化反应的报道出现在 30 多年前, Maspero 和 Clerici 利用 $Zr(NMe_2)_4$ 、 $Nb(NMe_2)_4$ 或 $Ta(NMe_2)_5$ 作催化剂实现了二甲基氨与末端烯烃分子间的 α 烷基化反应, 在 200 °C 的温度下反应 150 h 得到了适中产率的产物^[5]。Nugent 等随后对其机理进行了研究, 金属氮杂环丙烷被认为是该反应的重要中间体 (Scheme 2)^[6]。Buchwald^[7]和

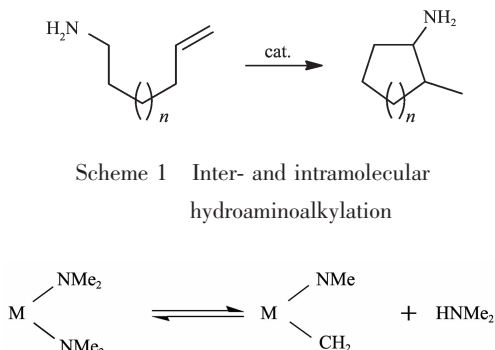
收稿日期: 2013-10-16。收修改稿日期: 2013-11-19。

国家自然科学基金(No.20861007, 21162015)、国家科技支撑计划(No.2012BAE01B02)、结构化学重点实验室开放基金(No.20100009), 和田纳西大学化学系 Ziegler Professorship 资助项目。

*通讯联系人。E-mail: caihu@ncu.edu.cn; xue@utk.edu; Tel: 0791-88109568; 会员登记号: S06N7758M1303。



Scheme 1 Inter- and intramolecular hydroaminoalkylation



Scheme 2 Azametallacyclopropane formation

Whitby^[8]等稍后分别使用化学计量的甲基氨基二茂锆进行类似的反应,分离得到了金属氮杂环丙烷中间体,并在与烯烃或炔烃的反应中得到了较高收率的产物。

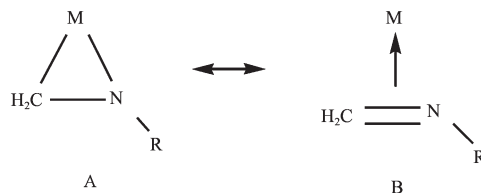
但在随后的 20 年中氢氨烷基化反应似乎没有引起重视,直到 2007 年 Hartwig 和 Herzon 发现 Ta(NMe₂)₅^[9]和[TaCl₃(NEt₂)₂]₂^[10]可以高效的催化不活泼烯烃和仲胺的氢氨烷基化反应,尤其是后者活性很高并具有很好的选择性和适用性,直接引发了近几年来对氢氨烷基化反应的研究热潮。到目前为止,已有许多基于第 4 族^[11-18]、第 5 族^[9-10,19-25]、后过渡金属^[26-30]以及主族金属^[31]的高效催化剂的报道,本文将就这些金属催化的氢氨烷基化反应的进展包括相应机理的研究以及其在不对称反应中的应用进行综合介绍。

1 氢氨烷基化反应机理

尽管已经有许多烯烃的氢氨烷基化反应能被包括 Ta^[9-10,19-25]、Ti 和 Zr^[11-18]的前过渡金属以及包括 Ru 和 Ir^[26-30]的后过渡金属催化剂催化的成功报道,但是其反应机理至今仍然不是很清楚。值得注意的是,在所有这些反应中金属氮杂环丙烷被普遍认为是催化活性中间体^[2-3,32],尽管到目前为止仍没有直接在波谱上观察到氢氨烷基化反应中瞬间的金属氮杂环丙烷中间体的形成。

金属氮杂环丙烷通常具有 2 种共振结构,一种是双阴离子 4 电子给体(A),另一种是中性 2 电子给体 η²-亚胺(B)结构(Scheme 3)。由于 B 中金属和亚胺

的 C=N 键之间存在的强反馈键作用,亚胺中的 C 和 N 可与金属分别形成 σ 单键,形成更为稳定的 A 结构。通过对 M-NCH₂R 基团的 β-H 的夺去形成 M-C 键并消除一分子的中性分子是一种合成前过渡金属氮杂环丙烷的可靠而且高效的方法^[32]。

