

无溶剂合成新亚甲胺型叶立德: 1-二氨基亚甲基铵(芳基)甲基-4,4-二甲基-2,6-二氧化-1-环己烷化合物

孟智颖 顾萌萌 汪梦瑶 许 静
高 旭 郝甘露 荣良策*
(江苏师范大学化学化工学院 徐州 221116)

摘要 达米酮、芳醛和碳酸胍在无溶剂条件下, 氢氧化钠催化反应, 方便、快速地合成 1-二氨基亚甲基铵(芳基)甲基-4,4-二甲基-2,6-二氧化-1-环己烷化合物. 这是一种新的亚甲胺型叶立德结构化合物. 本方法具有操作简单、反应时间短、过程绿色等优点, 是合成亚甲胺叶立德一条有效途径. 产物的结构经过红外, 核磁氢谱、碳谱和高分辨质谱确定. 化合物 **4a** 通过分子单晶衍射进一步确证.

关键词 达米酮; 碳酸胍; 亚甲胺叶立德; 绿色合成

An Efficient Synthesis of New Azomethine Ylide: 1-(Diaminomethyleneammonio)(aryl)methyl-4,4-dimethyl-2,6-dioxocyclohexan-1-ide under Solvent-Free Conditions

Meng, Zhiying Gu, Mengmeng Wang, Mengyao Xu, Jing
Gao, Xu Hao, Ganlu Rong, Liangce*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116)

Abstract The zwitterionic compounds 1-(diaminomethyleneammonio)(aryl)methyl-4,4-dimethyl-2,6-dioxocyclohexan-1-ides were synthesized from the reaction of dimedone, aromatic aldehydes and guanidine carbonate catalyzed by NaOH under solvent-free conditions. This is the new type azomethine ylide compound that has not been reported previously. The other advantages of this reaction were simple operation, short reaction time, and environmental friendly. The products were identified by ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR and HRMS, and that of **4a** was additionally confirmed by X-ray diffraction analysis. This reported approach is an effective way for the synthesis of azomethine ylide.

Keywords dimedone; guanidine carbonate; azomethine ylide; green synthesis

内鎗盐又叫叶立德(ylid or ylide), 是一类特殊结构的两性化合物, 分子中包含一个正电荷离子和一个负电荷离子, 而且带负电荷原子大都是碳原子, 带正电荷的原子多为磷、硫、氮等三种原子, 砷、硒等带有正电荷也有报道. 例如在著名的 Wittig 反应中, 其中一个底物就是磷叶立德, 是由卤代烃与三烷基磷生成的内鎗盐^[1].

在有机合成的研究中, 内鎗盐是常见的化合物. 通过文献查阅可以看到在目前报道的内鎗盐中, 以吡啶、咪唑与巴比妥酸、麦氏酸、1,3-二羰基化合物等作为基

础的两性离子化合物是常见的, 这些结构的中, 负电荷都在碳原子上, 而正电荷一般在氮原子上, 具体的结构可以从图 1 中看到^[2-6]. 内鎗盐也是重要的合成中间体, 在一些 1,3-偶极环加成的反应中有重要的应用, 是合成环状化合物重要方法之一^[7,8]. 王峰等^[9]曾经报道了这类化合物参与[3+2]环加成反应的综述. 达米酮作为 1,3-二羰基化合物, 在结构上与巴比妥酸、麦氏酸比较相似, 但以其作为基础底物形成的内鎗盐却并未见报道, 本文报道一种以达米酮、芳醛及碳酸胍作为底物, 在无溶剂

* Corresponding author. E-mail: lrong@jsnu.edu.cn or lrong2005@yahoo.com

Received June 13, 2016; revised August 10, 2016; published online September 1, 2016.

Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Normal University (No. HXKY2015B001), the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions and the Brand Major of Universities in Jiangsu Province.

江苏师范大学自然科学基金(No. HXKY2015B001)、江苏省优势学科和江苏省品牌专业建设资助项目.

