银催化炔丙醇与芳基异腈交叉偶联反应: 原子经济性合成 N-芳基-2,3-联烯酰胺

徐文帅^a 赵寿经^a 骆晓沛^a 宋金娜^{*,a} 刘建全^b
毕锡和^b 廖沛球^{*,b}

(^a 吉林大学生物与农业工程学院 长春 130022)

(^b 东北师范大学化学学院 长春 130024)

摘要 炔丙醇和芳基异腈在银催化条件下能够发生交叉偶联反应, 高产率地生成 N-芳基-2,3-联烯酰胺。该反应具有条件温和、原子经济性和底物范围宽泛等优点, 多种芳基异腈和炔丙醇均能发生交叉偶联反应, 并生成相应的 N-芳基-2,3-联烯酰胺。该方法解决了前期工作中异腈种类受限的问题, 为合成 N-芳基联烯酰胺提供了简便新途径。

关键词 炔丙醇; 芳基异腈; 碳酸银; 交叉偶联反应

Silver-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Propargylic Alcohols and Arylisocyanides: An Atom-Economic Synthesis of N-Aryl-2,3-allenamides

Xu, Wenshuai^a Zhao, Shoujing^a Luo, Xiaopei^a Song, Jinna^{*,a}
Liu, Jianquan^b Bi, Xihe^b Liao, Peiqiu^{*,b}

(^a College of Biological and Agricultural Engineering, Jilin University, Changchun 130022)

(^b Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

Abstract A silver-catalyzed cross-coupling of propargylic alcohols and aryl isocyanides to N-aryl-2,3-allenamides has been developed. This reaction is both atom and step economic and applicable to a broad scope of substrates, affording a range of synthetically useful N-aryl-2,3-allenamides in good to high yields under mild conditions. This protocol has successfully solved the problem in our previous report that the isocyanides were limited to active methylene isocyanides, provided an extremely simple way to access the synthetically useful N-aryl-2,3-allenamides.

Keywords propargylic alcohols; aryl isocyanides; silver carbonate; cross-coupling reaction

联烯是含有两个累积碳碳双键($C=C=C$)、结构独特的一类化合物, 是一类重要的有机合成中间体, 被广泛应用于各种化合物、药物及天然产物合成中^[1]。若在联烯的取代基中引入合适的亲核中心, 形成官能化联烯, 如联烯醇、联烯胺、联烯酸以及联烯酮等, 是非常有用的环化前体, 在过渡金属催化下或亲电试剂作用下能够与分子内亲核中心(氮、氧、碳)发生环化反应, 形成大小不同的环状化合物, 从而有效地构建多种杂环和碳环结构^[2]。2,3-联烯酰胺是一种特殊的官能化联烯化

合物, 能够被用来合成多种杂环化合物, 如内酰胺、呋喃亚胺、二氢吡咯^[3]、噁嗪二酮等^[4-5]。但是, 有关其合成的文献报道不多。经过文献调研, 我们发现目前使用最多的合成方法是利用联烯、炔烃及其衍生物作为反应前体来制备 2,3-联烯酰胺化合物^[3a-3c,6-8]。如图 1 所示, 主要包括: (1) $Pd(PPh_3)_4$ 催化下, 联烯基溴化物或炔丙基溴化物/甲苯磺酸盐和胺、一氧化碳(CO)通过插羰基反应制备^[3a,3b,6]; (2) 联烯或共轭炔在烷基锂试剂作用下与异氰酸酯反应生成 2,3-联烯酰胺^[3a,3c,7]; (3) 由 2,3-

* E-mail: songjin2010@jlu.edu.cn; liaopq774@nenu.edu.cn

Received May 19, 2015; revised June 15, 2015; published online June 24, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 31101010, 21202016 and 21372038).

