

1,2,3- トリアゾールイリデンカルベン パラジウム π -アリル 錯体を用いる
ケトンの直接的 α -アリール化反応と溝呂木-Heck 反応

寺島貴大, 猪俣さゆり, 緒方賢一, 福澤信一

**Journal of the Institute of Science
and Engineering**

CHUO UNIVERSITY

Vol.18 2012

.....
中央大学理工学研究所論文集 第18号 2012年

1,2,3-トリアゾールイリデンカルベン パラジウム π -アリル 錯体を用いる ケトンの直接的 α -アリール化反応と溝呂木-Heck 反応

寺島 貴大[†], 猪俣 さゆり[†], 緒方賢一^{*}, 福澤信一^{*}

Direct α -Arylation of Ketones and Mizoroki-Heck Reaction Catalyzed by 1,2,3-Triazolylidene

Carbene Palladium π - Allyl Complexes

Masahiro TERASHIMA, Sayuri INOMATA, Kenichi OGATA, Shin-ichi FUKUZAWA

abstract

A catalytic efficiency of 1,2,3-triazol-5-ylidene (*tz*NHC) palladium π -allyl complexes was evaluated in α -arylation of aryl ketones with aryl chlorides. Sterically hindered 1,4-(2,6-diisopropylphenyl)-1,2,3-triazol-5-ylidene) was the most suitable *tz*NHC, and allylic ligands did not much affect the catalytic efficiency. 1,4-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,2,3-triazol-5-ylidene palladium(allyl) complex **C3** was able to be applied to the α -arylation with several aryl chlorides. **C3** also catalyzed Mizoroki-Heck reaction of aryl bromides with *n*-butyl acrylate to give the corresponding cinnamic acid esters in good yields.

1. はじめに

N-ヘテロサイクリックカルベン(NHC と略す)配位子はホスフィン配位子に比べて電子供与性が高く、遷移金属錯体の触媒活性を向上させるのに有効な配位子である。通常は、イミダゾールの二つの窒素原子に挟まれた炭素にカルベンが生成し、このカルベン炭素が金属原子に配位をする [1]。一方、イミダゾールの二つの窒素原子に挟まれていない位置に金属と配位をする、「異常」なNHCの金属錯体が生成することが知られている。最近、1,2,3-トリアゾールイリデン NHC (*tz*NHC と略す)金属錯体が報告されたが、これは「異常」NHC に分類され、通常のイミダゾールNHC に比べ電子豊富である [2]。筆者らは、*tz*NHC の電子的・立体的な多様性に注目し、ビス(*tz*NHC)パラジウム錯体や(*tz*NHC)パラジウム(π -アリル)錯体を合成し、有機ハロゲン化物と有機ホウ素化合物との鈴木-宮浦カップリング反応において触媒能を研究した [3]。これらの錯体が、活性の低い塩化アリールと有機ホウ素化合物との鈴木-宮浦カップリング反応を通常 NHC よりも効率的に触媒することを明らかにした。本研究では、ケトンの直接的 α -アリール化反応における、(*tz*NHC)パラジウム(π -アリル)錯体の触媒活性に関して検討を行った。従来のケトンの α -アリール化反応は、 α -メタルケトン (メタル=スズ, ケイ素) を出発原料に用いてハロゲン化アリールとのクロスカップリングが知られているが [4]、最近、ケトンの α 炭素-水素結合の活性化による直接的 α -アリール化反応が注目されている [5]。この方法は、金属塩の副生を減らすことができ、アトムエコノミーの高い、環境に優しい合成法である。さらに、アルケンに芳香族置換基を導入できるため、合成化学的に有用なことで知られる溝呂木-ヘック反応においても本錯体の触媒活性を検討した [6]。

[†] 中央大学大学院理工学研究科 応用化学専攻

^{*} 中央大学理工学部 応用化学科

2 結果と検討

2.1 ケトンの α -アリール化反応

1,4-ジアリール-1,2,3-トリアゾールおよび、そのトリアゾリウム塩を文献の方法に従って合成した [7]。これらの銀カルベン錯体を合成し、続いて、これらとパラジウムアリル錯体との金属交換反応により、対応する(1,4-ジアリール-1,2,3-トリアゾール-5-イリデン)パラジウム(π -アリル)錯体 **C1**–**C5** を合成した (Figure 1) [3]。

