PhI(OAc)₂/I₂ 介导下氮烷氧基酰胺的氧化自身偶联成酯的方法

段希焱^{*,†,a} 段希斌^{†,b} 杨 坤^a 王志成^a 张 璐^a
 佟 悦^a 刘浩哲^a 杜 珂^a 唐榕泽^a

(^a 河南科技大学化工与制药学院 洛阳 471023)

(^b 郑州大学附属郑州中心医院 郑州 450007)

摘要 一系列取代的氮烷氧基酰胺衍生物能够在 PhI(OAc)₂/I₂ 催化下转化成相应的酯。这个新颖的合成策略能够有效地合成酯类化合物。该反应具有原料易得, 反应温和, 底物范围广, 非过渡金属催化等特点。

关键词 高价碘; 氮烷氧基酰胺; 酯; 氧化偶联

PhI(OAc)₂/I₂-Mediated Oxidative Homocoupling of *N*-Alkoxyamides: An Approach to Esters

Duan, Xiyan^{*,†,a} Duan, Xibin^{†,b} Yang, Kun^a Wang, Zhicheng^a
 Zhang, Lu^a Tong, Yue^a Liu, Haozhe^a Du, Ke^a Tang, Rongze^a

(^a School of Chemical Engineering & Pharmaceuticals, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023)

(^b Zhengzhou Central Hospital Affiliated to Zhengzhou University, Zhengzhou 450007)

Abstract A variety of substituted *N*-alkoxyamides derivatives were found to be converted to the corresponding esters mediated by PhI(OAc)₂/I₂. This novel strategy allows for an efficient synthesis of esters and is highlighted by appealing features such as readily available of the starting material, mild reaction condition, wide substrate scope and transition-metal-free characteristics.

Keywords hypervalent iodine; *N*-alkoxyamides; ester; oxidative coupling

高价碘试剂是一类非常重要的氧化剂并广泛应用于现代有机合成中^[1]。高价碘试剂具有诸多优点: (1)具有和传统高氧化态重金属[Pb(IV), Hg(II), Os(IV)和Tl(III)等]相似甚至更好的氧化能力^[2]; (2)和过渡金属催化剂相比, 高价碘试剂价格便宜, 易制备^[3]; (3)高价碘试剂性能温和、易于处理、符合环境友好和可持续发展的要求^[4]; (4)更为引人注目的是, 高价碘(三价)所介导的这些化学转化被视为传统过渡金属催化的氧化偶联反应的替代^[1,2]。正是由于上述高价碘试剂的诸多优点, 近年来各种不同结构的高价碘试剂和各种新的反应及应用大量涌现出来, 使它们的应用领域从传统的氧化剂扩展到构筑 C—C 键、C—杂键, 以及一些结构复杂杂环化合物的合成领域当中^[1,2]。然而, 高价碘试剂用于酯类

化合物合成的报道并不多。

最常见的合成酯类化合物的方法是活化的羧酸衍生物和醇反应或者酯交换反应。这些方法需要等量的毒性大的偶联试剂[例如 *N,N'*-二环己基碳二亚胺(DCC), 1-羟基苯并三唑(HOBT)]。另一个缺点是伴随而来的副产物难以分离^[5a]。为了克服上述缺点以及酯类化合物的重要性, 有许多课题组对酯化反应进行了研究, 较为引人注目的是过渡金属催化的偶联反应^[5]。

最近几十年氮烷氧基酰胺在有机化学和药物化学领域受到了越来越多的关注。氮烷氧基酰胺不仅能够转化成酯类化合物、酰胺类化合物、腈类化合物, 并且可以用于杂环合成领域^[6~9]。现有的将氮烷氧基酰胺类化合物转化为酯类化合物途径有以下几条: (1)使用硝酸铈

* E-mail: duanxiyan@tju.edu.cn

Received June 18, 2015; revised July 24, 2015; published online August 26, 2015.

Project supported by the Students Research Training Program of Henan University of Science and Technology (No. 4008-13480042).

河南科技大学博士科研启动项目(No. 4008-13480042).

[†]共同第一作者(These authors contributed equally to this work).