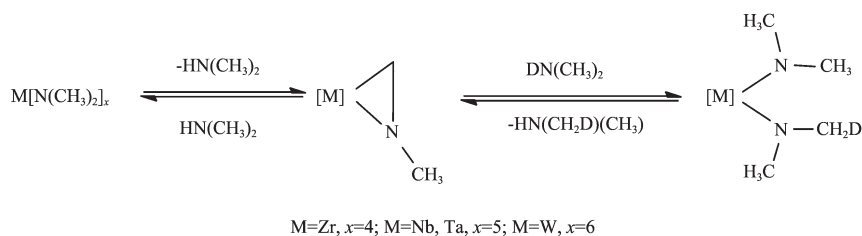
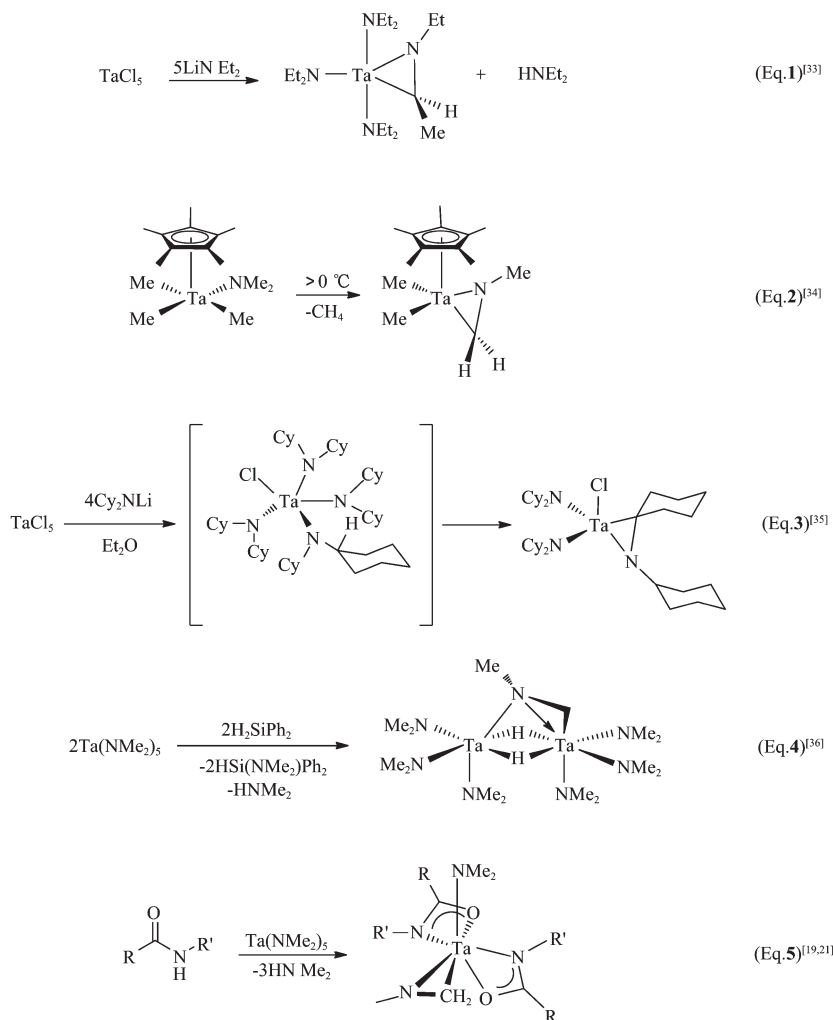


Scheme 3 Resonance forms of metallaziridine

Takahashi 等最早发现在 TaCl₅ 和 5 mol 的 LiNEt₂ 的反应中会消去一分子的二乙胺生成钽氮杂环丙烷化合物 (Scheme 4. Eq.1)^[33];随后, Bercaw 等报道了 Cp^{*}Ta(NMe₂)₂Me₃ 可以通过缓慢地消去一分子甲烷得到钽氮杂环丙烷化合物 (Scheme 4. Eq.2)^[34];1996 年, Gambarotta 及其同事在 TaCl₅ 和 4 mol 的 LiNCy₂ 反应中也得到了二环己基胺的消去产物钽氮杂环丙烷化合物,并且首次对该类化合物进行了晶体结构表征 (Scheme 4. Eq.3)^[35];我们研究小组在硅烷和 Ta(NMe₂)₅ 的反应中发现,金属氢桥键的形成会导致胺分子的消去生成桥联的钽氮杂环丙烷化合物 (Scheme 4. Eq.4)^[36];最近 Schafer 和自国甫等分别报道了在酰胺和 Ta(NMe₂)₅ 的反应中可消去三分子二甲基胺生成二酰胺基钽氮杂环丙烷化合物 (Scheme 4. Eq.5)^[19-21]。