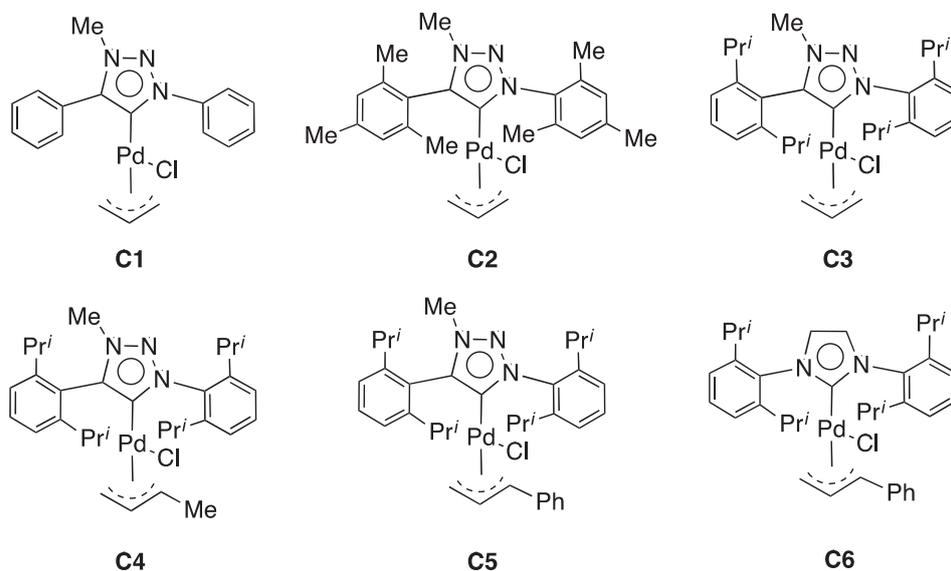
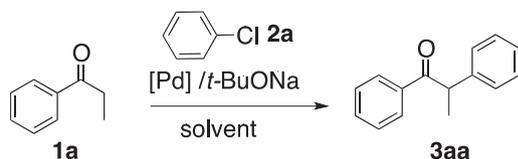


Figure 1. (NHC)Pd(π -allyl) complexes

Table 1. The reaction of propiophenone **1a** with chlorobenzene **2a**^[a]



Entry	[Pd]	Solvent	Yield (%) ^[b]
1	C1	Toluene	0
2	C2	Toluene	9
3 ^[c]	C3	Toluene	99
4 ^[d]	C3	Toluene	87
5 ^[e]	C3	Toluene	82
6	C3	THF	90
7	C3	1,4-Dioxane	98
8	C3	DMA	21

^[a] **1a** (0.5 mmol), **2a** (0.5 mmol), *tert*-BuONa (0.6 mmol), **C1**–**C3** (1.0 mol%); 70 °C, 4 h.

^[b] Determined by GC.

^[c] Reaction time was 2 h.

^[d] **C3** (0.5 mol%).

^[e] *tert*-BuOK was used.

最初に、**C1**–**C3** のパラジウムアリル錯体を用いて、プロピオフェノン(**1a**)とクロロベンゼン(**2a**)との反応の最適化を行った。触媒を反応基質に対して 1 mol% 使用し、トルエン中、ナトリウム *tert*-ブトキシド存在下、70 °C で所定の時間反応を行った。結果を Table 1 にまとめた。**C1** や **C2**, すなわち、アリール置換基がフェニル基や 2,4,6-トリメチルフェニル基を用いたときは、生成物はほとんど得られない、または、わずかに収率 9% でしか生成しなかった。**C3** (アリール置換基が 2,6-ジイソプロピルフェニル基) を用いたときは、反応はほぼ完結し定量的に生成物が得られた。触媒量を 0.5 mol% に減らしても、収率良く (87%) 生成物は得られた。塩基としてカリウム *tert*-ブトキシドも使用できるが、収率は 82% に低下した。**C3** を触媒として用いて、他の溶媒中で反応を検討したところ、テトラヒドロフラン (THF), 1,4-ジオキサンも使用できるが、ジメチルアセトアミド (DMA) 中では、収率は極めて低くなった。なお、室温で 4 時間反応を行ったが、反応の進行は遅い (収率 14%)。

