

叔丁醇钾催化芳甲基叠氮化合物合成芳醛和芳酮的反应研究

黄青兰 谭志强 于长江 朱晓敏 吴禄勇*

(海南师范大学热带药用植物化学教育部重点实验室 海口 571158)

摘要 对叔丁醇钾参与下芳甲基叠氮发生脱氮、水解反应进行了深入研究, 得到芳甲醛。实验中, 探讨了碱、水解条件、溶剂及碱量对苯甲醛反应产率的影响。研究发现, 以 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, 以叔丁醇钾(*t*-BuOK)为碱, 反应效果最佳, 以 83% 的产率得到苯甲醛。同时, 对不同结构的叠氮化合物进行了考察, 取代苯甲基叠氮能够顺利反应, 得到相应的芳醛和芳酮, 产率 38%~87%, 其他芳甲基叠氮化合物反应效果差。根据控制实验, 探讨了反应机理。

关键词 芳甲基叠氮; 脱氮; 芳醛; 叔丁醇钾

Research for the *t*-BuOK-Catalyzed Synthesis of Aromatic Aldehydes and Ketone from Arylmethyl Azides

Huang, Qinglan Tan, Zhiqiang Yu, Changjiang Zhu, Xiaoming Wu, Luyong*

(Key Laboratory of Tropical Medicinal Plant Chemistry of Ministry of Education, Hainan Normal University, Haikou 571158)

Abstract A novel synthesis of aromatic aldehyde from arylmethyl azides has been explored via base-mediated N_2 -extrusion and hydrolyzation. The effects of bases, hydrolysis conditions and the amount of base used on the reaction were also investigated. Benzaldehyde was isolated in the best yield of 83%, when the reaction was carried in *N,N*-dimethylformamide (DMF) and catalyzed by *t*-BuOK. Meanwhile, a variety of azides were investigated, and it was found that substituted benzyl azides could give the corresponding aromatic aldehydes in the yield of 38%~87%. The reaction of heteroaryl methyl azides was less efficient. According to the controlling experiments, the mechanism has been quitted.

Keywords arylmethyl azides; N_2 -extrusion; aryl aldehydes; *t*-BuOK

有机叠氮是一类重要的化合物, 广泛应用于合成化学、医药和材料科学等领域^[1]。自 1864 年首次发现以来, 这类化合物被广泛研究。这些研究发现, 叠氮化合物可以发生多种类型的反应^[2], 可以转化成氮烯、胺、亚胺^[3]、酰胺、重氮化合物^[4]、含氮杂环等中间体或化合物^[5]。由于叠氮官能团能量密度高, 因而叠氮化合物易分解, 脱出氮气并形成氮烯等活性中间体。热和光是导致叠氮化合物脱出氮气的传统方法。另一个重要的途径, 是在布朗斯特酸或路易斯酸作用下, 叠氮化合物形成相应的中间体而脱出氮气。此外, 叠氮化合物还可以与有机磷反应, 释放出氮气并形成亚胺基磷中间体, 该中间体广泛应用于有机合成^[6]。

作为一类特殊的叠氮化合物, 芳甲基叠氮具有特殊的化学性质。芳甲基叠氮可转化为亚胺阳离子, 进而实

现多种类型的化学反应^[7]。另外, Manetsch 等^[8]发现碱参与下, 芳甲基叠氮可与芳醛反应, 生成酰胺类化合物。吴娜和潘英明课题组^[9]报道了芳甲基叠氮与 β -酮酸酯制备 β -烯胺酮酸酯的有效合成方法。近年来, 氧化芳甲基叠氮为腈类化合物受到研究者的广泛关注^[10]。

在有机化学中, 由于醛酮化合物的巨大应用价值, 其合成显得较为重要。通常, 适当的氧化或还原反应是最常见的醛酮制备途径, 合成过程需要大量的氧化剂或还原剂。近年来, 将芳甲基叠氮转化为芳醛已被多个小组研究和报道, 这些报道中需要过渡金属催化或大量氧化剂的参与^[11]。在三唑合成研究中, 我们发现, 叔丁醇钾作用下苄基叠氮与苯乙炔没有生成预想的三唑化合物, 而是得到少量的苯甲醛及其它化合物^[12]。实验表明, 受叔丁醇钾作用, 苄基叠氮发生脱氮反应, 然后经

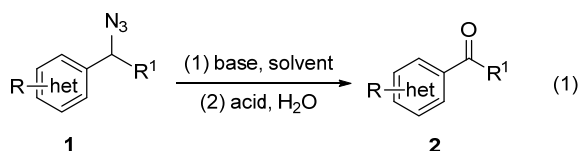
* Corresponding author. E-mail: wuluyong@hainnu.edu.cn

Received May 30, 2016; revised August 14, 2016; published online September 22, 2016.

Project supported by the National Natural Sciences Foundation of China (No. 21362008) and the Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program of Henan Province (No. 20140062).

国家自然科学基金(No. 21362008)、海南省大学生创新创业训练计划(No. 20140062)资助项目。

水解得到苯甲醛. 查阅文献发现, 碱作用下苄基叠氮脱氮是一类新颖的化学反应, 并有望建立醛酮类化合物的合成新途径, 同时, 该反应中避免了过渡金属和氧化剂的使用. 因此, 我们试图建立碱参与下芳甲基叠氮制备醛酮类化合物的反应, 如 Eq. 1 所示.