Nugent 和 Holmes^[6]在氘标记实验中发现,将氘代二甲胺(DNMe₂)加入到前过渡金属氨基化合物中会导致氘嵌入到未配位的二甲胺的甲基中 (Scheme 5),这被认为是经过 M-C 键的氘化而形成的,从而为金属氮杂环丙烷中间体的形成提供了证据。在此基础上以第 5 族金属催化剂为代表提出了以下机理 (Scheme 6),近来的同位素标记实验以及动力学研究进一步的支持了这一反应历程^[16,37]。

在这一反应历程中,金属二氨基化合物经 C-H 键活化消去一分子胺形成金属氮杂环丙烷中间体被认为是整个催化循环过程的关键步骤,然后烯烃插入到这一中间体的 M-C 键中,紧接着 M-C 键被质子化,最后经由氨的交换释放出产物完成整个循环。Doye 等在最近的 Ti(NMe₂)₄ 催化的分子内氢氨烷基化反应的动力学研究中发现^[16],C-H 键活化形成金属氮杂环丙烷中间体的步骤为速率决定步骤 (氘同



Scheme 5 D incorporation providing evidence for the reversible formation of metallaziridine

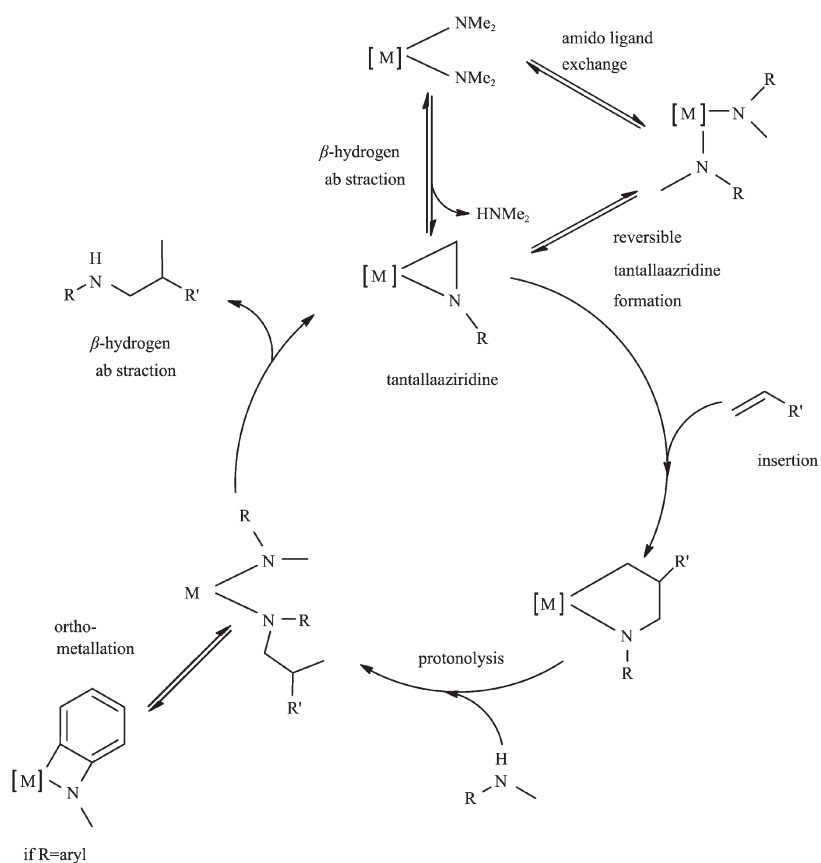
位素效应 $k_{\text{obs(1-H)}}/k_{\text{obs(1-D)}}=7.3$), 而烯烃的插入及 M-C 键的质子化均应为快速步骤。

2 前过渡金属催化剂

虽然起初的氢氨烷基化反应的研究包括了过渡金属和主族金属氨基化合物^[5], 但是, d^0 前过渡金属化合物在催化末端烯烃的氢氨烷基化反应中展现了更好的催化性能^[6]。近年来氢氨烷基化反应研究中的

催化剂多数是 d^0 的第 4 和第 5 族金属氨基化合物 (Fig.1)。

早期的氢氨烷基化反应缺点在于反应时间漫长, 往往需要较高的温度 ($\geq 160\text{ }^\circ\text{C}$), 另外底物的适用范围也有限^[5-6]。2007 年, Hartwig 和 Herzon 在氢氨烷基化反应的研究上取得了突破性的进展, 他们发现利用 $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5(\text{I})$ (4mol%~8mol%) 在 $160\sim 165\text{ }^\circ\text{C}$ 催化氮甲基苯胺与末端烯烃的反应最高可达到 96% 的产