以上の結果より、反応の最適条件は、溶媒はトルエン、塩基はナトリウム *tert*-ブトキシド、反応温度 70 °C と決定した。次に、この条件下で最も活性の高い **C3** と、このアリル基をクロチルおよびシンナミル基に置き換えた錯体 **C4**–**C5** を用いて (1 mol%), **1a** と **2a** との反応の転化率の経時変化を求め、触媒活性の比較検討を行った。**C5** に相当するイミダゾールカルベンパラジウム錯体 **C6** に付いても、同様の検討を行った。Figure 2 に、反応時間を横軸に、反応の収率を縦軸にしてプロットした、反応の経時変化による転化率を示す。**C3**–**C5** を比較すると、**C5** (シンナミル基) が最も早く反応を触媒し、90 分で反応はほぼ完結している。**C3** (アリル基) の反応は **C5** よりも遅く、反応の完結に 110 分以上要する。**C4** を用いると、最初の反応の立ち上がりは **C5** と同じであるが、40 分で活性を失い反応の速度が低下し、120 分後の収率は 80% となった。錯体 **C6** は最も活性な触媒であり、30 分でほぼ反応は完結している。触媒活性の順は **C6** が最も高く、次いで、このトリアゾールカルベン同族体である **C5**, そして **C3**, **C4** がほぼ同程度という順である。1,2,3-トリアゾールカルベンの方がイミダゾールカルベンよりも電子供与性が高いので、本反応において、前者のパラジウム錯体 **C5** の方が高い活性を示すと予想したが、予想に反して **C6** の方が高い触媒活性を示すという結果となった。しかしながら、90 分の反応時間で反応は完結し、定量的に生成物を生成するので、触媒としては十分使用できると考えられる。

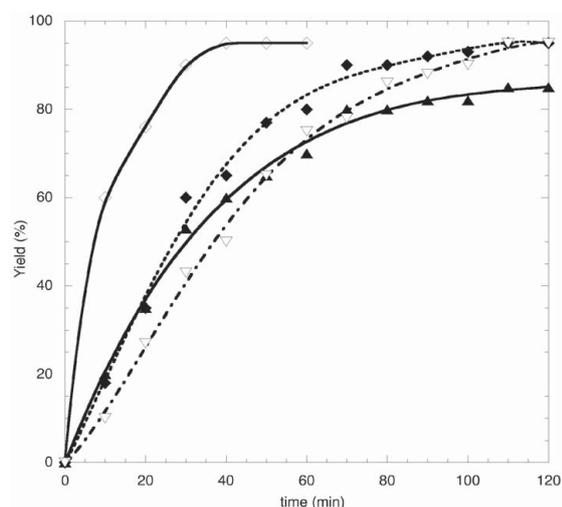
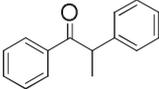
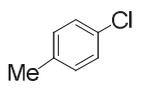
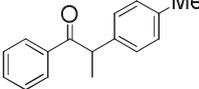
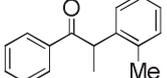
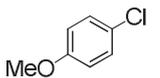
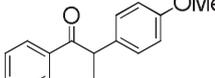
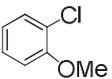
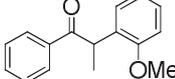
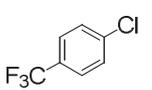
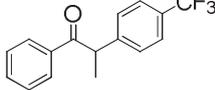
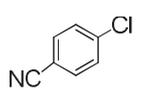
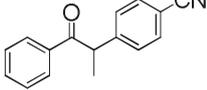
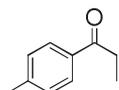
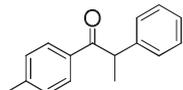
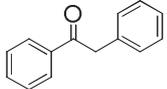
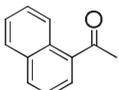
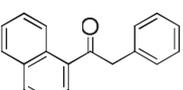
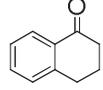
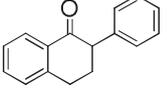