国家自然科学基金(Nos. 31101010, 21202016 和 21372038)资助项目。

联烯酸或联烯酰氯与伯胺反应合成联烯酰胺^[3a,8]; (4) 毕锡和课题组报道的银催化端炔丙醇与对甲基苯磺酰甲基异腈生成联烯酰胺^[9b]。除此以外, 其它合成 2,3-联烯酰胺的研究方法鲜有报道^[9]。

炔丙醇是一类易得、反应性丰富的双官能化合成砌块, 羟基与碳碳三键的邻近使得炔丙醇具有与孤立炔不同的反应性能, 在有机合成中被广泛应用^[10]。近些年来, 银催化端炔参与的有机化学反应研究已经成为一个快速增长的领域^[11]。一个主要的优点在于银催化能够有效地避免端炔的氧化性偶联。在发展基于官能化炔烃的新反应基础上^[12], 毕锡和课题组^[9b]发现在银催化条件下炔丙醇与对甲基苯磺酰甲基异腈, 能够发生交叉偶联反应, 生成 2,3-联烯酰胺, 这是迄今为止第一例炔丙醇与异腈的碳碳偶联/氧迁移反应。然而, 在该反应中, 异腈的种类仅限对甲基苯磺酰甲基异腈和苄基异腈两种, 缺乏异腈的多样性。异腈是一类具有丰富反应性能的有机化合物, 类似一氧化碳(CO)具有卡宾性质, 已被广泛应用于合成各类含氮杂环化合物^[13]。芳基异腈是最为普遍、易于获得的一类异腈化合物。近年来, 策略性地利用异腈卡宾的性质向碳-金属键插入, 形成碳碳键进而合成复杂分子已经成为一个活跃的研究领域^[14]。然而, 关于异腈尤其是芳基异腈与端炔直接偶联形成碳碳键的文献报导却非常少^[15]。在进一步对炔丙醇和异腈在银催化条件下的反应体系进行研究后, 我们发现当采用碳酸银作催化剂时, 芳基异腈也能和炔丙醇发生交叉偶联反应并生成相应的 *N*-芳基-2,3-联烯酰胺化合物, 且反应可以在常温下进行, 高产率生成相应目标化合物。这一反

应具有底物范围宽泛、反应条件温和、产物产率高等优点, 解决了前期工作中异腈种类受限的问题, 为合成 *N*-芳基联烯酰胺提供了简便新途径。

1 结果与讨论

1.1 反应条件优化

首先, 以炔丙醇 **1a** 和 4-甲氧基苯基异氰 **2a** 为模板进行反应条件优化。在常温下, 考察了各类过渡金属及溶剂对反应结果的影响, 结果见表 1。使用 1,4-二氧六环为溶剂, 我们筛选了一系列常用过渡金属催化剂(表 1, Entries 1~7)。实验结果表明, 多种银盐, 如氟化银(AgF)、醋酸银(AgOAc)和碳酸银(Ag₂CO₃)都是有效的催化剂, 分别给出了 39%, 72%和 90%产率的目标化合物 **3a** (Entries 4, 6 和 7), 其中碳酸银的催化效果最好。而使用其它过渡金属催化剂, 如碘化亚铜(CuI)、氯化铜(CuCl₂)、三氯化铁(FeCl₃)和氯化镍(NiCl₂) (Entries 1~3, 5), 则反应不能进行, 未能获得目标化合物 **3a**。通过对溶剂的筛选, 发现溶剂对反应的进行有显著影响。例如, 使用乙腈、DMF 和二氯乙烷作溶剂, 分别获得 40%, 70%和 53%的产率(Entries 8~10), 远低于使用 1,4-二氧六环作溶剂时的产率(90%, Entry 7)。反应温度对反应进行也有重要影响, 如: 当反应温度升高到 40 °C 时, 产物产率略有降低(78%, Entry 11), 而反应温度继续升到 80 °C 时, 产物产率为 0%^[9b], 说明高温不利于反应进行。有趣的是, 增加反应体系中催化剂碳酸银的用量至 50 mol%或当量时, 反应进行都不完全, 不如 10 mol%碳酸银的催化效率。因此, 最佳反应条件为: 室温下, 10