Scheme 6 Proposed mechanism for intermolecular hydroaminoalkylation

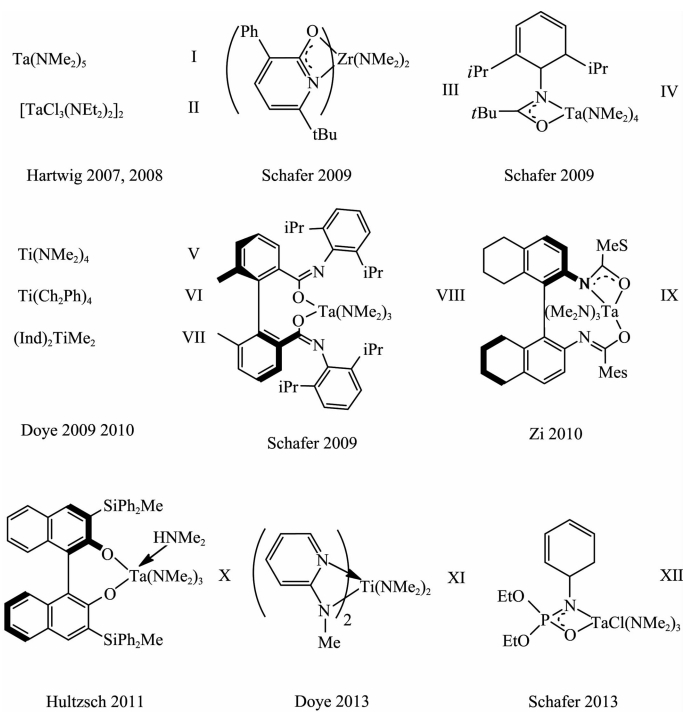


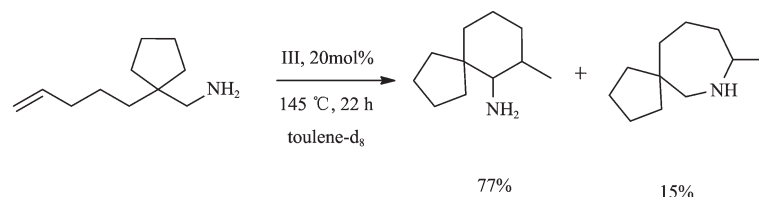
图 1 部分第 4 和第 5 族金属氢氨烷基化反应催化剂

Fig.1 Selected Groups 4 and 5 metal hydroaminoalkylation catalysts discussed in this review

率^[9]。他们随后在催化剂中引入吸电子基团,增加催化剂的亲电性,利用 $[\text{TaCl}_3(\text{NEt}_2)_2](\text{II})(2\text{mol}\%)$ 可高收率、高选择性地催化 1-辛烯和各种二烷基胺的反应(叔丁基胺不反应),拓宽了反应底物二级胺的适用范围,反应温度为 150 °C,甚至在与氮甲基苯胺反应中,反应温度即便降低到 90 °C,也能得到良好的收率^[10]。

在过去的几年中,Schafer 和她的同事们发展了一系列的氮氧配位的第 4 和第 5 族金属氨基催化剂

(**III**^[14],**IV**^[19],**VIII**^[19],**XII**^[23]),**III**由 $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ 和两当量的羟基吡啶制得,它可在 145 °C 催化各种末端氨基烯烃发生分子内氢氨烷基化反应(20mol%)(Scheme 7),得到产率为 77% 的分子内氢氨烷基化反应产物,另外还有少量的氢氨化反应产物生成(15%),令人感兴趣的是,这是首个金属催化一级胺发生氢氨烷基化反应的报道,与类似的 Ta 催化剂不同,**III**却不能催化二级胺的反应。



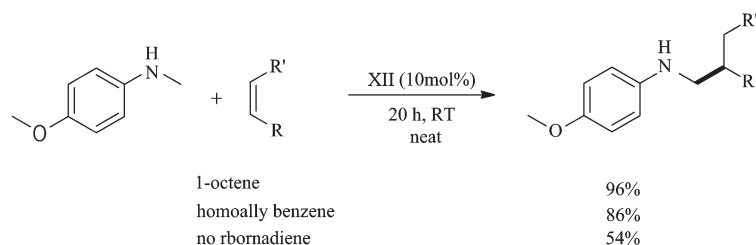
Scheme 7 Intra-molecular hydroaminoalkylation of aminoalkene with **III**