Figure 2. Time (min) vs. yield (%) plot for (tNHC)Pd(R-allyl)Cl-catalyzed α -arylation of **1a** with **2a**; 70 °C in toluene, catalyst (1 mol%). ∇ : **C3**, \blacktriangle : **C4**, \blacklozenge : **C5**, \diamond : **C6**

触媒活性に対して、アリル配位子による顕著な差が見られなかったので、合成上の簡便性から **C3** を触媒として選び、**1a** と置換クロロベンゼンとの反応の適用限界について検討を行った。反応結果を Table 2 に示す。置換クロロベンゼンに関しては、メチル基やメトキシ基のような電子供与性置換基が結合したクロロベンゼンとの反応は円滑に進行し、良い収率で生成物が得られた (entries 1–5)。*o*-位に置換基がある場合は、立体障害のためか *p*-置換の場合よりも収率が低下した。*p*-トリフルオロメチルクロロベンゼンのような電子求引

性置換基を持つ化合物との反応では収率が低下するものの、43%の収率で生成物が得られたが (entry 6), *p*-クロロベンズニトリルとは全く反応は進行しなかった (entry 7)。1a 以外の種々のアールケトンと 2a との反応に関しても検討を行った。*p*-メチルプロピオフェノンとの反応では, 1a に比べ著しく収率が低下し (entry 8), アセトフェノン (1c), 1-ナフトフェノン (1d)や α -テトラロン (1e)との反応では, 生成物の収率は低かった (entries 9–11)。

Table 2. The reaction of various ketones with aryl chlorides^[a]

Entry	Ketone	ArCl	Product	Yield (%) ^[b]
1	 1a	 2a	 3aa	88
2	1a	 2b	 3ab	82
3	1a	 2c	 3ac	69
4	1a	 2d	 3ad	92
5	1a	 2e	 3ae	85
6	1a	 2f	 3af	43
7	1a	 2g	 3ag	0
8	 1b	2a	 3ba	58 ^[c]
9	 1c	2a	 3ca	5
10	 1d	2a	 3da	23
11	 1e	2a	 3ea	12 ^[c]

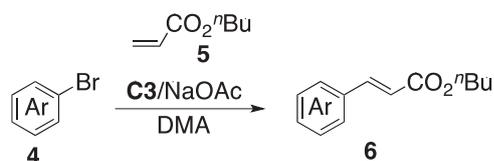
^[a] Ketone (0.5 mmol), ArCl (0.5 mmol), *tert*-BuONa (0.6 mmol), C3 (1.0 mol%); 70 °C, 2 h.

^[b] Isolated yield.

^[c] NMR yield.

2.2 溝呂木-ヘック反応

種々の臭化アリールとアクリル酸 *n*-ブチルとの溝呂木-ヘック反応を、錯体 **C3** を用いて検討した。反応の最適化の結果、1.0 mol%の触媒を用いて、酢酸ナトリウム (臭化アリールに対して等モル)、DMA 中、140 °C、8 時間の反応を最適条件と決定した。反応の結果を Table 3 にまとめた。生成物は、対応する *trans*-アリール置換ケイ皮酸エステルである。電子的に中性、および電子不足の臭化アリールとの反応からは、置換基の位置に関係なく対応する置換ケイ皮酸エステルが良い収率で生成した (entries 1-3)。*p*-ブロモトルエンや *p*-ブロモアニソールのような電子豊富な臭化アリールとの反応では、生成物の収率は低下した (entries 4-6)。特に、*o*-ブロモトルエンとの反応では、立体障害のためか、著しく収率が低下した。置換ヘテロ環のハロゲン化アリールとの反応を検討したところ、3-ブロモピリジンとの反応では生成物の収率は高かったが (entry 7)、2-ブロモピリジンとの反応では生成物の収率が低下した (entry 8)。