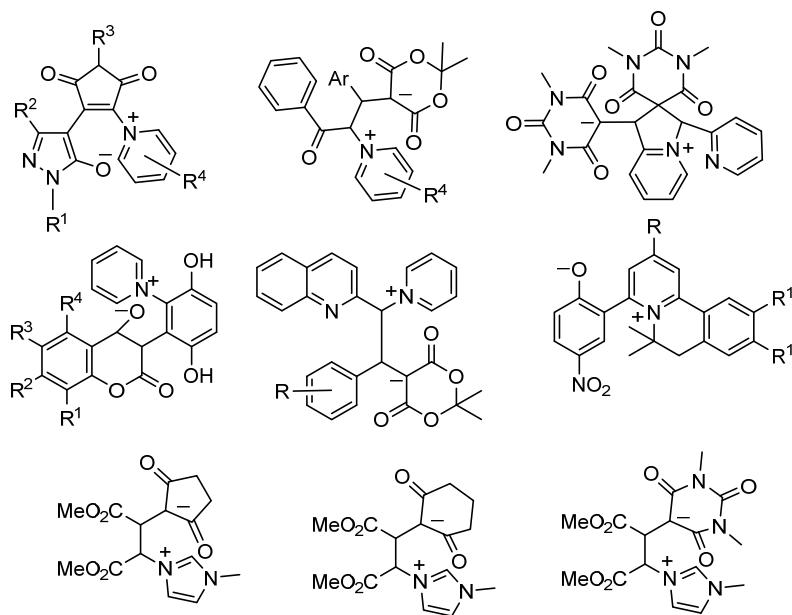


图1 吡啶和咪唑类型的两性离子化合物

Figure 1 Pyridinium-type and imidazolium-type zwitterion compounds

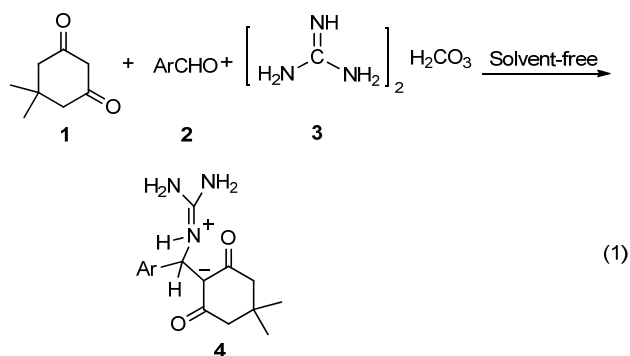
条件下合成的新的两性离子化合物. 反应如 Eq. 1 所示.

1 结果和讨论

在现在有机合成中, 越来越多的实验方法及实验技术被广泛使用, 比如超声合成法^[10,11]、微波合成法^[12~14]、水相合成法^[15~20]、离子液合成法^[21,22]、固相合成法^[23]和无溶剂合成法等^[24~28], 这些方法或技术的应用可以使人们有效、快速地获得需要的目标产物, 构建一些结构特殊、性质多样的有机化合物为人类服务. 更为重要的是, 这里很多新的合成方法更加符合绿色化学的理念, 在提高反应效率、减少有害的试剂使用、促进产物收率等方面具有重要意义. 无溶剂有机合成由于操作简单、合成过程中不使用有机溶剂、缩短反应时间、降低反应能耗方面诸多优势更加受到人们的青睐.

研究中发现, 在无溶剂的条件下, 将 1 equiv. 的达米酮、对甲氧基苯甲醛和碳酸胍、0.2 equiv. 的氢氧化钠在研钵中混合均匀, 然后转移到圆底烧瓶中在 70 °C 下加热, 以较高的收率(85%)得到一种产物, 通过红外、核磁数据分析, 特别地在化合物 X 衍射分析帮助下, 可以确定是一种结构新颖的两性离子化合物——亚甲胺叶立德. 通过查阅文献发现, 这个结构的化合物至今并没有被报道. 受此鼓舞, 我们希望获得更多的这种结构的化合物.