IV^[19]很容易由 $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$ 与相应的酰胺制得,**IV**的适用范围已经不局限于末端烯烃,它将发生氢氨烷基化反应的底物的范围扩大到了内烯烃、硅基保护的烯醇、二烯和含氮杂环化合物等,它可在较低的温度(110 °C)和较低的用量(5mol%)情况下,高效地催化上述底物的反应,最高产率可达 96%。迄今为止,**IV**是唯一能活化吡啶发生氢氨烷基化反应的催化剂。必须注意的是,当氮甲基苯胺被用作底物时,C-H 键的活化仅仅发生在苄基的位置而不是氮甲基的位置,而 **II**^[10]和 **X**^[23]则相反,倾向于在氮甲基的位置发生 C-H 键的活化。

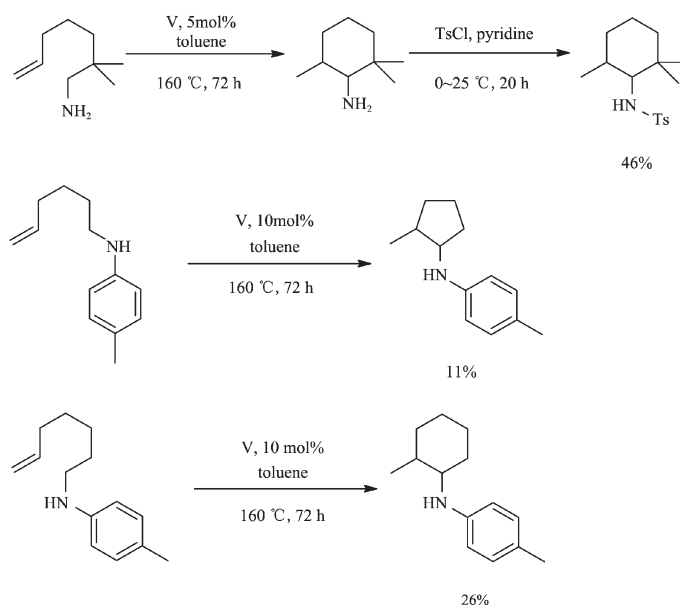
最近,Schafer 等还报道了氨基磷酸酯钽化合物 **VII**^[23]的合成,利用氨基磷酸酯这一 N、O 双齿吸电子配体对 TaCl_2Me_3 催化剂进行改进,第一次在室温下实现了对烯烃与胺的氢氨烷基化反应的催化(Scheme 8)。许多二级胺都适用于该催化体系,带富电子基团的底物较缺电子底物具有更高的产率,同时对卤素等基团表现出较好的耐受性。该体系对各种烯烃甚至无论是富电子还是缺电子苯乙烯都有较好的适用性。通常情况下,Ta 催化的氢氨烷基化反

应的产物均是支链产物,但在该体系中,当苯乙烯衍生物中存在强的吸电子基团时,直链产物明显增加,而在三甲基硅基乙烯为反应底物时,直链产物甚至成为主要产物(58%)。尤为重要的是,**VII**可以在无溶剂的条件下催化氢氨烷基化反应,并且产率有明显提高,因而在某种程度上改进了许多种胺的合成效率,具有很强的潜在实际应用价值。

Doye 等发现 **IV_B** 族 Ti 催化剂像 $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4(\text{V})$ 或 $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4(\text{VI})$ 能高效地催化分子内和分子间的氢氨烷基化反应^[12-13],而 $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ 却没有催化活性。当用 5mol% 的 $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ 催化末端氨基烯烃发生分子内氢氨烷基化反应时,在 160 °C 下反应 72 h,得到适中产率的产物(46%),而和其他带有取代基的氨基末端烯烃反应时,仅得到产率不超过 26% 的产物(Scheme 9),值得注意的是,与 **III** 催化末端氨基烯烃发生分子内氢氨烷基化的反应不同,在该反应中并无氢氨化反应的产物生成。令人感兴趣的是,他们还首次发现 **VI** 能催化苯乙烯与氮甲基苯胺的氢氨烷基化反应得到直链和支链产物(总产率 30%)^[13]。随后,他们发现用 **VII**^[15](5mol%) 来催化苯基上带有各种取代基的氮