Table 3. Mizoroki-Heck reaction^[a]

Entry	Ar	Yield (%) ^[b]
1	Ph, 4a	99 ^[c] , 6a
2	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ , 4b	93, 6b
3	<i>o</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ , 4c	92, 6c
4	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ , 4d	77, 6d
5	<i>o</i> -MeC ₆ H ₄ , 4e	20, 6e
6	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ , 4f	56, 6f
7	3-pyridyl, 4g	99, 6g
8	2-pyridyl, 4h	21, 6h

^[a] **C3** (0.005 mmol), aryl bromide **4** (0.5 mmol), *n*-butyl acrylate **5** (0.75 mmol), NaOAc (1.0 mmol), DMA (1.5 mL); 140 °C, 8 h.

^[b] Isolated yield: *trans/cis* \cong 99.9/0.1.

^[c] Determined by GC.

3. 結論

(*tz*NHC)パラジウム (π -アリル) 錯体 **C1-C5** をケトンの直接的 α -アリール化反応に応用したところ、立体障害が大きく、また電子供与能に優れた 2,6-ジイソプロピルフェニル置換基を持つ **C3-C5** が触媒活性を示し、中でもシンナミル基を持つ **C5** が最も高い活性を示した。予想に反して、対応するイミダゾールNHCパラジウム錯体 **C6** の活性には及ばなかったが、反応時間を延長すれば、反応はほぼ完結し十分に触媒として使用できる。また、(*tz*NHC)パラジウム (π -アリル) 錯体は溝呂木-ヘック反応に適用することができ、電子求引性置換基を持つ臭化アリールとの反応が収率良く進行することが分かった。

4. 実験

4.1 一般的注意事項

空気および湿気に敏感な反応剤を使用する反応はすべて、あらかじめ 120 °C の高温により十分に乾燥したガラス器具を用いて、窒素雰囲気下において操作を行った。生成物は分取薄層クロマトグラフィー (PTLC, Wakogel B5F) により単離精製を行った。核磁気共鳴(NMR) スペクトルは Varian 社製 Mercury 300MHz NMR 装置を使用して、重水素化クロロホルム中で測定し、テトラメチルシランを内部標準に用いて化学シフト δ 値 (ppm) で表した。質量分析ガスクロマトグラフィー (GC/MS) は、Agilent Technologies 社製 5975B (イオ

ン源 EI, キャピラリー-カラム HP-5ms, 0.25 mm × 0.25 mm × 30 m) を使用して測定した。

4.2 ケトンの α -アリール化反応の一般的な実験操作

以下の反応操作は、ケトンとクロロベンゼンとの一般的な操作法である。アルゴンガス雰囲気下、磁気かくはん子の入った 3.0 mL のバイアルに *tert*-BuONa (53 mg, 0.55 mmol), パラジウム錯体 **C5** (0.005 mmol), トルエン (0.5 mL), **1a** (67 mmg, 0.5 mmol), および **2a** (56 mmg, 0.5 mmol) を加え、ふたをして密閉し、70 °C で 4 時間、マグネチックスターラーでかくはんした。飽和塩化アンモニウム水溶液で反応をクエンチした後、有機層を塩化メチレン (10 mL) で抽出、硫酸マグネシウムで乾燥、次いで、溶液をろ過した。ろ液を GC/MS を用いて分析すると目的生成物である、1,2-diphenylpropan-1-one (**3aa**) が生成していることが確認できた。ろ液をエバポレータで濃縮すると粗生成物の残渣が得られ、これを PTLC (ヘキサン/酢酸エチル = 5/1) で精製して、純粋な **3aa** を得た。生成物の構造は、文献既知の ¹H NMR のデータを参考に確認した。

1,2-Diphenylpropan-1-one (3aa). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.93 (d, 2H, *J* = 7.2 Hz), 7.43 (t, 1H, *J* = 7.2 Hz), 7.34 (t, 2H, *J* = 7.5 Hz), 7.26 (d, 2H, *J* = 3.6 Hz), 7.21–7.16 (m, 1H), 4.66 (q, 1H, *J* = 6.9 Hz), 1.52 (d, 3H, *J* = 6.9 Hz).