铵(CAN)、过氧化镍($\text{NiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)^[10]、氧化银(Ag_2O)^[11]或者四乙基铅 $[\text{Pb}(\text{OAc})_4]$ ^[12,13]等氧化剂氧化氮烷氧基酰胺得到相应的酯类化合物(Scheme 1, path a). (2)通过 *N*-烷氧基-*N*-氯酰胺的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 叠氮化反应实现氮烷氧基酰胺的 Heron 重排^[9](Scheme 1, path b). (3)通过 NBS 介导的自身氧化偶联反应以及热脱氮反应直接将氮烷氧基化合物转化为酯类化合物^[6](Scheme 1, path c). 然而, 其中一些方法涉及到剧毒试剂、剧烈的反应条件、多步操作以及产生污染环境的废物. 这些缺点不仅降低了合成效率也带来了环境问题^[9~13]. 本文报道了一种高价碘试剂催化下将氮烷氧基酰胺化合物直接转化为酯类化合物的方法. 该过程是氮烷氧基酰胺在 $\text{PhI}(\text{OAc})_2/\text{I}_2$ 催化下在 1,2-二氯乙烷中通过 Heron 重排得到酯类化合物(Scheme 1, path d). 和传统的酯化以及过渡金属催化的成酯反应相比, 该方法具有反应条件温和、反应无需金属参与、底物适用范围广、避免了毒性的偶联试剂以及后处理简单等特点.

图式 1 从烷氧基酰胺出发合成酯类化合物的方法

Scheme 1 Methods for the synthesis of esters from *N*-alkoxyamides

1 结果与讨论

最初, 我们使用底物 **1a** 为起始原料来探索最优反应条件(表 1). 在室温、以二氯甲烷为溶剂的条件下, 我们筛选了不同的高价碘试剂(Entries 1~3). 使用[双(三氟乙酰氧基)碘]苯(PIFA)和二氯碘苯为氧化剂以较低的产率得到了目标产物 **2a** (产率分别为 36%和 25%, Entries 1~2), 而使用 $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ 为氧化剂产率有少许提高(产率 41%, Entry 3). 然后, 使用 $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ 为氧化剂, 我们筛选了不同的添加物(Entries 4~7). 结果如下: 加

入碳酸铯、三氟化硼乙醚或者四丁基碘化铵都会使反应产率降低(Entries 4, 6, 7), 然而当使用单质碘为添加物时, 反应的产率提高(产率 66%, Entry 5). 降低添加物碘的量并不会使反应产率降低(产率 68%, Entry 8). 最近一些研究表明, 增加高价碘试剂的用量有可能导致产物的酰氧基化^[14]. 因此, 我们考察了高价碘试剂量对反应的影响. 当氧化剂量增加 $[\text{PhI}(\text{OAc})_2]$ (2.0 equiv.)/ I_2 (0.5 equiv.), 没有发现酰氧基化的产物, 反应的产率没有明显变化(产率 80%, Entry 9). 最后我们筛选了反应溶剂和反应温度, 发现最优反应条件是: 在 60 °C, 以 1,2-二氯乙烷为溶剂, 使用试剂 $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (1.0 equiv.)/ I_2 (0.5 equiv.), 反应产率最高(产率 81%, Entry 10).

表 1 反应条件的优化^a

Table 1 Optimization of the reaction conditions

Entry	Oxidant (equiv.)	Additive (equiv.)	Solvent	Yield ^b /%
1	PIFA (1.0)	— ^c	CH_2Cl_2	36
2	PhICl_2 (1.0)	— ^c	CH_2Cl_2	25
3	$\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (1.0)	— ^c	CH_2Cl_2	41
4	$\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (1.0)	Cs_2CO_3 (1.0)	CH_2Cl_2	25
5	$\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (1.0)	I_2 (1.0)	CH_2Cl_2	66
6	$\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (1.0)	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (1.0)	CH_2Cl_2	0
7	$\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (1.0)	TBAI (0.2)	CH_2Cl_2	32
8	$\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (1.0)	I_2 (0.5)	CH_2Cl_2	68
9	$\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (2.0)	I_2 (0.5)	CH_2Cl_2	80
10 ^d	$\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (1.0)	I_2 (0.5)	DCE	81
11 ^d	$\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (1.0)	I_2 (0.5)	CH_3CN	72
12 ^d	$\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (1.0)	I_2 (0.5)	1,4-Dioxane	71
13 ^d	$\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (1.0)	I_2 (0.5)	THF	57
14 ^d	$\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (1.0)	I_2 (0.5)	DMF	46

^a Reaction conditions: **1a** (1 mmol), oxidant (1 mmol), additive (1 mmol) in solvent (10 mL) at room temperature unless otherwise stated. ^b Isolated yield. ^c No additive. ^d The reaction mixture was stirred at 60 °C.