首先, 对反应的条件进行了筛选. 由于在无溶剂条件下获得亚甲胺叶立德, 我们想了解反应是否可以在溶剂相中同样用 NaOH 催化而获得产物? 使用 1 equiv. 的达米酮、对甲氧基苯甲醛和碳酸胍、0.2 equiv. 氢氧化钠



4a: Ar=4-CH₃OC₆H₄, 4b: Ar=4-CH₃C₆H₄, 4c: 3,4-(CH₃)₂C₆H₃, 4d: Ar=4-FC₆H₄, 4e: Ar=2-ClC₆H₄, 4f: Ar=3-ClC₆H₄, 4g: Ar=4-ClC₆H₄, 4h: Ar=2,4-Cl₂C₆H₃, 4i: Ar=3,4-Cl₂C₆H₃, 4j: Ar=4-BrC₆H₄

为反应起始物质, 选择实验室常用的溶剂(如 CH₂Cl₂, 甲苯, THF, DMF, CH₃CN, MeOH, EtOH)等尝试反应, 结果发现在溶剂 CH₂Cl₂, 甲苯, THF 和 CH₃CN 中, 反应没有发生(表 1, Entries 1~4), 在 DMF 中也仅仅检测到微量的产物生成(表 1, Entry 5), 而在甲醇或乙醇中反应却可以中等的收率获得产物(表 1, Entries 6,7), 但没有超过在无溶剂条件下获得的收率(表 1, Entry 8), 所以, 无溶剂条件应该是实施这个反应理想的方法. 我们也在无溶剂条件下研究了其他催化剂的催化效果, 结果表明碱性弱的 Ba(OH)₂, K₂CO₃ 和 Na₂CO₃ 等催化反应效果较差(表 1, Entries 9~11), 而酸性催化剂如 LiCl, ZnCl₂, FeCl₃(表 1, Entries 12~14)等根本没有催化效果. 相转移催化剂三乙基苄基溴化铵(TEBA)对反应也没有任何帮助(表 1, Entry 15). 反应结果见表 1. 最终, 我们决定

依然使用无溶剂条件, 氢氧化钠催化实施反应, 并对产物的数量进行拓展. 通过改变芳醛上的取代基实现对产物的系列合成, 结果表明无论是吸电子基的芳醛还是供电子基的芳醛反应都可以较好的收率获得目标产物.

表 1 化合物 4a 反应条件的筛选

Table 1 Catalyst optimization of compound 4a

Entry	Solvent	Catalyst	Yields ^b /%
1	CH ₂ Cl ₂	NaOH	N.R.
2	Toluene	NaOH	N.R.
3	THF	NaOH	N.R.
4	CH ₃ CN	NaOH	N.R.
5	DMF	NaOH	trace
6	MeOH	NaOH	55
7	EtOH	NaOH	61
8	No	NaOH	85
9	Condition ^a	Ba(OH) ₂	trace
10	Condition ^a	K ₂ CO ₃	Trace
11	Condition ^a	Na ₂ CO ₃	Trace
12	Condition ^a	LiCl	N.R.
13	Condition ^a	ZnCl ₂	N.R.
14	Condition ^a	FeCl ₃	N.R.
15	Condition ^a	TEBA	N.R.

^a 反应条件包括使用质子性溶剂、非质子性溶剂和无溶剂的情况. ^b 分离的产率.

所有的产物通过红外、核磁共振氢谱、核磁共振碳谱及高分辨质谱确定结构, 特别是化合物 4a 的 X 衍射分析进一步证明了产物结构是亚甲胺叶立德化合物(图 2).

根据产物的结构, 我们提出了可能的反应机理如下(图 3): 首先, 在碱的作用下达米酮与芳醛发生缩合反应得到 A, 接着, 在碳酸胍中的氨基促进下分子中的亚胺基对 A 的双键发生加成反应得到 B, B 的共振式为 C, C 的烯醇式为 D, 氢氧根夺取 D 上的羟基质子得到 E, 最后, E 发生互变异构生成产物 4.