2-(4-Methylphenyl)-1-phenyl-1-propanone (3ab). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.98 (d, 2H, *J* = 7.2 Hz), 7.34 (m, 7H), 2.34 (s, 3H), 4.70 (q, 1H, *J* = 6.9 Hz), 1.55 (d, 3H, *J* = 6.9 Hz).

2-(2-Methylphenyl)-1-phenyl-1-propanone (3ac). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.98 (d, 2H, *J* = 7.2 Hz), 7.0–7.8 (m, 7H), 4.75 (q, 1H, *J* = 6.9 Hz), 2.50 (s, 3H), 1.47 (d, 3H, *J* = 6.9 Hz).

2-(2-Methoxyphenyl)-1-phenylpropan-1-one (3ad). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.94 (d, 2H, *J* = 7.8 Hz), 7.38 (t, 1H, *J* = 6.9 Hz), 7.31 (t, 2H, *J* = 6.6 Hz), 7.17–7.09 (m, 2H), 6.86–6.81 (m, 2H), 5.07 (q, 1H, *J* = 6.8 Hz), 3.83 (s, 3H), 1.46 (d, 3H, *J* = 6.8 Hz).

2-(4-Methoxyphenyl)-1-phenylpropan-1-one (3ae). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.95 (d, 2H, *J* = 7.8 Hz), 7.48 (t, 1H, *J* = 6.9 Hz), 7.38 (t, 2H, *J* = 6.6 Hz), 7.20 (d, 2H, *J* = 6.6 Hz), 6.82 (d, 2H, *J* = 6.6 Hz), 4.65 (q, 1H, *J* = 6.8 Hz), 3.75 (s, 3H), 1.50 (d, 3H, *J* = 6.8 Hz).

1-Phenyl-2-[4-(trifluoromethyl)phenyl]propan-1-one (3af). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.93 (d, 2H, *J* = 7.2 Hz), 7.55 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.51–7.48 (m, 1H), 7.43–7.38 (m, 4H), 4.77 (q, 1H, *J* = 6.9 Hz), 1.55 (d, 3H, *J* = 6.9 Hz).

1-(4-methylphenyl)-2-phenyl-1-propanone (3ba). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.84 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 7.35–7.25 (m, 5H), 7.16 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 4.66 (q, 1H, *J* = 6.8 Hz), 2.3 (s, 1H), 1.52 (d, 3H, *J* = 6.8 Hz).

2-(Naphthalen-1-yl)-1-phenylpropan-1-one (3da). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 8.21 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz), 7.84 (d, 2H, *J* = 7.5 Hz), 7.65 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz), 7.57 (t, 1H, *J* = 7.8 Hz), 7.48 (t, 1H, *J* = 7.2 Hz), 7.34–7.21 (m, 2H), 7.20–7.17 (m, 2H), 5.34 (q, 1H, *J* = 6.7 Hz), 1.61 (d, 3H, *J* = 6.7 Hz).

2-Phenyl- α -tetralone (3ea). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.09 (d, 1H, *J* = 7.8 Hz), 7.49 (t, 1H, *J* = 7.2 Hz), 7.35–7.23 (m, 4H), 7.18 (d, 3H, *J* = 7.2 Hz), 3.79 (t, 1H, *J* = 7.8 Hz), 3.14–2.99 (m, 2H), 2.46–2.39 (m, 2H).