图 1 合成 2,3-联烯酰胺的方法

Figure 1 Strategies for the construction of 2,3-allenamides

表 1 反应条件优化^a

Table 1 Reaction conditions optimization

Entry	Catalyst (equiv.)	Solvent	Temp./°C	Time/h	Yield ^b /%
1	CuI (0.1)	1,4-Dioxane	r.t.	0.5~1.0	0
2	CuCl ₂ (0.1)	1,4-Dioxane	r.t.	0.5~1.0	0
3	FeCl ₃ (0.1)	1,4-Dioxane	r.t.	0.5~1.0	0
4	AgF (0.1)	1,4-Dioxane	r.t.	0.5~1.0	39
5	NiCl ₂ (0.1)	1,4-Dioxane	r.t.	0.5~1.0	0
6	AgOAc (0.1)	1,4-Dioxane	r.t.	0.5~1.0	79
7	Ag ₂ CO ₃ (0.1)	1,4-Dioxane	r.t.	0.5~1.0	90
8	Ag ₂ CO ₃ (0.1)	CH ₃ CN	r.t.	0.5~1.0	40
9	Ag ₂ CO ₃ (0.1)	DMF	r.t.	0.5~1.0	70
10	Ag ₂ CO ₃ (0.1)	CH ₂ Cl ₂	r.t.	0.5~1.0	53
11	Ag ₂ CO ₃ (0.1)	1,4-Dioxane	40	0.5~1.0	78

^a 反应条件: 苯基炔丙醇(0.5 mmol), 4-甲氧基苯基异氰(0.75 mmol), 催化剂(0.1 mmol), 溶剂(2.0 mL); ^b 分离产率.

mol% Ag₂CO₃ 作催化剂, 1,4-二氧六环为溶剂, 反应 0.5~1.0 h (表 1, Entry 7).

1.2 底物适用范围研究

在最优化反应条件下, 通过改变炔丙醇的 R¹、R² 基团以及异脲的 R³ 基团, 我们进一步研究了该反应的

适用范围(表 2).

如表 2 所示, 首先, 利用对甲氧基苯基异脲(2a)分别与不同取代的炔丙醇发生反应, 研究炔丙醇对该反应的影响. 研究发现对甲氧基苯基异脲(2a)能够与含有不同取代基(甲氧基、甲基和溴)的苯基炔丙醇顺利反应,

表 2 N-芳基-2,3-联烯酰胺的合成^a

Table 2 Synthesis of N-aryl-2,3-allenamides

Entry	R ¹	R ²	R ³	3	Yield ^b /%
1	2-MeOC ₆ H ₄ (1b)	H	4-MeOC ₆ H ₄ (2a)	3b	94
2	3-MeOC ₆ H ₄ (1c)	H	4-MeOC ₆ H ₄ (2a)	3c	88
3	4-MeOC ₆ H ₄ (1d)	H	4-MeOC ₆ H ₄ (2a)	3d	91
4	2-BrC ₆ H ₄ (1e)	H	4-MeOC ₆ H ₄ (2a)	3e	82
5	3-CF ₃ C ₆ H ₄ (1f)	CH ₃	4-MeOC ₆ H ₄ (2a)	3f	72
6	4-CH ₃ C ₆ H ₅ (1g)	H	4-MeOC ₆ H ₄ (2a)	3g	84
7	2-Naphthyl (1h)	H	4-MeOC ₆ H ₄ (2a)	3h	83
8	C ₆ H ₅ (1i)	CH ₃	4-MeOC ₆ H ₄ (2a)	3i	87
9	C ₆ H ₅ (1j)	<i>n</i> -Butyl	4-MeOC ₆ H ₄ (2a)	3j	89
10	C ₆ H ₅ (1k)	C ₆ H ₅	4-MeOC ₆ H ₄ (2a)	3k	57
11	(1l)		4-MeOC ₆ H ₄ (2a)	3l	65
12	(CH ₂) ₅ (1m)		4-MeOC ₆ H ₄ (2a)	3m	0
13	C ₆ H ₅ (1n)	H	2-MeOC ₆ H ₄ (2b)	3n	81
14	C ₆ H ₅ (1n)	H	3-MeOC ₆ H ₄ (2c)	3o	87
15	C ₆ H ₅ (1n)	H	4-EtOCC ₆ H ₄ (2d)	3p	81
16	C ₆ H ₅ (1n)	H	4-C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ (2e)	3q	76
17	C ₆ H ₅ (1n)	H	<i>t</i> -Butyl (2f)	3r	0

^a 反应条件: 炔丙醇(0.5 mmol), 芳基异脲(0.75 mmol), 碳酸银(0.1 mmol), 1,4-二氧六环(2.0 mL); ^b 分离产率.