Scheme 8 Solvent free hydroaminoalkylation with **XII**



Scheme 9 Intra-molecular hydroaminoalkylation of aminoalkene with V

甲基苯乙胺与苯乙烯的反应, 在 105 °C 下反应 24 h, 高选择性地得到支链的氢氨烷基化产物, 产率最高可达到 96%。同时, 该体系可以成功适用于多种对位取代的苯乙烯, 但 $-\text{CF}_3$ 例外 (<5%)。最近, Doye 等用 $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ 和 2-(甲基氨基) 吡啶反应定量地得到 XI^[13], 该催化剂能高效地催化二级胺与苯乙烯或其他末端烯烃的氢氨烷基化反应中, 并表现出很好的选择性, 与 Ta 催化剂不同, 直链产物为主要产物, 直链支链之比最高可达 91:9。值得关注的是, 该体系对二烷基取代的胺表现出了一定的耐受性。

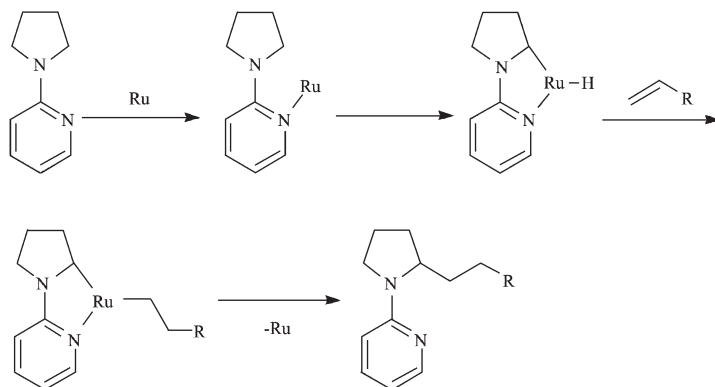
3 后过渡金属催化剂

自从 Maspero 和 Nugent 在 20 世纪 80 年代发现金属催化的氢氨烷基化反应以来, 大多数的催化剂都

是 d^0 的第 4 和第 5 族金属氨基化合物, 尽管这些化合物存在着对空气和水敏感的缺点, 但是后过渡金属催化剂在这一研究领域的报道并不多, 可能是受后过渡金属催化氢氨烷基化反应需要定位基团的局限, 到目前为止仅有几例钨基和铌基催化剂的报道。

Jun 于 1998 年报道了 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (10 mol%) 催化的 2-(苄基氨基) 吡啶与多种烯烃的氢氨烷基化反应^[26], 在 130 °C 下反应 6 h, 得到 60%~95% 的产率, 其中, 苯乙烯的产率为 70%, 这是首个后过渡金属催化氢氨烷基化反应的报道。

其后, Murai 于 2001 年报道了 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (8 mol%) 催化吡啶取代的环胺与多种烯烃的氢氨烷基化反应^[27], 在 140 °C 下反应 40~60 h, 得到单和双烷基化胺的混合物, 总产率最高达到 94%, 在该反应中, 在



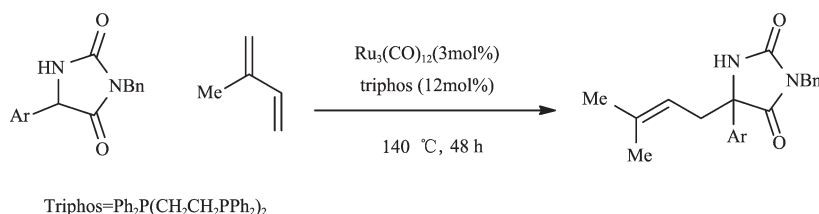
Scheme 10 Proposed mechanism for Ru catalyzed hydroaminoalkylation reaction

环胺中引入吡啶环是反应能够进行的必要因素,起到了定位基团的作用(Scheme 10)。

Shibata 随后在 2009 年发现 Ir(I)/BINAP 催化剂可以催化酰胺与炔烃的氢氨烷基化反应^[28],在 135 °C 下反应 24~96 h,得到适中产率的不饱和酰胺产物(29%~82%),如果底物中没有羰基作为定位基

团,反应则不进行。

最近,Krische 报道了 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (3mol%) 和膦(12mol%)混合体系催化异戊二烯与各种乙内酰脲的氢氨烷基化反应(Scheme 11)^[30],在 140 °C 下反应 48 h,得到较高产率的不饱和乙内酰脲产物(67%~88%)。



