碳酸银介导的芳胺氧化脱氢偶联制备芳香偶氮化合物

安玉龙 谭鸿儒 赵圣印*

(东华大学化学化工与生物工程学院 上海 201620)

摘要 芳香偶氮化合物广泛应用于有机染料、生物医药、食品添加剂、自由基诱变剂等领域。本工作以芳胺类化合物为原料,在叔丁醇钾的辅助作用下,通过碳酸银催化氧化作用,在氯苯溶剂中脱氢氧化偶联,高效合成一系列芳香偶氮类化合物,收率最高达92%。该方法操作简单,反应条件温和,为芳香偶氮类化合物的合成提供了一种高效且实用的路径。

关键词 芳胺;碳酸银;叔丁醇钾;芳香偶氮化合物

Ag₂CO₃ Mediated Oxidative Dehydrogenative Coupling of Anilines Giving Aromatic Azo Compounds

An, Yulong Tan, Hongru Zhao, Shengyin*

(College of Chemistry, Chemical and Biological Engineering, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract Aromatic azo compounds are widely used as organic dyes, biological medicines, food additives, radical initiators and so on. This paper describes an efficient protocol for the synthesis of aromatic azo compounds from anilines via Ag₂CO₃ mediated oxidative dehydrogenative coupling reactions in the presence of (CH₃)₃COK in PhCl. The yields are up to 92%, and this method is easy-operation and provides a practical process to synthesize aromatic azo compounds under mild conditions.

Keywords anilines; Ag₂CO₃; (CH₃)₃COK; aromatic azo compounds

偶氮类化合物是分子中含有偶氮基团的一类化合物。偶氮键具有两种可相互转换的顺反异构构型,并且不会造成不可逆的分子改变。其中,芳香族偶氮化合物共轭体系进一步增大,并且具有较高的化学稳定性和热稳定性,良好的光学性能和溶解性。芳香偶氮化合物通常以比较稳定的反式结构存在,在适当的波长的紫外光照射下,反式结构会逐渐转变成顺式结构,在可见光的照射下,顺式结构又可恢复到反式结构^[1]。这些特点使得芳香偶氮化合物作为一种重要的化合物中间体,被广泛地应用于有机染料^[2]、生物医药^[3]、食品添加剂^[4]、自由基诱变剂^[5]、液晶材料^[6]及非线性光学材料^[7]等许多领域。因此,高效地合成芳香偶氮化合物的方法长期以来备受关注。文献报道过的偶氮苯类化合物的合成方法主要有重氮偶合法、硝基还原法、芳基胂氧化法及芳胺氧化法等^[8]。其中,芳胺氧化法因其原料来源广泛易得,反应操作简单,反应条件温和等,具有更广阔的应用前

景。例如 Cu(I)、Cu(II)、Ag 纳米颗粒、Au 纳米颗粒等在芳胺的氧化法合成偶氮苯类化合物都有报道^[9]。但這些方法需要对催化剂预先处理或者需要氧气的参与,原材料昂贵。在此,我们考察了碳酸银作为催化剂和氧化剂,在叔丁醇钾的辅助作用下,氯苯中加热反应合成芳香偶氮类化合物的反应活性,获得良好的效果,为偶氮苯类化合物的合成提供了一种简便有效的合成方法。

1 结果与讨论

1.1 反应条件的探索

首先,我们用 2 equiv. Ag₂CO₃ 和 2-甲基苯胺为模板反应进行氧化脱氢偶联。反应在氯苯中敞口进行,120 °C 加热进行 8 h 后,分离得到目标产物 2,2'-二甲基偶氮苯(2a)和 1,6-二甲基吩嗪(3a),产率分别为 62%和 5%(表 1, Entry 1)。通过核磁共振、质谱、红外、熔点等

* Corresponding author. E-mail: syzhao8@dhu.edu.cn

Received July 5, 2016; revised August 17, 2016; published online September 1, 2016.