本文报道无溶剂条件下达米酮、芳醛和碳酸胍在氢氧化钠催化下有效的合成一种新的两性离子结构的化

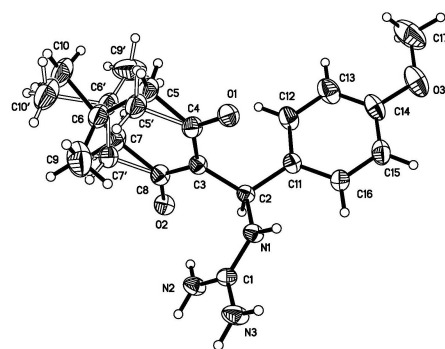


图 2 化合物 4a 的 ORTEP 图.

Figure 2 ORTEP diagram of 4a.

合物——亚甲胺叶立德化合物. 本文为合成此类亚甲胺型叶立德提供了一条有效的方法.

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

熔点测定使用北京科仪电光仪器厂生产的 TX5 显微熔点仪测定(温度未经校正); 红外光谱采用 FT/IR-8101 型红外光谱仪测定(KBr 压片); 核磁共振氢谱采用 Bruker-400 MHz 型核磁共振仪测定, DMSO-*d*₆ 为溶剂, TMS 为内标; 高分辨质谱采用 Bruker micrO-TOF-Q-II 高分辨质谱仪测定; 晶体结构用 Siemens P4 四圆衍射仪测定. 所用试剂均为分析纯或化学纯, 使用前未经纯化.

2.2 1-二氨基亚甲基铵(芳基)甲基-4,4-二甲基-2,6-二氧代-1-环己烷两性离子化合物的合成

将达米酮(1 mmol)、芳醛(1 mmol)、碳酸胍(1 mmol)、氢氧化钠(0.2 mmol)在玛瑙研钵中研细, 混合均匀, 然后转移到 50 mL 圆底烧瓶中. 在 70 °C 下反应 0.2~0.3 h(薄层色谱检测反应进程), 反应结束后加入水浸泡反应混合物, 有大量的固体漂浮在水面, 抽滤、水洗至中性, EtOH 重结晶, 得到纯净的产物 4.