高产率生成相应的 *N*-芳基 2,3-联烯酰胺(**3b**~**3e**, **3g**)。同样, 2-萘基炔丙醇也能和异腈顺利发生反应, 以 83% 的高产率生成目标化合物 **3h**。当炔丙醇为双取代基, 即 R^1 为苯基, R^2 为甲基、丁基或苯基时, 炔丙醇上取代基的变化对反应没有影响, 能够分别以 72%, 87%, 89% 和 57% 的产率得到三取代的 2,3-联烯酰胺(**3f**, **3i**~**3k**)。此外, R^1 、 R^2 为带苯环的环烷基取代基时, 炔丙醇同样能和异腈 **2a** 顺利反应, 以很好的产率生成目标化合物 **3l** (65%, Entry 11), 但是单一环烷基取代的炔丙醇则不能和异腈发生反应(**3m**, 0%, Entry 12)。为了扩大这种方法中芳基异腈底物的适应范围, 我们进一步研究了具有不同芳基取代基的异腈和苯基炔丙醇的反应。实验表明, 不同芳基异腈同样表现出良好的反应活性。当取代基为 2-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、4-甲酸乙酯苯基或联苯基时, 产物产率都较高(76%~87%, Entries 13~16)。然而, 当异腈取代基 R^3 为脂肪族的叔丁基时, 反应不能进行(**3r**, 0%, Entry 17)。

上述实验结果表明, 银催化炔丙醇和异腈偶联反应是制备 *N*-芳基-2,3-联烯酰胺的有效途径, 各种取代的炔丙醇和芳基异腈反应都能以较好的产率生成二取代、三取代 *N*-芳基-2,3-联烯酰胺化合物。尤其是, 反应中所使用的炔丙醇都可以通过醛酮与端炔通过加成简便合成; 同时, 该方法具有易于操作、条件温和、适用于大量制备等优点。此外, 利用该方法合成的 2,3-联烯酰胺具有稳定性, 没有进一步发生氧化、聚合等反应, 有利于 *N*-芳基-2,3-联烯酰胺的进一步应用研究。

1.3 反应机理分析

根据前期工作基础及初步机理研究^[9b], 我们推测反应可能经历以下过程(图 3): 首先苯基炔丙醇 **1a** 与催化剂 Ag_2CO_3 反应形成乙炔银中间体 **A**, 并释放出 $AgHCO_3$ ^[16]。然后异腈 1,1-插入到碳-银键之间生成炔酰亚胺银络合物 **B**^[17]。络合物 **B** 在 $AgHCO_3$ 存在下发生重排, 该重排过程可能涉及一系列的氢迁移和银移位, 从而转变成中间体 **C** 和 Ag_2CO_3 。中间体 **C** 很容易通过酰胺-羟基炔亚胺互变异构转化成目标化合物 **3a**。

2 结论

本文介绍了一种碳酸银催化剂催化的炔丙醇和芳基异腈的交叉偶联反应, 生成一系列 *N*-芳基-2,3-联烯酰胺类化合物。该反应具有条件温和、原子经济性以及产物产率高等优点。在前期工作基础上, 我们扩展了炔丙醇和异腈的底物范围, 从而为合成 *N*-芳基联烯酰胺提供了一条新途径。目前, 联烯酰胺及其衍生物的生物活性测试以及合成应用方面的研究正在进行中。

图 3 可能的反应机理

Figure 3 The possible reaction mechanism

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

所用试剂均为市售的分析纯, 除特别说明外, 未经进一步处理。¹H NMR 和 ¹³C NMR 用 Varian INOVA-500 测定, 以 TMS 为内标, $CDCl_3$ 作溶剂; 高分辨质谱使用 Bruker micrOTOF II 仪器测定; 熔点用 X-4 数字显示显微熔点测定仪; 柱层析使用青岛海洋化工厂生产的硅胶 G (颗粒度 10~40 μm)。