在最优反应条件下, 我们通过检测不同氮烷氧基酰胺化合物来探索该方法的底物范围和适用度(表 2). 苯环上带着给电子官能团的底物产率较高(Entries 1~2). 然而, 底物 **1c** 仅仅得到了产率为 35%的目标产物 **2c** (Entry 3). 苯环上带着卤素的氮烷氧基酰胺同样使用该反应体系(产率 30~64%, Entries 4~6). 有趣的是, 当使用化合物 **1g** 为反应底物时, 我们发现反应的产率高达 92% (Entry 7). *N*-苄氧基肉桂酰胺(**1h**)和 *N*-甲氧基肉桂酰胺(**1i**)同样适合该反应体系, 分别以 45%和 40%的产率得到产物 **2h** 和 **2i** (Entries 8~9). 更重要的是, 脂肪氮烷氧基酰胺 **1j**~**1k** 也可以以中等产率顺利转化为产物酯 **2j**~**2k** (Entries 10~11). 当 R^2 变成苄基, 在该反应体

表 2 氮烷氧基酰胺在标准条件下转化为酯^aTable 2 Conversions of *N*-alkoxyamides to esters mediated by standard conditions

Entry	Substance	Product	Time/h	Yield ^b /%
1 ^c	1a	2a	0.5	81
2	1b	2b	2	72
3	1c	2c	5	35
4	1d	2d	5	64
5	1e	2e	5	55
6	1f	2f	10	30
7	1g	2g	5	92
8	1h	2h	5	45
9	1i	2i	5	40
10	1j	2j	5	56

续表

Entry	Substance	Product	Time/h	Yield ^b /%
11			5	46
12			5	68
13			5	42
14			5	41
15 ^d			5	46
16 ^d			5	37
17 ^d			5	33
18 ^d			5	0

^a Reaction conditions: **1a** (1 mmol), PhI(OAc)₂ (1 mmol), I₂ (0.5 mmol) in DCE (10 mL) at 60 °C unless otherwise stated. ^b Isolated yield. ^c The reaction mixture was stirred at room temperature. ^d The reaction mixture was stirred at 80 °C.

系下目标产物 **2l** 能够以 68% 的产率得到(Entry 12). 最后我们尝试几种位阻大的 *N*-叔丁氧基酰胺 **1m**~**1q** (Entries 13~17). 发现虽然该体系能够制备位阻大的叔丁酯, 但是产率较低(33%~46%). 不幸的是, 底物 **1r** 不能转化成 **2r**, 可能是由于萘环阻止了反应的发生(Entry 18).

为了更好地理解反应机理, 我们做了一些控制实验

(Eq. 1). 化合物 **1a** 和自由基捕捉剂 TEMPO 在标准条件下反应 2 h, 化合物 **2a** 的产率为 78%. 控制实验发现 TEMPO 并没有阻止该转化的发生, 这就表明该反应并不是自由基机理. 为了通过上述结果以及文献调研, 我们认为反应历程可能是的氧化自身偶联以及 Heron 重排. 我们对这个反应的机理猜测如 Scheme 2 所示. 首先, 氮烷氧基酰胺在 PhI(OAc)₂/I₂ 的作用下发生氧化自

身偶联生成中间体 **A**^[15]. 由于中间体 **A** 不稳定^[6], 它可以通过 Heron 重排分解为酯 **2** 和中间体 **B**. 最后, 中间体再通过 Heron 重排得到另一分子的酯并且释放出氮气^[13].