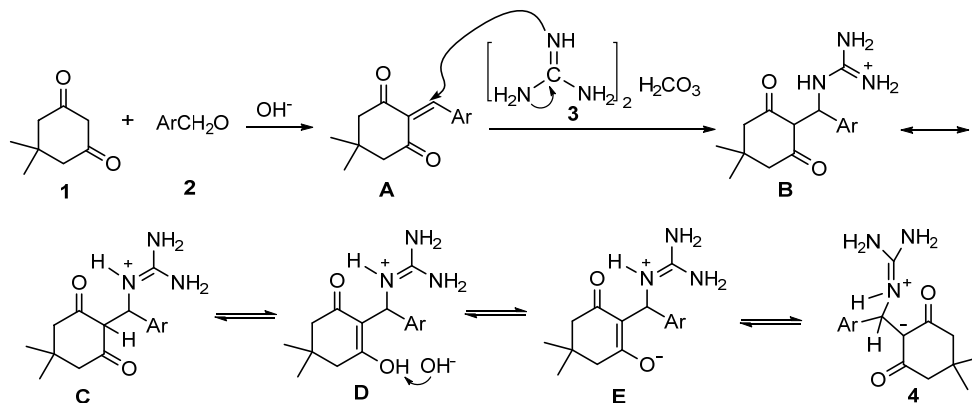


图 3 可能的反应机理

Figure 3 Plausible mechanism

1-二氨基亚甲基铵(4-甲氧基苯基)甲基-4,4-二甲基-2,6-二氧代-1-环己烷(**4a**): 白色固体, 产率 85%. m.p. 218~219 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 0.93 (s, 6H, 2CH₃), 1.92 (d, $J=16.0$ Hz, 2H, CH₂), 1.97 (d, $J=16.0$ Hz, 2H, CH₂), 3.70 (s, 3H, OCH₃), 5.73 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, CH), 6.76 (d, $J=8.8$ Hz, 2H, ArH), 7.20 (d, $J=8.8$ Hz, 2H, ArH), 8.81 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, NH); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 28.8, 31.0, 31.4, 40.0, 50.1, 54.9, 109.1, 112.3, 112.7, 114.5, 127.0, 127.9, 131.8, 136.1, 155.9, 157.2, 188.2; IR (KBr) ν : 3304, 2945, 2863, 2830, 1675, 1636, 1539, 1560, 1463, 1269, 1243, 1175, 1148, 1039, 875, 675 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 318.1818, found 318.1813.

1-二氨基亚甲基铵(4-甲基苯基)甲基-4,4-二甲基-2,6-二氧代-1-环己烷(**4b**): 白色固体, 产率 89%. m.p. 260~262 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 0.92 (s, 6H, 2CH₃), 1.91 (d, $J=16.0$ Hz, 2H, CH₂), 1.97 (d, $J=16.0$ Hz, 2H, CH₂), 2.23 (s, 3H, CH₃), 5.75 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, CH), 6.84 (s, 2H, NH₂), 6.99 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.15 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, ArH), 7.30 (s, 2H, NH₂), 8.75 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, NH); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 20.6, 28.8, 31.0, 31.4, 50.1, 50.2, 109.2, 125.8, 127.0, 127.9, 129.8, 129.7, 131.7, 134.1, 140.9, 155.9, 157.9, 188.1; IR (KBr) ν : 3302, 2950, 2920, 2866, 1672, 1641, 1558, 1471, 1405, 1332, 1270, 1169, 1150, 1074, 1044, 877, 677 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 302.1869, found 302.1861.

1-二氨基亚甲基铵(3,4-二甲基苯基)甲基-4,4-二甲基-2,6-二氧代-1-环己烷(**4c**): 白色固体, 产率 90%. m.p. 249~252 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 0.93 (s, 6H, 2CH₃), 1.91 (d, $J=16.0$ Hz, 2H, CH₂), 1.96 (d, $J=16.0$ Hz, 2H, CH₂), 2.11 (s, 6H, 2CH₃), 5.72 (s, 1H, CH), 6.76 (s, 2H, NH₂), 6.94 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, ArH), 6.99 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, ArH), 7.03 (s, 1H, ArH), 7.22 (br, 2H, NH₂), 8.71 (s, 1H, NH); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 18.9, 19.7, 28.8, 31.4, 38.9, 50.1, 50.2, 109.3, 123.3, 127.1, 128.5, 132.7, 134.5, 141.3, 156.0, 188.0; IR (KBr) ν : 3306, 2952, 2920, 2865, 1644, 1556, 1471, 1407, 1329, 1269, 1170, 1149, 1075, 1043, 827, 675 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 316.2025, found 316.2034.

1-二氨基亚甲基铵(4-氟苯基)甲基-4,4-二甲基-2,6-二氧代-1-环己烷(**4d**): 白色固体, 产率 92%. m.p. 247~249 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 0.91 (s, 6H, 2CH₃), 1.92 (d, $J=16.0$ Hz, 2H, CH₂), 1.97 (d, $J=16.0$ Hz, 2H, CH₂), 5.80 (d, $J=8.8$ Hz, 1H, CH), 6.86 (s, 2H,

NH₂), 6.95 (t, $J=8.8, 9.2$ Hz, 2H, ArH), 7.28~7.31 (m, 4H, ArH, NH₂), 8.88 (d, $J=8.8$ Hz, 1H, NH); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 28.8, 31.4, 49.9, 50.0, 109.0, 113.8 (d, $J_{\text{C-F}}=109$ Hz), 114.0, 127.6 (d, $J_{\text{C-F}}=78$ Hz), 140.3 (d, $J_{\text{C-F}}=29$ Hz), 156.0, 159.2, 161.6, 188.3; IR (KBr) ν : 3310, 2955, 2924, 2867, 1645, 1561, 1472, 1332, 1270, 1222, 1154, 1075, 1043, 1016, 878, 832, 677 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{FN}_3\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 306.1618, found 306.1614.