3.2 实验方法

以合成 *N*-(4-甲氧基苯基)-4-苯基-2,3-联烯酰胺(**3a**)为例, 取一个 25 mL 的烧瓶, 向反应瓶中加入炔丙醇(1.0 mmol)、二氧六环(2.0 mL)和碳酸银(10 mol%), 搅拌使其溶解; 然后向反应瓶中加入芳基异腈(1.5 mmol), 充分搅拌, 于 25 $^{\circ}C$ 下反应约 1.0 h, 用 TLC 检测反应的进程, 直至底物消失为止。反应结束后, 减压浓缩, 经硅胶柱层析分离, 用石油醚/乙酸乙酯($V:V=10:1$), 纯化得到 **3a** (228 mg, 90%)。用类似的方法合成 **3b**~**3r**。

N-(4-甲氧基苯基)-4-苯基-2,3-丁二烯酰胺(**3a**): 白色固体。m.p. 165~166 $^{\circ}C$; ¹H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.77 (s, 3H), 6.15 (d, $J=6.5$ Hz, 1H), 6.73 (d, $J=6.5$ Hz, 1H), 6.84 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.28~7.45 (m, 7H), 7.55 (s, 1H); ¹³C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ : 55.4, 95.9, 100.4, 114.1, 121.6, 127.5, 128.5, 129.0, 130.6, 130.9, 156.4, 161.7, 209.2; HRMS (ESI) calcd for $C_{17}H_{16}NO_2$ $[M+H]^+$ 266.3143, found 266.3155。

4-(2-甲氧基苯基)-*N*-(4-甲氧基苯基)-2,3-丁二烯酰胺(**3b**): 白色固体。m.p. 151~152 $^{\circ}C$; ¹H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.77 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 6.03 (d, $J=6.5$ Hz, 1H), 6.83 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 6.90~7.01 (m, 3H), 7.25~7.34 (m, 2H), 7.42 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 7.77 (s, 1H);

^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 55.4, 55.6, 94.3, 94.6, 111.2, 114.1, 119.7, 121.1, 121.3, 128.9, 129.6, 131.0, 156.3, 156.6, 162.4, 210.2; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NO}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 296.3403, found 296.3420.

4-(3-甲氧基苯基)-*N*-(4-甲氧基苯基)-2,3-丁二烯酰胺(**3c**): 白色固体. m.p. 158~159 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.79 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 6.14 (d, $J=6.5$ Hz, 1H), 6.70 (d, $J=6.5$ Hz, 1H), 6.80~6.91 (m, 4H), 6.96 (d, $J=7.0$ Hz, 1H), 7.27~7.33 (m, 1H), 7.41 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.49 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 55.3, 55.4, 96.0, 100.4, 112.6, 114.1, 114.3, 120.1, 121.6, 130.0, 130.6, 132.3, 156.4, 160.4, 161.6, 209.1; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NO}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 296.3403, found 296.3415.

N,4-双(4-甲氧基苯基)-2,3-丁二烯酰胺(**3d**): 白色固体. m.p. 157~158 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.78 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 6.11 (d, $J=6.5$ Hz, 1H), 6.70 (d, $J=6.5$ Hz, 1H), 6.84 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.91 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.29 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.41 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.49 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 55.36, 55.44, 95.9, 100.0, 114.1, 114.5, 121.5, 122.9, 128.7, 130.6, 156.4, 159.9, 161.9, 208.7; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NO}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 296.3403, found 296.3415.

4-(2-溴苯基)-*N*-(4-甲氧基苯基)-2,3-丁二烯酰胺(**3e**): 白色固体. m.p. 165~166 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.78 (s, 3H), 6.16 (d, $J=6.5$ Hz, 1H), 6.85 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 7.11~7.21 (m, 2H), 7.30 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.42 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.60 (d, $J=8.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 55.5, 95.9, 99.4, 114.1, 121.7, 123.1, 127.8, 129.0, 129.7, 130.6, 130.9, 133.3, 156.5, 161.3, 210.0; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{BrNO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 345.2104, found 345.2118.