Project supported by the Natural Science Foundation of Shanghai Municipality (No. 15ZR1401400) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities from the Ministry of Education of China (Nos. CUSF-DH-D-2016028, BCZD2016004).

上海市自然科学基金(No. 15ZR1401400)以及中央高校教育基金(No. CUSF-DH-D-2016028, BCZD2016004)资助项目。

测试, 并与文献报道数据相对照, 确认了化合物 2,2'-二甲基偶氮苯(**2a**)^[10]和 1,6-二甲基吩嗪(**3a**)^[11]的结构. 从表 1 可以看出, 减少碳酸银的用量(0.1 equiv.), 偶氮苯类产物的产率急剧降低(16%), 几乎没有吩嗪类产物(表 1, Entry 2). AgNO₃、AgBF₄ 单独催化得不到偶氮类和吩嗪类产物(表 1, Entries 3, 4); 加入碳酸钠作为添加剂与 AgNO₃ 共同作用, 得到偶氮化合物 54% 的产物收率, 同时分离不出吩嗪类产物(表 1, Entry 5). 对比说明, 芳胺的氧化偶联反应需要碱的参与. 在此基础上, 我们随之对不同的碱作为添加剂、反应温度、反应溶剂等进行了考察. 包括氢氧化钠、三乙胺、二异丙基乙胺、四甲基乙二胺及叔丁醇钾在内的碱对反应条件进行了考察. 从表中可以看出, 氢氧化钠参与的反应效果最差, 而叔丁醇钾参与反应的选择性好、反应时间短、产率高达到 90%(表 1, Entries 6~10). 降低反应温度到 80 °C, 偶氮化合物产率减少(表 1, Entry 11). 对反应环境进行 N₂ 保护, 几乎不影响反应的进行(**2a**, 88%, 表 1, Entry 12). 在筛选的溶剂中, 水和 DMF 都不能使偶氮化合物的产率高于氯苯中的反应(表 1, Entries 10, 13~14). 此外, 没有碳酸银的存在, 仅是叔丁醇钾在反应中不能够合成偶氮化合物. 因此, 最终确定该反应的最优条件是: 碳酸银的用量为 2 equiv., 2 equiv. 的叔丁醇钾作为添加剂, 氯苯作为反应溶剂, 敞口加热至 120 °C 反应 3 h.

1.2 反应底物范围的探索

在上述最佳条件下, 我们对一系列芳胺的氧化偶联反应进行了考察. 从表 2 中可以看出, 在筛选出的条件下, 研究底物适应的多样性. 供电子基团以及弱的吸电子基团对反应产率的影响较小(表 2, Entries 1~6, 9~11, 82%~92%), 强的吸电子基团(例如硝基)对反应产率影响很大, 升高反应的温度, 延长反应时间, 偶氮苯类产物的差率依然急剧降低(表 2, Entry 7, 36%). 空间位阻对反应产率也有一定的影响, 当氨基两侧都被取代基占据时, 氧化产物产率有所下降(表 2, Entry 8, 79%), 多环芳胺由于大的芳香基团产率也有所降低(表 2, Entry 12, 76%). 同时, 在 4-甲基苯胺和 4-溴苯胺作为底物时, 从反应体系中分离出了少量的吩嗪类化合物(表 2, Entries 2~3, **3b**~**3c**, 2%, 4%), 其他底物参与的反应没有吩嗪类产物或痕量难以分离出.

1.3 反应机理的探索

为了更深入的了解反应的实际过程, 我们在 2-甲基苯胺氧化脱氢偶联合成偶氮苯的标准反应中加入一种自由基捕获剂(2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物, TEMPO), 反应不能够产生偶氮化合物 **2a**, 说明芳胺氧化脱氢偶联合成偶氮化合物的过程经历了自由基单电子转移(SET)的过程. 1,2-(2-甲基苯)肼(**4a**)在碳酸银的氧化作用下可以快速的转化为偶氮苯类化合物 **2a**^[12]. 基于此, 我

表 1 2-甲基苯胺氧化偶联反应条件的优化^a
Table 1 Condition screening for the oxidative coupling of 2-methylaniline