Scheme 11 Ru catalyzed hydroaminoalkylation of isoprene with hydantoin

4 不对称催化剂

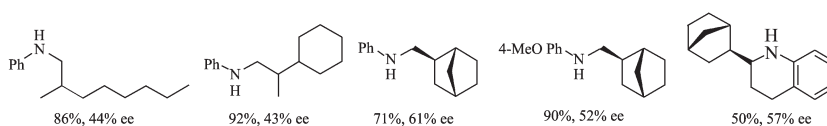
利用不对称的氢氨烷基化反应,通过在氮的 α 位上引入手性碳原子中心,100%原子经济的一步合成含氮的手性分子,是一个非常具有挑战性的研究课题。到目前为止,虽然在氢氨烷基化反应的研究方面已经取得了许多的进展,但是仅有很少几例主要基于第 5 族金属的关于催化不对称氢氨烷基化反应的手性催化剂的报道。

2009 年,Schafer 等首次报道了 Ta 催化的不对称氢氨烷基化反应^[19],他们以 $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$ 与相应的手性双酰胺反应合成了高产率手性的钽氨基化合物 VIII,通过在钽(V)中心的轴向上引入大位阻的手性基

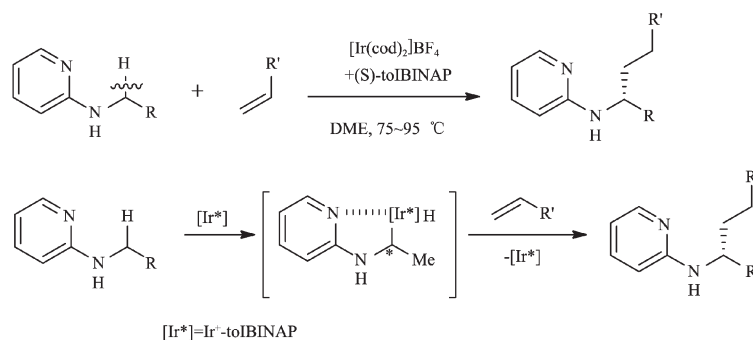
团,VIII 可以高效地催化不对称氢氨烷基化反应,并得到适中的 ee 选择性(最高达到 61%)(Scheme 12)。

随后,自国甫等报道了手性钼 IX^[20-21]可高效地不对称催化二级胺的氢氨烷基化反应,在 160 °C 下反应 48 h,转化率最高达到了 95%,通过在钼(V)中心的轴向上引入更大位阻的手性双酰胺基团,IX 展现了很好的对映选择性,ee 值最高达到了 93%。而铈的类似物则完全不发生反应。

2011 年,Hultsch 等报道了硅基取代的联萘酚与 $\text{M}(\text{NMe}_2)_5$ 反应得到一系列手性联萘酚氨基钼(X)和铈的化合物^[22],通过调变硅基上的取代基团来改变该手性催化剂的空间位阻,该催化体系对一系列的烯烃和二级胺成功实现了不对称氢氨烷基化反应



Scheme 12 Asymmetric hydroaminoalkylation using VIII



Scheme 13 Ir(I)-tolBINAP catalyzed asymmetric hydroaminoalkylation and possible mechanism

的催化, 转化率最高达到了 91%, ee 值最高达到了 80%。而且, 该催化体系首次实现了对氨基烯烃的分子内不对称氢氨烷基化反应的催化, 转化率大于 95%, ee 值最高达到了 81%。令人感兴趣的是, 其手性联萘酚氨基铈化合物较钽化合物表现出更高的活性, 反应时间明显缩短。

稍后, Shibata 等报道了手性后过渡金属 Ir(I)-tolBINAP 催化剂能够高效地不对称催化 2-(烷基氨基) 吡啶与各种取代苯乙烯的氢氨烷基化反应 (Scheme 13)^[29], 产率最高达到了 89%, ee 值最高达到了 90%, 与 1-苯基 1,3-丁二烯的反应也能以很好的转化率(84%)和对映选择性(87% ee)得到不饱和手性胺。值得注意的是, 这是首次后过渡金属不对称催化活化二级 sp^3 C-H 键发生不对称氢氨烷基化反应的报道。