图式 2 可能反应机理

Scheme 2 Possible reaction mechanism

2 结论

本文报道了一例高价碘试剂促进的氮烷氧基酰胺的氧化自身偶联反应, 发展了一种高效合成酯类化合物的方法. 该反应的历程被认为是氮烷氧基酰胺的氧化自身偶联反应以及 Heron 重排. 与传统的羧酸衍生物和醇类化合物成酯反应以及过渡金属催化的成酯反应相比, 该方法的优势是无需金属参与, 条件温和, 且对烷基、芳基、各类给电子、吸电子官能团都有很好的兼容性. 更重要的是, 这种方法扩展了高价碘试剂在酯化反应的新应用. 反应机理以及反应用途正在研究中.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Bruker AVANCE III 400 MHz 核磁共振谱仪(以 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标), X-4 型数字显示熔点测定仪(温度计未校正), 柱色谱硅胶 GF254(青岛海洋化工有限公司, 化学纯). 其余所用试剂为化学纯或分析纯.

3.2 实验方法

3.2.1 氮烷氧基酰胺制备

所有已知酰胺化合物 **1a**^[16], **1b**^[17], **1c**^[16], **1d**^[17], **1e**~**1f**^[18], **1g**^[6], **1h**^[19], **1i**^[6], **1k**^[6], **1l**^[6], **1m**^[6], **1n**^[6], **1o**^[6]通过文献的方法合成

3.2.2 未知的酰胺 **1j**, **1p**, **1q** 和 **1r** 的合成

将羧酸(10 mmol)以及氯化亚砷(20 mmol)加入反应瓶中, 反应混合物在 0 °C 搅拌至反应完成(约 3 h), 然后

通过减压蒸馏的方式除去多余的氯化亚砷, 得到粗品酰氯. 将烷氧基胺盐酸盐(11 mmol)加入到另外一个反应瓶中, 随后分别加入溶剂[V(乙酸乙酯): V(水)]=2:1, $c=0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 碳酸钾(20 mmol). 反应混合液冷却至 0 °C 后, 将溶于 5 mL 乙酸乙酯的粗品酰氯逐滴滴入反应体系, 然后反应体系升至室温并搅拌至反应结束为止. 分离有机相, 水相用乙酸乙酯萃取两遍. 合并的有机相通过无水硫酸钠干燥, 过滤然后减压浓缩. 通过柱层析纯化反应粗品得到目标产物.

2-(4-氟苯基)-N-甲氧基苯甲酰胺(1j): 得 1.5 g 白色固体, 产率 82%. m.p. 103~104 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 10.47 (s, 1H), 7.19~7.15 (m, 2H), 6.94~6.89 (m, 2H), 3.64 (s, 3H), 3.33 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 168.74, 161.85 (d, $J_{\text{C-F}}=244 \text{ Hz}$), 130.05 (d, $J_{\text{C-F}}=3 \text{ Hz}$), 115.30 (d, $J_{\text{C-F}}=21 \text{ Hz}$), 63.81, 38.98. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_9\text{H}_9\text{FNO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 184.0768; found 184.0766.

N-叔丁氧基-4-甲氧基苯甲酰胺(1p): 得 1.9 g 白色固体, 产率 86%. m. p. 137~139 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.43 (s, 1H), 7.71 (d, $J=8.4 \text{ Hz}$, 2H), 6.88 (d, $J=8.8 \text{ Hz}$, 2H), 3.82 (s, 3H), 1.31 (s, 9H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 167.55, 162.36, 128.94, 124.64, 113.76, 82.12, 55.33, 26.33; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NO}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 224.1286; found 224.1285.

N-叔丁氧基-4-氯苯甲酰胺(1q): 得 1.7 g 白色固体, 产率 72%. m. p. 132~135 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 9.80 (s, 1H), 7.63 (d, $J=8.4 \text{ Hz}$, 2H), 7.21 (d, $J=8.4 \text{ Hz}$, 2H), 1.21 (s, 9H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 166.73, 137.60, 130.66, 128.71, 128.42, 82.30, 26.27. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClNO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 228.0791; found 228.0787.