Entry	Cat. (equiv.)	Additive (equiv.)	Solvent	Temp./°C	Time/h	Yield ^b /%	
						2a	3a
1	Ag ₂ CO ₃ (2)		PhCl	120	8	62	5
2	Ag ₂ CO ₃ (0.1)		PhCl	120	8	16	Trace
3	AgNO ₃ (2)		PhCl	120	8	0	0
4	AgBF ₄ (2)		PhCl	120	8	0	0
5	AgNO ₃ (2)	Na ₂ CO ₃ (2)	PhCl	120	8	54	Trace
6	Ag ₂ CO ₃ (2)	NaOH (2)	PhCl	120	8	20	0
7	Ag ₂ CO ₃ (2)	Trimethylamine (2)	PhCl	120	5	80	6
8	Ag ₂ CO ₃ (2)	DIPEA (2)	PhCl	120	5	83	4
9	Ag ₂ CO ₃ (2)	TEMED (2)	PhCl	120	5	85	4
10	Ag ₂ CO ₃ (2)	(CH ₃) ₃ COK (2)	PhCl	120	3	90	0
11	Ag ₂ CO ₃ (2)	(CH ₃) ₃ COK (2)	PhCl	80	8	72	0
12 ^c	Ag ₂ CO ₃ (2)	(CH ₃) ₃ COK (2)	PhCl	120	8	88	0
13	Ag ₂ CO ₃ (2)	(CH ₃) ₃ COK (2)	H ₂ O	120	3	81	0
14	Ag ₂ CO ₃ (2)	(CH ₃) ₃ COK (2)	DMF	120	3	78	0
15	Ag ₂ CO ₃ (2)	(CH ₃) ₃ COK (2)	PhCl	120	3	0	0

^a Reactions conditions: 2-methylaniline (1 mmol), catalyst, additive, in the air. ^b Isolated yields. ^c N₂ protecting.

表 2 Ag_2CO_3 介导的芳胺氧化脱氢偶联反应^aTable 2 Ag_2CO_3 mediated oxidative dehydrogenative coupling of anilines

Entry	ArNH ₂	Product	Yield ^b /%
1			90
2 ^c			92
3 ^d			86
4			84
5			89
6			91
7 ^e			36
8			79
9			82
10			88
11			86

续表

Entry	ArNH ₂	Product	Yield ^b /%
12			76
	11	21	

^a Reactions conditions: aniline **1** (1 mmol), Ag₂CO₃ (0.54 g, 2 mmol), (CH₃)₃COK (0.24 g, 2 mmol), PhCl (5 mL), in the air. ^b Isolated yields. ^c 2,7-dimethylphenazine (**3b**) yield 2%. ^d 2,7-dibromophenazine (**3c**) yield 4%. ^e 140 °C, 24 h.

图式 1 可能的反应机理
Scheme 1 Possible mechanism

们猜测反应机理可能如 Scheme 1 所示.

在碱的作用下, 芳胺的氨基失去一个质子形成芳胺负离子, 与一价银结合形成复合物 **I**, 继而发生单电子转移(SET), 形成复合物 **II**, 氮自由基结合形成化合物 **4a**, 在碳酸银的催化氧化下发生电子转移形成复合物 **III**, 最终合成目标产物 **2a**.

2 结论

该反应以碳酸银作为催化剂和氧化剂, 在叔丁醇钾的辅助作用下, 以氯苯作为反应溶剂, 高效地选择性合成一系列芳香偶氮类化合物. 该方法操作简单, 反应条件温和, 为芳香偶氮类化合物的合成提供了一种高效、实用的路径.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁测试用 Bruker 公司 400 MHz 核磁共振仪, 氘代氯仿为溶剂, TMS 为内标; 采用 RY-1 型熔点测定仪测定熔点; MS 在 GCT-TOF 质谱仪上测定; 红外光谱在

Shimadzu-470 红外光谱仪上测定; 溶剂使用前没有经过任何处理.