1-二氨基亚甲基铵(2-氯苯基)甲基-4,4-二甲基-2,6-二氧代-1-环己烷(**4e**): 白色固体, 产率 91%. m.p. 244~246 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 0.92 (s, 6H, 2CH₃), 1.92 (d, $J=16.0$ Hz, 2H, CH₂), 1.97 (d, $J=16.0$ Hz, 2H, CH₂), 5.87 (s, 1H, CH), 7.15~7.19 (m, 2H, ArH), 7.28 (dd, $J=1.6, 7.6$ Hz, 1H, ArH), 7.68 (dd, $J=1.6, 7.6$ Hz, 1H, ArH); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 28.7, 30.8, 31.1, 48.5, 50.0, 107.8, 125.8, 127.4, 128.8, 130.1, 132.1, 139.8, 156.3, 157.9, 188.5; IR (KBr) ν : 3271, 2959, 2920, 2874, 1653, 1560, 1471, 1404, 1267, 1203, 1168, 1147, 1079, 1039, 745, 609 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ClN}_3\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 322.1322, found 322.1322.

1-二氨基亚甲基铵(3-氯苯基)甲基-4,4-二甲基-2,6-二氧代-1-环己烷(**4f**): 白色固体, 产率 85%. m.p. 166~167 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 0.91 (s, 6H, 2CH₃), 1.92 (d, $J=16.0$ Hz, 2H, CH₂), 1.97 (d, $J=16.0$ Hz, 2H, CH₂), 5.84 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, CH), 6.95 (s, 2H, NH₂), 7.15 (dd, $J=1.6, 8.4$ Hz, 1H, ArH), 7.22 (d, $J=4.8$ Hz, 2H, ArH), 7.31 (s, 1H, ArH), 7.37 (br, 2H, NH₂), 8.85 (d, $J=8.8$ Hz, 1H, NH); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 28.7, 31.4, 50.0, 50.1, 108.8, 113.9, 124.4, 125.2, 125.7, 129.2, 132.2, 147.0, 156.1, 157.9, 162.3, 188.3; IR (KBr) ν : 3390, 3281, 2955, 1664, 1626, 1593, 1560, 1475, 1410, 1313, 1263, 1192, 1086, 1026, 777, 752, 617 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ClN}_3\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 322.1322, found 322.1321.

1-二氨基亚甲基铵(4-氯苯基)甲基-4,4-二甲基-2,6-二氧代-1-环己烷(**4g**): 白色固体, 产率 93%. m.p. 270~272 °C; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 0.91 (s, 6H, 2CH₃), 1.94 (s, 4H, 2CH₂), 5.85 (s, 1H, CH), 7.23 (d, $J=8.8$ Hz, 2H, ArH), 7.28 (d, $J=8.8$ Hz, 2H, ArH); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 28.7, 31.4, 48.5, 50.0, 109.1, 127.1, 127.2, 127.6, 129.8, 143.4, 156.2, 158.0, 188.4; IR (KBr) ν : 3306, 2956, 2923, 2866, 1672, 1642, 1557, 1470, 1405, 1331, 1268, 1150, 1091, 1074, 1044, 1014, 874, 818, 665 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ClN}_3\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$:

322.1322, found 322.1337.