N-叔丁氧基-1-萘甲酰胺(1r): 得 2.1 g 白色固体, 产率 86%. m. p. 142~144 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.24 (s, 2H), 7.92~7.89 (m, 1H), 7.86~7.84 (m, 1H), 7.58~7.52 (m, 3H), 7.42~7.38 (m, 1H), 1.39 (s, 9H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 168.36, 133.57, 131.10, 130.35, 128.24, 127.29, 126.53, 125.33, 125.21, 124.46, 82.64, 26.39; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{NO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 244.1337; found 244.1335.

3.2.3 将氮烷氧基 **1** 转化为酯类化合物 **2**

将 $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (1.0 mmol)和 I_2 (0.5 mmol)加入 1,2-二氯乙烷(10 mL)中, 然后将化合物 **1** (1 mmol)加入反应体系中. 反应混合物在指定温度下搅拌直至反应结束为止. 反应结束后, 反应混合物冷却至室温, 加入乙酸乙酯. 分别用饱和硫代硫酸钠和饱和碳酸氢钠洗涤反应混

合物。收集有机相, 无水硫酸钠干燥, 过滤然后减压浓缩。通过柱层析纯化反应粗品得到目标产物。

3,4-二甲氧基苯甲酸甲酯(**2a**)^[6]: 得 158 mg 白色固体, 产率 81%。m.p. 56~59 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.66 (d, $J=8$ Hz, 1H), 7.52 (s, 1H), 6.86 (d, $J=8$ Hz, 1H), 3.91 (s, 6H), 3.87 (s, 3H)。

4-甲氧基苯甲酸甲酯(**2b**)^[6]: 得 119 mg 白色固体, 产率 72%。m.p. 47~50 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.98 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.90 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 3.87 (s, 3H), 3.84 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 166.77, 163.24, 131.50, 122.49, 113.51, 55.31, 51.77。

3-甲基苯甲酸甲酯(**2c**)^[20]: 得 52 mg 油状物, 产率 35%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.86~7.83 (m, 2H), 7.37~7.29 (m, 2H), 3.90 (s, 3H), 2.39 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 167.23, 138.06, 133.61, 130.05, 129.97, 126.63, 51.98, 21.19。

4-溴苯甲酸甲酯(**2d**)^[6]: 得 137 mg 油状物, 产率 64%。m.p. 73~74 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.88 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 3.90 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 166.28, 131.63, 131.04, 128.94, 127.97, 52.23。

4-氯苯甲酸甲酯(**2e**)^[6]: 得 94 mg 油状物, 产率 55%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.97 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.41 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 3.91 (s, 3H)。

4-氟苯甲酸甲酯(**2f**)^[6]: 得 46 mg 油状物, 产率 30%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.07~8.04 (m, 2H), 7.09~7.13 (m, 2H), 3.91 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 166.98, 165.3 (d, $J_{C-F}=167$ Hz), 132.09 (d, $J_{C-F}=9$ Hz), 126.36 (d, $J_{C-F}=2$ Hz), 115.5 (d, $J_{C-F}=22$ Hz), 52.18。

2-噻吩甲酸甲酯(**2g**)^[6]: 得 131 mg 油状物, 产率 92%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.80 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 7.55 (d, $J=4.8$ Hz, 1H), 7.10 (t, $J=4.4$ Hz, 1H), 3.89 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 162.67, 133.53, 133.44, 132.32, 127.72, 52.13。

肉桂酸苄酯(**2h**)^[21]: 得 108 mg 油状物, 产率 45%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.76 (d, $J=16$ Hz, 1H), 7.55~7.53 (m, 2H), 7.46~7.37 (m, 8H), 6.52 (d, $J=16$ Hz, 1H), 5.28 (s, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 166.69, 145.09, 135.96, 134.23, 130.27, 128.80, 128.51, 128.20, 128.17, 128.02, 117.76, 66.26。

肉桂酸甲酯(**2i**)^[6]: 得 65 mg 油状物, 产率 40%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.72 (d, $J=16$ Hz, 1H), 7.54~7.51 (m, 2H), 7.39~7.38 (m, 3H), 6.45 (d, $J=16$ Hz, 1H), 3.81 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ :

167.38, 144.82, 134.29, 130.24, 128.83, 128.01, 117.71, 51.65。

2-(4-氟苯基)乙酸甲酯(**2j**)^[22]: 得 95 mg 白色固体, 产率 56%。m.p. 83~85 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.26~7.23 (m, 2H), 7.03~6.99 (m, 2H), 3.69 (s, 3H), 3.60 (s, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 171.86, 161.98 (d, $J_{C-F}=244$ Hz), 130.78 (d, $J_{C-F}=8$ Hz), 129.62 (d, $J_{C-F}=4$ Hz), 115.38 (d, $J_{C-F}=21$ Hz), 52.06, 40.22。

2-(4-甲氧基苯基)乙酸甲酯(**2k**)^[6]: 得 83 mg 油状物, 产率 46%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.20 (d, $J=8.8$, 2H), 6.86 (d, $J=8.8$, 2H), 3.79 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 3.57 (s, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 172.34, 158.63, 130.22 (2C), 125.98, 113.93 (2C), 55.18, 51.95, 40.21。

苯甲酸苄酯(**2l**)^[6]: 得 144 mg 油状物, 产率 68%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.09 (dd, $J=1.2$, 7.2 Hz, 2H), 7.57 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.48~7.36 (m, 7H), 5.38 (s, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 166.41, 136.00, 133.00, 130.07, 129.66 (2C), 128.56 (2C), 128.34 (2C), 128.21, 128.13 (2C), 66.55。

2,4,6-三甲基苯甲酸甲酯(**2m**)^[6]: 得 75 mg 油状物, 产率 42%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 6.85 (s, 2H), 3.89 (s, 3H), 2.28 (s, 9H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 170.62, 139.28, 135.13 (2C), 130.81, 128.35 (2C), 51.75, 21.09, 19.73 (2C)。

1-金刚烷酸甲酯(**2n**)^[6]: 得 80 mg 油状物, 产率 41%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 3.65 (s, 3H), 2.01 (s, 3H), 1.89 (d, $J=2.1$ Hz, 6H), 1.71 (q, $J=12.2$ Hz, 6H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 178.07, 51.39, 40.56, 38.72 (3C), 36.37 (3C), 21.82 (3C)。

3,4-二甲氧基苯甲酸叔丁酯(**2o**)^[6]: 得 110 mg 油状物, 产率 46%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 3.62 (s, 3H), 1.98 (s, 3H), 1.86 (d, $J=2.4$ Hz, 6H), 1.68 (q, $J=14.8$ Hz, 6H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 178.07, 51.39, 40.56, 38.72 (3C), 36.37 (3C), 21.82 (3C)。

4-甲氧基苯甲酸叔丁酯(**2p**)^[23]: 得 77 mg 油状物, 产率 37%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.94 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 6.88 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 1.58 (s, 9H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 165.55, 162.89, 131.31, 124.41, 113.31, 80.44, 55.31, 28.19。

4-氯苯甲酸叔丁酯(**2q**)^[24]: 得 70 mg 油状物, 产率 33%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.91 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.37 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 1.58 (s, 9H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 164.80, 138.71, 130.76, 130.38, 128.40, 81.34, 28.09。