3.2 实验方法

除非特别说明, 所有的反应都在敞口的环境中进行. 向反应瓶中依次加入 1 mmol 芳胺、2 mmol 碳酸银、2 mmol 叔丁醇钾和 5 mL 氯苯, 加热至 120 °C 搅拌 3 h(通过 TLC 监测反应进行程度). 反应结束后, 冷却至室温, 减压蒸除溶剂, 加 50 mL 乙酸乙酯和 20 mL 水, 充分振荡, 分出有机层, 水层用乙酸乙酯萃取 3 次, 每次 10 mL. 合并有机层, 无水硫酸钠干燥, 进行柱层析分离(硅胶柱 100~200 目, 洗脱剂为石油醚), 得到偶氮苯类化合物.

(*E*)-1,2-(2,2'-二甲基苯基)偶氮(**2a**)^[10,13]: 0.094 g, 收率 90%. 黄棕色固体, m.p. 40~42 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 2.80 (s, 6H), 7.32 (d, *J*=6.5 Hz, 2H), 7.39 (s, 4H), 7.68 (d, *J*=7.7 Hz, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 17.66 (2C), 115.87 (2C), 126.39 (2C), 130.72 (2C), 131.29 (2C), 138.05 (2C), 151.11 (2C); IR (KBr) ν: 3053, 2924, 2856, 1954, 1838, 1591, 1478, 1440, 1377, 1206, 1155, 1114, 1039, 951, 766, 718 cm⁻¹; MS *m/z*: 210 [M]⁺, 165, 152, 119, 91, 65.

(*E*)-1,2-(4,4'-二甲基偶苯基)偶氮(**2b**)^[10,13,14]: 0.096 g, 收率 92%. 黄色固体, m.p. 134~136 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 2.44 (s, 6H), 7.31 (d, *J*=8.1 Hz, 4H), 7.83 (d, *J*=8.3 Hz, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 21.57 (2C), 122.83 (4C), 129.78 (4C), 141.45 (2C), 150.58 (2C); IR ν: 3027, 2980, 2921, 2850, 1917, 1649, 1593, 1495, 1418, 1295, 1213, 1151, 1109, 1026, 957, 833, 712 cm⁻¹; MS *m/z*: 210 [M]⁺, 165, 152, 119, 91, 65.

(*E*)-1,2-(4,4'-二溴基苯基)偶氮(**2c**)^[10,14]: 0.146 g, 收率 86%. 黄色固体, m.p. 198~200 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.65 (d, *J*=8.4 Hz, 4H), 7.80 (d, *J*=8.3 Hz, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 124.44 (2C), 125.79 (2C), 132.42 (2C), 151.14 (2C); IR (KBr) ν: 1902, 1643, 1570, 1469, 1391, 1154, 1100, 1056, 999, 829, 707 cm⁻¹; MS *m/z*: 342 [M+4]⁺, 340 [M+2]⁺, 338 [M]⁺, 185, 183, 157, 155, 76, 50.

(*E*)-1,2-苯基偶氮(**2d**)^[10,13,14]: 0.076 g, 收率 84%. 黄色固体, m.p. 58~60 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.66~7.47 (m, 6H), 7.97 (d, *J*=7.2 Hz, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 122.89 (4C), 129.14 (4C), 131.04 (2C), 152.67 (2C); IR (KBr) ν : 3063, 1959, 1895, 1637, 1581, 1481, 1451, 1394, 1297, 1219, 1153, 1068, 1013, 923, 772, 740, 689 cm⁻¹; MS *m/z*: 182 [M]⁺, 152, 105, 77, 51.

(*E*)-1,2-(4,4'-二氯基苯基)偶氮(**2e**)^[10,13,14]: 0.111 g, 收率 89%. 黄色固体, m.p. 180~182 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.49 (d, *J*=8.1 Hz, 4H), 7.87 (d, *J*=8.2 Hz, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 124.21 (4C), 129.43 (4C), 137.24 (2C), 150.77 (2C); IR (KBr) ν : 1905, 1654, 1572, 1471, 1395, 1287, 1147, 1075, 996, 836, 716, 648 cm⁻¹; MS *m/z*: 254 [M+4]⁺, 252 [M+2]⁺, 250 [M]⁺, 141, 139, 113, 111, 75.