1-二氨基亚甲基铵(2,4-二氯苯基)甲基-4,4-二甲基-2,6-二氧代-1-环己烷(**4h**): 白色固体, 产率 91%. m.p. 233~236 °C; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.91 (s, 6H, 2CH₃), 1.90 (d, $J=16.0$ Hz, 2H, CH₂), 1.95 (d, $J=16.0$ Hz, 2H, CH₂), 5.82 (d, $J=8.8$ Hz, 1H, CH), 7.30 (dd, $J=2.0, 2.0$ Hz, 1H, ArH), 7.39 (d, $J=2.4$ Hz, 1H, ArH), 7.67 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, ArH); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 28.7, 30.8, 31.1, 48.3, 50.0, 107.5, 125.5, 127.8, 128.0, 130.9, 131.2, 132.2, 132.7, 138.7, 156.3, 157.9, 188.4; IR (KBr) ν : 3262, 2951, 2866, 1667, 1644, 1556, 1470, 1416, 1263, 1171, 1138, 1080, 1035, 867, 777, 686 cm^{-1} ; HRMS calcd for C₁₆H₂₀Cl₂N₃O₂ [M+H]⁺ 356.0933, found 356.0933.

1-二氨基亚甲基铵(3,4-二氯苯基)甲基-4,4-二甲基-2,6-二氧代-1-环己烷(**4i**): 白色固体, 产率 89%. m.p. 248~250 °C; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.89 (s, 6H, 2CH₃), 1.92 (t, $J=16.4$ Hz, 4H, 2CH₂), 5.88 (d, $J=8.8$ Hz, 1H, CH), 7.04 (s, 2H, NH₂), 7.22 (dd, $J=1.6, 1.6$ Hz, 1H, ArH), 7.44~7.46 (m, 4H, ArH, NH₂), 8.78 (d, $J=8.8$ Hz, 1H, NH); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 28.7, 31.4, 49.8, 50.0, 108.5, 126.1, 127.7, 129.5, 129.9, 145.8, 156.1, 188.2; IR (KBr) ν : 3308, 2953, 2921, 2866, 1647, 1552, 1469, 1405, 1328, 1267, 1170, 1147, 1077, 1043, 820, 748, 664 cm^{-1} ; HRMS calcd for C₁₆H₂₀Cl₂N₃O₂ [M+H]⁺ 356.0933, found 356.0924.