N-(4-甲氧基苯基)-4-(3-(三氟甲基)苯基)-2,3-戊二烯酰胺(**3f**): 白色固体. m.p. 196~197 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 2.70 (d, $J=2.5$ Hz, 3H), 3.76 (s, 3H), 6.09 (q, $J=2.5$ Hz, 1H), 6.81~6.87 (m, 2H), 7.44 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.50 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.56 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.60~7.66 (m, 2H), 7.71 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 16.4, 55.4, 94.4, 106.2, 114.1, 121.8, 122.5 (q, $J=3.8$ Hz), 123.8 (q, $J=272$ Hz), 124.7 (q, $J=3.8$ Hz), 129.2, 129.4, 130.7, 131.1 (q, $J=32.2$ Hz), 135.2, 156.5, 161.9, 209.0; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{F}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 348.1211, found 348.1223.

N-(4-甲氧基苯基)-4-(对甲苯基)-2,3-丁二烯酰胺

(**3g**): 白色固体. m.p. 175~176 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 2.37 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 6.12 (d, $J=6.0$ Hz, 1H), 6.71 (d, $J=6.0$ Hz, 1H), 6.84 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), 7.26 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), 7.41 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.49 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 21.2, 55.4, 95.8, 100.3, 114.1, 121.6, 127.4, 127.9, 129.7, 130.7, 138.6, 156.4, 161.8, 209.1; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 280.3409, found 280.3410.

N-(4-甲氧基苯基)-4-(萘-2-基)-2,3-丁二烯酰胺(**3h**): 白色固体. m.p. 177~178 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.77 (s, 3H), 6.21 (d, $J=6.0$ Hz, 1H), 6.83 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.90 (d, $J=6.0$ Hz, 1H), 7.36~7.63 (m, 6H), 7.73~7.90 (m, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 55.4, 96.1, 100.8, 114.1, 121.6, 124.5, 126.5, 126.7, 127.0, 127.8, 127.9, 128.4, 128.9, 130.7, 133.2, 133.5, 156.5, 161.7, 209.7; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 316.3730, found 316.3741.

N-(4-甲氧基苯基)-4-苯基-2,3-戊二烯酰胺(**3i**): 白色固体. m.p. 175~176 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 2.27 (d, $J=3.0$ Hz, 3H), 3.77 (s, 3H), 6.03 (q, $J=3.0$ Hz, 1H), 6.83 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.31 (t, $J=7.0$ Hz, 1H), 7.36~7.42 (m, 4H), 7.42~7.47 (m, 2H), 7.51 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 16.5, 55.4, 94.0, 107.2, 114.1, 121.7, 126.1, 128.1, 128.8, 130.8, 133.9, 156.4, 162.4, 208.4; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 280.3409, found 280.3418.

N-(4-甲氧基苯基)-4-苯基-2,3-辛二烯酰胺(**3j**): 白色固体. m.p. 173~174 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.96 (t, $J=7.5$ Hz, 3H), 1.40~1.51 (m, 2H), 1.57~1.65 (m, 2H), 2.55~2.70 (m, 2H), 3.79 (s, 3H), 6.07 (t, $J=3.0$ Hz, 1H), 6.85 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.31 (t, $J=7.0$ Hz, 1H), 7.36~7.42 (m, 4H), 7.42~7.48 (m, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 13.9, 22.5, 29.6, 29.9, 55.5, 95.2, 112.6, 114.1, 121.5, 126.3, 128.2, 128.8, 130.8, 133.6, 156.3, 162.5, 207.9; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{NO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 322.1807, found 322.1811.

N-(4-甲氧基苯基)-4,4-二苯基-2,3-丁二烯酰胺(**3k**): 白色固体. m.p. 208~209 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.78 (s, 3H), 6.23 (s, 1H), 6.86 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 7.35~7.43 (m, 12H), 7.48 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 55.5, 94.8, 114.1, 121.7, 126.7, 128.59, 128.62, 128.8, 130.7, 133.9, 156.5, 161.9, 209.3; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{NO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 342.1489, found 342.1500.