(*E*)-1,2-(4,4'-二甲氧基苯基)偶氮(**2f**)^[10,14]: 0.110 g, 收率 91%. 黄色固体, m.p. 158~160 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 3.89 (s, 3H), 7.01 (d, *J*=8.3 Hz, 2H), 7.91 (d, *J*=8.3 Hz, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 55.60 (2C), 114.22 (4C), 124.49 (4C), 146.80 (2C), 161.70 (2C); IR (KBr) ν : 3016, 2961, 2837, 1650, 1589, 1493, 1450, 1305, 1244, 1177, 1139, 1096, 1014, 832, 732 cm⁻¹; MS *m/z*: 242 [M]⁺, 135, 107, 77, 64.

(*E*)-1,2-(4,4'-二硝基苯基)偶氮(**2g**)^[14]: 0.049 g, 收率 36%. 黄色固体, m.p. 190~192 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.12 (d, *J*=8.4 Hz, 4H), 8.44 (d, *J*=8.3 Hz, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 124.02 (4C), 124.90 (4C), 149.50 (2C), 155.12 (2C); IR (KBr) ν : 3093, 1940, 1683, 1597, 1524, 1466, 1338, 1309, 1157, 1099, 994, 857, 810, 728, 681 cm⁻¹; MS *m/z*: 272 [M]⁺, 242, 177, 150, 122, 92, 65.

(*E*)-1,2-(2,2'-二甲基-6,6'-二氯基苯基)偶氮(**2h**)^[15]: 0.110 g, 收率 79%. 黄棕色固体, m.p. 74~76 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 2.44 (s, 6H), 7.23 (d, *J*=18.0 Hz, 4H), 7.40 (d, *J*=3.3 Hz, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 19.91 (2C), 128.37 (2C), 128.96 (2C), 129.22 (2C), 130.35 (2C), 131.33 (2C), 149.35 (2C); IR (KBr) ν : 3050, 2971, 2922, 2851, 1924, 1556, 1446, 1376, 1173, 1024, 867, 819, 755, 632 cm⁻¹; MS *m/z*: 282 [M+4]⁺, 280 [M+2]⁺, 278 [M]⁺, 153, 125, 91.

(*E*)-1,2-(3,3'-二溴基苯基)偶氮(**2i**)^[16]: 0.139 g, 收率 82%. 黄色固体, m.p. 120~122 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.41 (t, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.62 (d, *J*=7.7 Hz, 1H), 7.88 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 8.05 (s, 1H); ¹³C NMR (101 MHz,

CDCl₃) δ : 123.21 (2C), 123.25 (2C), 124.74 (2C), 130.53 (2C), 134.14 (2C), 153.16 (2C); IR (KBr) ν : 3061, 1562, 1453, 1410, 1294, 1192, 1153, 1048, 988, 867, 788, 675 cm⁻¹; MS *m/z*: 342 [M+4]⁺, 340 [M+2]⁺, 338 [M]⁺, 185, 183, 157, 155, 76, 50.

(*E*)-1,2-(2,2'-二甲氧基苯基)偶氮(**2j**)^[13,16]: 0.106 g, 收率 88%. 黄色固体, m.p. 150~152 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.02 (s, 6H), 7.00 (t, *J*=7.5 Hz, 2H), 7.07 (d, *J*=8.3 Hz, 2H), 7.42 (t, *J*=7.7 Hz, 2H), 7.63 (d, *J*=7.8 Hz, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 56.33 (2C), 112.50 (2C), 117.55 (2C), 120.81 (2C), 132.21 (2C), 142.94 (2C), 156.84 (2C); IR (KBr) ν : 3071, 3007, 2939, 2838, 1583, 1472, 1287, 1238, 1152, 1104, 1014, 934, 806, 748 cm⁻¹; MS *m/z*: 242 [M]⁺, 207, 135, 120, 91, 77, 51.