1-二氨基亚甲基铵(4-溴苯基)甲基-4,4-二甲基-2,6-二氧代-1-环己烷(**4j**): 白色固体, 产率 91%. m.p. 247~250 °C; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.90 (s, 6H, 2CH₃), 1.92 (t, $J=16.4$ Hz, 4H, 2CH₂), 5.85 (s, 1H, CH), 7.21 (d, $J=8.4$, 2H, ArH), 7.36 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 28.8, 31.4, 49.9, 50.0, 108.9, 114.1, 118.3, 128.0, 129.4, 130.0, 130.1, 143.8, 156.1, 157.9, 188.2; IR (KBr) ν : 3303, 2956, 2922, 2865, 1672, 1557, 1471, 1330, 1267, 1169, 1143, 1075, 1043, 1010, 876, 815, 657 cm^{-1} ; HRMS calcd for C₁₆H₂₁BrN₃O₂ [M+H]⁺ 366.0817, found 366.0816.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **4** 的 ^1H NMR 与 ^{13}C NMR 谱图. 化合物 **4a** 的晶体参数已提交英国剑桥晶体数据库, CCDC 编号为 1477422. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Wittig, G.; Rieber, M. *Liebigs Ann. Chem.* **1949**, 562, 187.
- [2] Varga, L. T.; Nagy, G.; Dormán, F.; Kálmán, L.; Ürge, F.; Davas, F. *J. Comb. Chem.* **2006**, 8, 338.
- [3] Wang, Q. F.; Hui, L.; Hou, H.; Yan, C. G. *J. Comb. Chem.* **2010**, 12, 260.
- [4] Jursic, B. S.; Neumann, D. M.; Moore, Z.; Stevens, E. D. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 2372.
- [5] Sosnovskikh, V. Y.; Usachev, B. I.; Sizov, A. Y.; Vorontsov, I. I.; Shklyayev, Y. V. *Org. Lett.* **2003**, 5, 3123.
- [6] Shaabani, A.; Rezayan, A. H.; Sarvary, A.; Heidary, M.; Ng, S. W. *Tetrahedron* **2009**, 65, 6063.
- [7] Liu, W.-J.; Chen, X.-H.; Gong, L.-Z. *Org. Lett.* **2008**, 10, 5357.
- [8] Li, X. F.; Yi, R. O.; Liu, B.; Li, Z. K.; Yu, X. Y.; Yi, P. G. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32, 2309 (in Chinese). (李筱芳, 易荣琼, 刘彬, 李志奎, 于贤勇, 易平贵, 有机化学, **2012**, 32, 2309.)
- [9] Wang, F.; Bai, D. L. *Chin. J. Org. Chem.* **2006**, 26, 9 (in Chinese). (王峰, 白东鲁, 有机化学, **2006**, 26, 9.)
- [10] Zhang, Z.; Zha, Z.; Gan, C.; Pan, C.; Zhou, Y.; Wang, Z.; Zhou, M. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 4339.
- [11] Shen, Y.; Atobe, M.; Fuchigami, T. *Org. Lett.* **2004**, 6, 2441.
- [12] Dalvi, P. B.; Lin, S. F.; Paik, V.; Sun, C. M. *ACS Comb. Sci.* **2015**, 17, 421.
- [13] Wang, J. J.; Feng, X.; Xun, Z.; Shi, D. Q.; Huang, Z. B. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 8435.
- [14] Huang, Y. B.; Yang, T.; Liu, A. F.; Zhou, X. H.; Pan, H. *J. Org. Chem.* **2016**, 36, 1438 (in Chinese). (黄耀兵, 杨涛, 刘安凤, 周新成, 潘晖, 有机化学, **2016**, 36, 1438.)
- [15] Zhang, D.; Cheng, T.; Zhao, Q.; Xu, J.; Liu, G. *Org. Lett.* **2014**, 16, 5764.
- [16] Hou, Y.; Lu, S.; Liu, G. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 8386.
- [17] Yan, H. H.; Zhao, B. L.; Gao, Y.; Du, D. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, 36, 1643 (in Chinese). (颜浩浩, 赵博良, 高钰, 杜大明, 有机化学, **2016**, 36, 1643.)
- [18] Koguchi, S.; Izawa, K.; *ACS Comb. Sci.* **2014**, 16, 381.
- [19] Feng, X.; Wang, J. J.; Lin, W.; Zhang, J. J.; Huang, Z. B.; Shi, D. Q. *Chin. J. Chem.* **2014**, 32, 889.
- [20] Sun, D. Z.; Jiang, G. F.; Xie, Z. B.; Le, Z. G. *Chin. J. Chem.* **2015**, 33, 409.
- [21] Salum, M. L.; Robles, C. J.; Erra-Balsells, R. *Org. Lett.* **2010**, 12, 4808.
- [22] Zhao, H. Y.; Yin, F. G.; Yu, L. Y.; Li, B. G.; Bian, Z. X. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, 36, 1118 (in Chinese). (赵海英, 尹凤楠, 于玲岩, 李保国, 边占喜, 有机化学, **2016**, 36, 1118.)
- [23] Sable, G. A.; Lim, D. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 7486.
- [24] Chen, T.; Foo, T. J. Y.; Yeung, Y. Y. *ACS Catal.* **2015**, 5, 4751.
- [25] Jeganathan, I. M.; Pitchumani, K. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, 2, 1169.
- [26] Azizi, N.; Aryanasab, F.; Saidi, M. R. *Org. Lett.* **2006**, 8, 5275.
- [27] Yusubov, M. S.; Wirth, T. *Org. Lett.* **2005**, 7, 519.
- [28] Lü, C. W.; Liu, Y. H.; Zhou, X. X. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, 36, 1407 (in Chinese). (吕成伟, 刘妍杭, 周晓霞, 有机化学, **2016**, 36, 1407.)

(Li, L.; Lu, Z.)