3-(3,4-二氢萘-1(2H)-亚基)-*N*-(4-甲氧基苯基)丙烯

酰胺(**3l**): 白色固体. m.p. 165~166 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 1.95~2.04 (m, 2H), 2.68~2.78 (m, 2H), 2.88 (t, *J*=6.0 Hz, 2H), 3.78 (s, 3H), 6.05 (t, *J*=3.0 Hz, 1H), 6.84 (d, *J*=9.0 Hz, 2H), 7.15~7.23 (m, 3H), 7.39 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 7.42~7.46 (m, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ: 22.7, 28.3, 29.7, 55.5, 95.1, 108.4, 114.1, 121.6, 126.5, 127.3, 128.1, 128.3, 129.7, 130.8, 137.2, 156.3, 162.5, 205.8; HRMS (ESI) calcd for C₂₀H₂₀NO₂ [M+H]⁺ 306.3782, found 306.3792.

N-(2-甲氧基苯基)-4-苯基-2,3-丁二烯酰胺(**3n**): 白色固体. m.p. 151~152 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 3.71 (s, 3H), 6.14 (d, *J*=6.0 Hz, 1H), 6.76 (d, *J*=6.0 Hz, 1H), 6.82 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 6.91~7.09 (m, 2H), 7.24~7.45 (m, 5H), 8.36 (t, *J*=8.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ: 55.6, 96.2, 100.3, 109.9, 119.4, 121.1, 123.7, 127.38, 127.43, 128.3, 128.9, 131.1, 147.7, 161.6, 209.8; HRMS (ESI) calcd for C₁₇H₁₆NO₂ [M+H]⁺ 266.3143, found 266.3155.

N-(3-甲氧基苯基)-4-苯基-2,3-丁二烯酰胺(**3o**): 白色固体. m.p. 193~195 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 3.78 (s, 3H), 6.15 (d, *J*=6.5 Hz, 1H), 6.65 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 6.76 (d, *J*=6.5 Hz, 1H), 6.96 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.19 (t, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.27~7.34 (m, 2H), 7.34~7.42 (m, 4H), 7.59 (s, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ: 55.3, 96.1, 100.6, 105.2, 110.2, 111.7, 127.5, 128.6, 129.1, 129.6, 130.7, 138.7, 160.1, 161.8, 209.3; HRMS (ESI) calcd for C₁₇H₁₆NO₂ [M+H]⁺ 266.3143, found 266.3154.

4-(4-苯基-2,3-丁二烯酰基)苯甲酸乙酯(**3p**): 白色固体. m.p. 126~128 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 1.36 (t, *J*=7.0 Hz, 3H), 4.34 (q, *J*=7.0 Hz, 2H), 6.19 (d, *J*=6.5 Hz, 1H), 6.72 (d, *J*=6.5 Hz, 1H), 7.26~7.35 (m, 5H), 7.62 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 7.96 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 8.23 (s, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ: 14.2, 60.8, 95.6, 100.7, 118.7, 125.8, 127.4, 128.5, 128.9, 130.5, 130.6, 141.8, 162.2, 166.0, 210.3; HRMS (ESI) calcd for C₁₉H₁₈NO₃ [M+H]⁺ 308.1287 found 308.1289.

N-([1,1'-联苯]-4-基)-4-苯基-2,3-丁二烯酰胺(**3q**): 白色固体. m.p. 178~179 °C; ¹H NMR (500 MHz, DMSO) δ: 6.44 (d, *J*=6.5 Hz, 1H), 6.99 (d, *J*=6.5 Hz, 1H), 7.23~7.40 (m, 6H), 7.44 (t, *J*=7.5 Hz, 2H), 7.65 (d, *J*=8.5 Hz, 4H), 7.75 (d, *J*=8.5 Hz, 1H), 10.31 (s, 1H); ¹³C NMR (DMSO, 125 MHz) δ: 95.5, 99.3, 120.2, 126.8, 127.5, 127.6, 127.7, 128.4, 129.42, 129.46, 132.2, 135.7, 139.0, 140.1, 161.9, 212.8; HRMS (ESI) calcd for

C₂₂H₁₈NO [M+H]⁺ 312.3843, found 312.3856.