(*E*)-1,2-(3,3',4,4'-四甲氧基苯基)偶氮(**2k**)^[17]: 0.130 g, 收率 86%. 黄色固体, m.p. 184~186 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 3.98 (d, *J*=5.4 Hz, 12H), 7.00 (d, *J*=8.1 Hz, 2H), 7.51 (s, 2H), 7.60 (d, *J*=8.4 Hz, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 55.96 (2C), 56.11 (2C), 101.94 (2C), 110.44 (2C), 120.17 (2C), 146.95 (2C), 149.57 (2C), 151.43 (2C); IR (KBr) ν : 3089, 3010, 2960, 2910, 2839, 2610, 2035, 1847, 1733, 1582, 1499, 1452, 1349, 1234, 1149, 1106, 1014, 957, 861, 807, 761, 616 cm⁻¹; MS *m/z*: 302 [M]⁺, 271, 240, 165, 137, 106, 75.

(*E*)-1,2-(1-萘基)偶氮(**2l**)^[13]: 0.107 g, 收率 76%. 黄色固体, m.p. 182~184 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.81~7.50 (m, 6H), 8.15~7.89 (m, 6H), 9.06 (d, *J*=8.3 Hz, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 112.28 (2C), 123.61 (2C), 125.69 (2C), 126.52 (2C), 126.97 (2C), 127.98 (2C), 131.45 (2C), 131.53 (2C), 134.38 (2C), 148.25 (2C); IR (KBr) ν : 3042, 1576, 1498, 1377, 1334, 1255, 1209, 1155, 1011, 902, 864, 801, 762 cm⁻¹; MS *m/z*: 282 [M]⁺, 252, 207, 155, 127, 101, 77.

1,6-二甲基吩嗪(**3a**)^[11]: 0.005 g, 收率 5%. 黄白色固体, m.p. 218~220 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 2.94 (s, 3H), 7.66 (s, 1H), 7.70 (d, *J*=8.1 Hz, 1H), 8.15 (d, *J*=8.5 Hz, 1H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 17.78 (2C), 127.84 (2C), 129.54 (2C), 130.04 (2C), 137.59 (2C), 142.63 (2C), 142.74 (2C); IR (KBr) ν : 3058, 2955, 2909, 1619, 1528, 1437, 1372, 1335, 1205, 1105, 1025, 965, 900, 845, 787, 741, 646 cm⁻¹; MS *m/z*: 208 [M]⁺, 182, 104, 89.

2,7-二甲基吩嗪(**3b**)^[11]: 0.002 g, 收率 2%. 黄白色固体, m.p. 156~158 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 2.66 (s, 6H), 7.70 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 8.03 (s, 2H), 8.16 (d, *J*=8.7 Hz, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 22.19

(2C), 127.72 (2C), 128.99 (2C), 133.33 (2C), 140.55 (2C), 142.32 (2C), 143.19 (2C); IR (KBr) ν : 3045, 2908, 2846, 1633, 1507, 1444, 1348, 1250, 1123, 1008, 966, 868, 798, 758, 646 cm^{-1} ; MS m/z : 208 $[\text{M}]^+$, 182, 104, 90.