4.3 溝呂木-ヘック反応の一般的操作手順

アルゴンガス雰囲気下、磁気かくはん子の入った 3 mL のバイアルに **C3** (0.005 mmol), 酢酸ナトリウム (82 mg, 1.0 mmol), DMA (1.5 mL) を加え、ついで ブロモベンゼン (0.5 mmol) とアクリル酸 *n*-ブチル (0.75 mmol) を加え、ふたをして密閉した。バイアル瓶を 140 °C で 8 時間、マグネチックスターラーでかくはんした。反応混合物を水でクエンチし、有機層を塩化メチレン (10 mL) で抽出、硫酸マグネシウムで乾燥、次いで、溶液をろ過した。ろ液を GC/MS を用いて分析すると目的生成物である、ケイ皮酸 *n*-ブチルが生成していることが確認できた。ろ液をエバポレータで濃縮すると粗生成物の残渣が得られ、これを PTLC (ヘキサン/酢酸エチル = 5/1) で精製して、純粋なケイ皮酸 *n*-ブチルを得た。

謝辞：本研究は、中央大学特別研究の研究資金補助（研究題目「異常 N^2 -ヘテロサイクリックカルベン錯体の創製とその触媒作用」）を受けました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] NHC に関する総説として、(a) S. P. Nolan (Ed.), *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006. (b) S. Díez-González (Ed.), *N-Heterocyclic Carbenes, from Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools*, RSC, Cambridge, 2011. (c) C. S. J. Cazin (Ed.), *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis*, Springer, Dordrecht, 2011.
- [2] 総説として、(a) J. D. Crowley, A.-L. Lee, K. J. Kilpin, *Aust. J. Chem.*, **64**, 1118–1132 (2011). (b) G. Guisad-Barriou, J. Bouffard, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4759–4762 (2010).
- [3] (a) T. Nakamura, K. Ogata, S.-i. Fukuzawa, *Chem. Lett.*, **39**, 920–922 (2010). (b) S. Inomata, H. Hiroki, T. Terashima, K. Ogata, S.-i. Fukuzawa, *Tetrahedron*, **67**, 7263–7267 (2011). T. Terashima, S. Inomata, K. Ogata, S.-i. Fukuzawa, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1387–1393 (2011).
- [4] (a) B. C. Hamann, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12382–12383 (1997). (b) M. Palucki, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11108–11109 (1997). (c) T. Satoh, Y. Kawamura, M. Miura, M. Nomura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36**, 1740–1742 (1997). (d) Y. Terao, Y. Fukuoka, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 101–104 (2002). (e) J. M. Fox, X. Huang, A. Chieffi, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1360–1370 (2000).
- [5] 総説として、(a) D. A. Culkin, J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **36**, 234–245 (2003). 最近の研究論文の例として、(b) J. Ahman, J. P. Wolfe, M. V. Troutman, M. Palucki, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1918–199 (1998). (c) T. Hamada, A. Chieffi, J. Ahman, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1261–1268 (2002).
- [6] 溝呂木-ヘック 反応の例(最近 3 年間), (a) S. Saito, M. Saika, R. Yamasaki, I. Azumaya, H. Masu, *Organometallics*, **30**, 1366–1373 (2011). (b) M.-H. Sie, Y.-H. Hsieh, Y.-H. Tsai, J.-R. Wu, S.-J. Chen, P. V. Kumar, J.-H. Lii, H. M. Lee, *Organometallics*, **29**, 6473–6481 (2010). (c) J.-Y. Lee, P.-Y. Cheng, Y.-H. Tsai, G.-R. Lin, S.-P. Liu, M.-H. Sie, H. M. Lee, *Organometallics*, **29**, 3901–3911 (2010). (d) G. Ren, X. Cui, Y. Fan, Y. Wu, *Tetrahedron*, **66**, 4022–4028 (2010). (e) D. Meyer, M. A. Taige, A. Zeller, K. Hohlfeld, S. Ahrens, T. Strassner, *Organometallics*, **28**, 2142–2149 (2009). (f) L.-j. Liu, F. Wang, M. Shi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1723–1728 (2009).
- [7] (a) H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2004–2021 (2001). (b) C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.*, **67**, 3057–3064 (2002). (c) T. Nakamura, T. Terashima, K. Ogata, S.-i. Fukuzawa, *Org. Lett.*, **13**, 620 (2011). (d) P. Mathew, A. Neels, M. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 13534 (2008). (e) K. Kilpin, U. S. D. Paul, A.-L. Lee, J. D. Crowley, *Chem. Commun.*, **47**, 328 (2011).