辅助材料(Supporting Information) 目标化合物 **3a**~**3q** 的 ¹H NMR, ¹³C NMR 和 HRMS 的数据及分析图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Brummond, K. M.; Chen, H. In *Modern Allene Chemistry*, Eds.: Krause, N.; Hashmi, A. S. K., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 1041. (b) Ma, S. In *Topics in Organometallic Chemistry*, Ed.: Tsuji, J., Springer-Verlag, Heidelberg, **2005**. (c) Ma, S. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2829. (d) Aubert, C.; Fensterbank, L.; Garcia, P.; Malacria, M.; Simonneau, A. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1954. (e) Krause, N.; Winter, C. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1994. (f) Lopez, R.; Mascarenas, J. L. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 418. (g) Rivera-Fuentes, P.; Diederich, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 2818. (h) Yu, S.; Ma, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 3074.
- [2] (a) Bates, R. W.; Satcharoen, V. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 12. (b) Ma, S. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 701. (c) Ma, S. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1679.
- [3] (a) Ma, S.-M.; Xie, H.-X. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6575. (b) Ma, S.-M.; Xie, H.-X. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 251. (c) Nedolya, N. A.; Brandsma, L. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1569. (d) Chen, G.; Zhang, Y.; Fu, C.; Ma, S. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 2332. (e) Chen, G.; Li, Y.; Fu, C.; Ma, S. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4547. (f) Ma, S.; Xie, H. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3801. (g) Ma, S.; Gu, Z.; Yu, Z. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6291.
- [4] Chen, G.; Fu, C.; Ma, S. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2900.
- [5] Yuan, W.; Zhang, X.; Yu, Y.; Ma, S. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7193.
- [6] (a) Trieu, N. D.; Elsevier, C. J.; Vrieze, K. J. *Organomet. Chem.* **1987**, *325*, C23. (b) Marshall, J. A.; Wallace, E. M. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3238.
- [7] Tomida, Y.; Nagaki, A.; Yoshida, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3744.
- [8] (a) Himbert, G.; Schlindwein, H.-J. *Z. Naturforsch.* **1992**, *47b*, 1785. (b) Himbert, G.; Schlindwein, H.-J. *Liebigs Ann. Chem.* **1997**, 435.
- [9] (a) Crouch, I. T.; Neff, R. K.; Frantz, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4970. (b) Liu, J.; Liu, Z.; Wu, N.; Liao, P.; Bi, X. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2154.
- [10] Cera, G.; Piscitelli, S.; Chiarucci, M.; Fabrizi, G.; Goggiamani, A.; Ramon, R. S.; Nolan, S. P.; Bandini, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 9891.
- [11] Harmata, M. *Silver in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, **2010**.
- [12] (a) Liu, Z.; Liu, J.; Zhang, L.; Liao, P.; Song, J.; Bi, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 5305. (b) Fang, Z.; Liao, P.; Yang, Z.; Wang, Y.; Zhou, B.; Yang, Y.; Bi, X. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *5*, 924. (c) Fang, G.; Li, J.; Wang, Y.; Gou, M.; Liu, Q.; Li, X.; Bi, X. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4126. (d) Liu, J.; Fang, Z.; Zhang, Q.; Liu, Q.; Bi, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 6953. (e) Liu, Y.; Barry, B.-D.; Yu, H.; Liu, J.; Liao, P.; Bi, X. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2608.

- (f) Fang, Z.; Yuan, H.; Liu, Y.; Tong, Z.; Li, H.; Yang, J.; Barry, B.-D.; Liu, J.; Liao, P.; Zhang, J.; Liu, Q.; Bi, X. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8802.
- (g) Yang, Z.-L.; Liao, P.-Q.; Li, X.-Q.; Bi, X.-H. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, 35, 610 (in Chinese).
- (杨宗莲, 廖沛球, 李兴奇, 毕锡和, 有机化学, **2015**, 35, 610.)
- [13] (a) Nenajdenko, V. G. *Isocyanide Chemistry: Applications in Synthesis and Material Science*, 1st ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- (b) Wang, H.; Xu, B. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, 35, 588 (in Chinese).
- (王浩, 许斌, 有机化学, **2015**, 35, 588.)
- [14] Qiu, G.; Ding, Q.; Wu, J. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 5257.
- [15] Barnea, E.; Andrea, T.; Kapon, M.; Berthet, J.-C.; Ephritikhine, M.; Eisen, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10860.
- [16] Létinois-Halbes, U.; Pale, P.; Berger, S. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 9185.
- [17] Trost, B. M.; Chung, C. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10358.

(Li, L.; Lu, Z.)