2,7-二溴基吩噻(3c)^[18]: 0.007 g, 收率 4%. 黄白色固体, m.p. 248~250 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.92 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 8.11 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 8.45 (s, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 125.39 (2C), 130.89 (2C), 131.72 (2C), 134.95 (2C), 142.34 (2C), 143.65 (2C); IR (KBr) ν : 3080, 3039, 1645, 1603, 1494, 1445, 1394, 1351, 1272, 1163, 1030, 911, 876, 844, 803, 708 cm^{-1} ; MS m/z : 340 $[\text{M}+4]^+$, 338 $[\text{M}+2]^+$, 336 $[\text{M}]^+$, 155, 75.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 2a~2l 和 3a~3c 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 图谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Bandara, H. M. D.; Burdette, S. C. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 1809.
- [2] Duarte, L.; Giuliano, B. M.; Reva, I.; Fausto, R. *J. Phys. Chem.* **2013**, *117*, 10671.
- [3] Cao, B.; Yang, M.; Mao, C. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1111.
- [4] Thiam, A.; Sires, I.; Brillas, E. *Water. Res.* **2015**, *81*, 178.
- [5] Lynch, M.; Hehir, S.; Kavanagh, P.; Leech, D.; O'Shaughnessy, J.; Carty, M. P.; Aldabbagh, F. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3218.
- [6] Ghedini, M.; Pucci, D.; Crispini, A.; Aiello, I.; Barigelletti, F.; Gessi, A.; Francescangeli, O. *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, *13*, 565.
- [7] Radu, S.; Sarpe-Tudoran, C.; Jianu, A.; Rau, G. *Rev. Roum. Chim.* **1998**, *43*, 735.
- [8] (a) Leonard, E.; Mangin, F.; Villette, C.; Billamboz, M.; Len, C. *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, *6*, 379.
- (b) Qin, C.; Li, Y.; Li, H.; Li, D.; Niu, W.; Shang, X.; Xu, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 444 (in Chinese).
- (钦传光, 李洋, 李海亮, 李大为, 牛卫宁, 尚晓雅, 徐春兰, 有机化学, **2013**, *33*, 444.)
- (c) Wang, J.; He, J.; Zhi, C.; Luo, B.; Li, X.; Pan, Y.; Cao, X.; Gu, H. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 16607.
- (d) Okumura, S.; Lin, C. H.; Takeda, Y.; Minakata, S. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 12090.
- (e) Liu, X.; Li, H. Q.; Ye, S.; Liu, Y. M.; He, H. Y.; Cao, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 7624.
- (f) Bai, L. S.; Gao, X. M.; Zhang, X.; Sun, F. F.; Ma, N. *Tetrahedron. Lett.* **2014**, *55*, 4545.
- [9] (a) Reddy, C. B. R.; Reddy, S. R.; Naidu, S. *Catal. Commun.* **2014**, *56*, 50.
- (b) Zhang, M.; Zhang, R.; Li, X.; Liang, H. *Synth. Commun.* **2009**, *39*, 3428.
- (c) Cai, S.; Rong, H.; Yu, X.; Liu, X.; Wang, D.; He, W.; Li, Y. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 478.
- (d) Perez, Y.; Aprile, C.; Corma, A.; Garcia, H. *Catal. Lett.* **2010**, *134*, 204.
- (e) Sarkar, P.; Mukhopadhyay, C. *Green Chem.* **2016**, *18*, 442.
- [10] Zhang, C.; Jiao, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6174.
- [11] Seth, K.; Roy, S. R.; Chakraborti, A. K. *Chem., Commun.* **2016**, *52*, 922.
- [12] Seth, K.; Roy, S. R.; Kumar, A.; Chakraborti, A. K. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 2892.
- [13] Wang, C. L.; Wang, X. X.; Wang, Y. L.; Wang, X. S.; Zhang, S. S. *Chin. J. Org. Chem.* **2000**, *20*, 553 (in Chinese).
- (王彩兰, 王晓霞, 王玉炉, 王晓阳, 张深松, 有机化学, **2000**, *20*, 553.)
- [14] Takeda, Y.; Okumura, S.; Minakata, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 7804.
- [15] Knowles, C. O.; Sen-Gupta, A. K.; Hassan, T. K. *J. Econ. Entomol.* **1969**, *62*, 411.
- [16] Pothula, K.; Tang, L.; Zha, Z.; Wang, Z. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 83144.
- [17] Muralirajan, K.; Cheng, C. H. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6198.
- [18] Sun, P.; Guo, Y. Y.; Liu, H. X.; Wang, Z. Y. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 2404.

(Li, L.; Lu, Z.)