5 研究展望

自从 Maspero 和 Nugent 在 20 世纪 80 年代发现金属催化的氢氨烷基化反应以来, 尤其是近几年来, 氢氨烷基化反应的研究在开发具有高反应活性、高区域选择性以及高立体选择性的催化剂方面已经取得了很大的进展, 底物的适用范围也得到了很大程度的拓宽。但是到目前为止, 大多数高效催化剂均是对空气敏感的前过渡金属催化剂, 反应往往需要较高的反应温度和较长的反应时间, 反应底物主要是不活泼烯烃和二级胺, 对其他不饱和体系包括活泼烯烃、一级胺以及二烷基胺的研究基本上很少, 另外, 在不对称催化上也缺乏深入的研究。所有这些问题, 都已成为该研究领域非常具有挑战性的研究课题。因此, 该领域在今后的研究热点应该是发展更高效、更稳定的催化体系(包括不对称催化体系), 降低反应温度, 缩短反应时间, 扩大底物的适用范围, 增强对各种官能团的耐受性, 最终实现在工业领域里的应用。

参考文献:

- [1] Müller T E, Hultsch K C, Yus M, et al. *Chem. Rev.*, **2008**, **108**:3795-3892
- [2] Roesky P W. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, **48**:4892-4894
- [3] Eisenberger P, Schafer L L. *Pure Appl. Chem.*, **2010**, **82**:1503-1515
- [4] Campos K. *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, **36**:1069-1084
- [5] Clerici M G, Maspero F. *Synthesis*, **1980**:305-306
- [6] Nugent W A, Ovenall D W, Holmes S J. *Organometallics*, **1983**, **2**:161-162
- [7] Buchwald S L, Watson B T, Wannamaker M W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, **111**:4486-4494
- [8] Coles N, Harris M C J, Whitby R J, et al. *Organometallics*, **1994**, **13**:190-199
- [9] Herzon S B, Hartwig J F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**:6690-6691
- [10] Herzon S B, Hartwig J F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**:14940-14941
- [11] Müller C, Saak W, Doye S. *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**:2731-2739
- [12] Kubiak R, Prochnow I, Doye S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, **48**:1153-1156
- [13] Prochnow I, Kubiak R, Frey O N, et al. *ChemCatChem*, **2009**, **1**:162-172
- [14] Bexrud J A, Eisenberger P, Leitch D C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**:2116
- [15] Kubiak R, Prochnow I, Doye S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, **49**:2626-2629
- [16] Prochnow I, Zark P, Müller T, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, **50**:6401-6405
- [17] Preu B T, Saak W, Doye S. *Chem. Eur. J.*, **2013**, **19**:3833-3837
- [18] Drfler J, Doye S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, **52**:1806-1809
- [19] Eisenberger P, Ayinla R O, Lauzon J M P, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, **48**:8361-8365
- [20] Zi G, Zhang F, Song H. *Chem. Commun.*, **2010**, **46**:6296-6298
- [21] Zhang F, Song H, Zi G. *Dalton Trans.*, **2011**, **40**:1547-1566
- [22] Reznichenko A, Emge T J, Audorsch S, et al. *Organometallics*, **2011**, **30**:921-924
- [23] Garcia P, Lau Y Y, Perry M R, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, **52**:9144-9148
- [24] Zhang Z, Hamel J D, Schafer L L. *Chem. Eur. J.*, **2013**, **19**:8751-8754
- [25] Payne P R, Garcia P, Eisenberger P, et al. *Org. Lett.*, **2013**, **15**:2182-2185
- [26] Jun C H, Hwang D C, Na S J. *Chem. Commun.*, **1998**:1405-1406
- [27] Chatani N, Asaumi T, Yorimitsu S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**:10935-10941
- [28] Tsuchikama K, Kasagawa K, Endo K, et al. *Org. Lett.*, **2009**, **11**:1821-1823
- [29] Pan S, Endo K, Shibata T. *Org. Lett.*, **2011**, **13**:4692-4695

-
- [30]Schmitt D C, Lee J, Dechert-Schmitt, et al. *Chem. Commun.*, **2013**,**49**:6096-6098
- [31]Horrillo-Martinez P, Hultsch K C, Gil A, et al. *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**:3311-3325
- [32]Lauzon J M P, Schafer L L. *Dalton Trans.*, **2012**:11539-11550
- [33]Takahashi Y, Onoyama N, Ishikawa Y, et al. *Chem. Lett.*, **1978**:525-528
- [34]Mayer J M, Curtis C J, Bercaw J E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**,**105**:2651-2660
- [35]Scoles L, Rupp K B P, Gambarotta S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**,**118**:2529-2530
- [36]Cai H, Chen T, Wang X, et al. *Chem. Commun.*, **2002**:230-231
- [37]Reznichenko A L, Hultsch, K C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**:3300-3311