辅助材料(Supporting Information) 所合成目标化合物的 NMR 图谱及新化合物的HRMS图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Dohi, T.; Kita, Y. *Chem. Commun.* **2009**, 2073.
(b) Zhdankin, V. V.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5299.
(c) Zhdankin, V. V. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 1185.
(d) Wang, Y.; Chen, C.; Peng, J.; Li, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 5323.
(e) Su, X.; Chen, C.; Wang, Y.; Chen, J.; Lou Z.; Li, M. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6752.
(f) Samanta, R.; Matcha, K.; Antonchick, A. P. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 5769.
(g) Zheng, Z.; Zhang-Negrerie, D. Du, Y.; Zhao, K. *Sci. China Chem.* **2014**, *57*, 189.
(h) Lin, J.-P.; Zhang, F.-H.; Long, Y.-Q. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2822.
(i) Chen, J.; Qu, H.; Peng, J.; Chen, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 937 (in Chinese).
(陈静, 曲红梅, 彭静, 陈超, 有机化学, **2015**, *35*, 937.)
- [2] Sun, C.-L.; Shi, Z.-J. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9219.
- [3] Hossain, M. D.; Kitamura, T. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6984.
- [4] (a) Souto, J. A.; Becker, P.; Iglesias, Á.; Muñoz, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15505.
(b) Tian, J.-S.; Ng, K. W. J.; Wong, J.-R.; Loh, T.-P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 9105.
(c) Xie, J.; Jiang, H.; Cheng, Y.; Zhu, C. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 979.
(d) Zheng, Y.; Li, X.; Ren C.; Zhang-Negrerie, D.; Du, Y.; Zhao, K. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 10353.
- [5] (a) Tschaen, B. A.; Schmink, J. R.; Molander, G. A. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 500.
(b) Liu, C.; Tang, S.; Zheng, L.; Liu, D.; Zhang, H.; Lei, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 5662.
(c) Xin, Z.; Gøgsig, T. M.; Lindhardt, A. T.; Skrydstrup, T. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 284.
(d) Nahmany, M.; Melman, A. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3733.
(e) Kim, S.; Lee, J. I. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1712.
(f) Masamune, S.; Hayase, Y.; Schilling, W.; Chan, W. K.; Bates, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6756.
(g) Takimoto, S.; Inanaga, J.; Katsuki, T.; Yamaguchi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 2335.
(h) Rossi, R. A.; de Rossi, R. H. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 855.
(i) Kaiser, E. M.; Woodruff, R. A. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1198.
- (j) Parish, R. C.; Stock, L. M. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 927.
(k) Zhu, Y.; Wei, Y. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 13668.
- [6] Zhang, H.; Shi, R.; Ding, A.; Lu, L.; Chen, B.; Lei, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 12542.
- [7] Zhang, N.; Yang, R.; Zhang-Negrerie, D.; Du, Y.; Zhao, K. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 8705.
- [8] Yu, D.; Azambuja, F.; Glorius, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 2754.
- [9] Shi, Z.; Grohmann, C.; Glorius, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 5393.
- [10] Glover, S. A.; Mo, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1728.
- [11] Almeida, M. V. De; Barton, D. H. R.; Bytheway, I.; Ferreira, J. A.; Hall, M. B.; Liu, W.; Taylor, D. K.; Thomson, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4870.
- [12] Crawford, R. J.; Raap, R. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2419.
- [13] Cooley, J. H.; Mosher, M. W.; Khan, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1867.
- [14] Glover, S. A.; Mo, G.; Rauk, A. *Tetrahedron* **1999**, *5*, 3413.
- [15] (a) Liu, H.; Wang, X.; Gu, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 1614.
(b) Chi, Y.; Zhang, W.-X.; Xi, Z. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 6274.
- [16] Selected references for hypervalent iodine-mediated oxidative homocoupling of *N*-alkoxyamides:
(a) Yang, C.; Zhang, X.; Zhang-Negrerie, D.; Du, Y.; Zhao, K. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5310.
(b) Li, X.; Yang, L.; Zhang, X.; Zhang-Negrerie, D.; Du, Y.; Zhao, K. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 955.
- [17] Wrigglesworth, J. W.; Cox, B.; Lloyd-Jones, J. C.; Booker-Milburn, K. I. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5326.
- [18] Guimond, N.; Gouliaras, C.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6908.
- [19] Rakshit, S.; Grohmann, C.; Besset, T.; Glorius, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2350.
- [20] Okiko, M.; Atsuko, N.; Ichiya, N.; Keiichi, A.; Kimio, O.; Takeaki, N. *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 6925.
- [21] Jiang, Q.; Zhao, A.; Xu, B.; Jia, J.; Liu, X.; Guo, C. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 2709.
- [22] Liu, H.; Shi, G.; Pan, S.; Jiang, Y.; Zhang, Y. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4098.
- [23] Molander, G. A.; Traister, K. M.; Barcellos, T. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4123.
- [24] Li, X.; Zou, D.; Zhu, H.; Wang, Y.; Li, J.; Wu, Y.; Wu, Y. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1836.
- [25] Zhang, H.; Shi, R.; Ding, A.; Lu, L.; Chen, B.; Lei, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 12542.

(Li, L.; Fan, Y.)