1 结果与讨论

1.1 反应条件优化

首先, 以苄基叠氮为反应底物进行反应条件的优化, 优化结果见表 1. 当以 1.0 equiv. *t*-BuOK 作碱, *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, 室温下即有大量气体释放. 10 min 后, 经薄板层析发现, 苄基叠氮已完全转化. 反应液用水淬灭, 萃取后分离到少量苯甲醛(Entry 1). 当用醋酸水溶液淬灭反应并室温搅拌 10 min, 则只有苯甲醛被检测和分离到, 产率达 83% (Entry 2). 随后, 其他溶剂被用于反应筛选. 当使用二甲亚砜(DMSO)和 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)作为溶剂时, 反应收率明显下降(Entries 3, 4); 当反应溶剂更换为四氢呋喃(THF)时, 反应收率与 DMF 为溶剂时收率略低(Entry 5); 以甲苯、CH₃CN、叔丁醇(*t*-BuOH)作为反应溶剂时, 则只有痕量的产物被检测到(Entry 6~8). 随后, 以 DMF 为溶剂, 考察了不同碱对反应的影响. 叔丁醇钠和叔丁醇锂均能使苄基叠氮发生反应, 但是部分原料并没有发生转化, 即使延长反应时间至 1 h 也不能完全反应(Entry 9, 10). 而氢氧化钠和碳酸铯作为碱, 苄基叠氮几乎不反应(Entry 11, 12). 可能的原因是 *t*-BuOK 碱性更强, 而其他碱的碱性较弱导致. 将 *t*-BuOK 的用量降低为至 0.5 equiv. 和 0.3 equiv. 时, 仍能以较高的收率得到苯甲醛(Entries 13, 14). 但进一步减少 *t*-BuOK 的用量至 0.2 equiv. 时, 反应收率大幅度降低, 原料未完全反应 (Entry 15). 而降低反应温度至 0 °C 时, 反应收率没有明显变化. 综上所述, 最佳反应条件是以 DMF 为溶剂, 0.3 equiv. *t*-BuOK 作为反应催化剂(Entry 14).

1.2 底物适用范围考察

在最优化反应条件下, 为研究反应的底物适应范围, 多种叠氮化合物被考察, 结果如表 2 所示. 首先考察了带有多种取代基的苄基叠氮化合物. 当取代基为甲基时, 反应产率较高(Entries 2, 3); 当取代基为卤素时, 反应产率能高达 87% (Entries 4, 5), 同时邻位官能团对反应的空间位阻较小(Entry 10); 当取代基为甲氧基时,

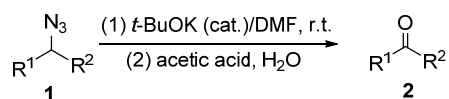
表 1 碱促进下苄基叠氮的脱氮水解制备苯甲醛^a

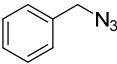
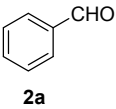
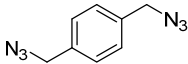
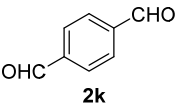
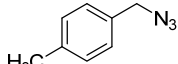
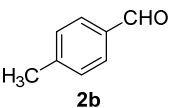
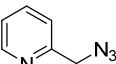
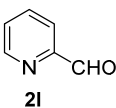
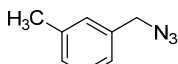
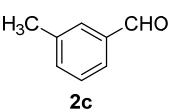
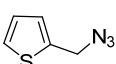
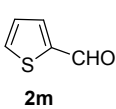
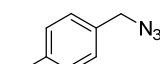
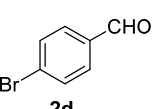
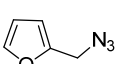
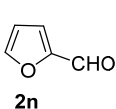
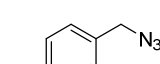
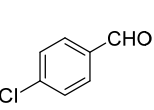
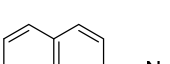
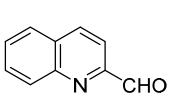
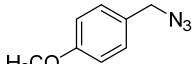
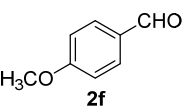
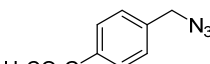
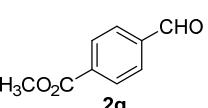
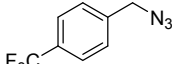
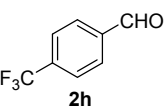
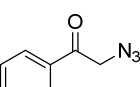
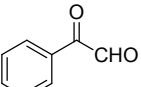
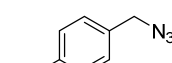
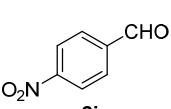
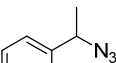
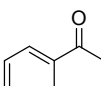
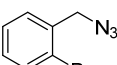
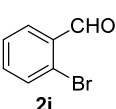
Table 1 Base-mediated the extrusion of diatomic nitrogen from benzyl azide to synthesize benzaldehyde^a

Entry	Solvent	Base	Yield ^b /%
1	DMF	<i>t</i> -BuOK (1.0 equiv.)	30 ^c
2	DMF	<i>t</i> -BuOK (1.0 equiv.)	83
3	DMSO	<i>t</i> -BuOK (1.0 equiv.)	46
4	NMP	<i>t</i> -BuOK (1.0 equiv.)	42
5	THF	<i>t</i> -BuOK (1.0 equiv.)	80
6	<i>t</i> -BuOH	<i>t</i> -BuOK (1.0 equiv.)	Trace
7	CH ₃ CN	<i>t</i> -BuOK (1.0 equiv.)	Trace
8	Toluene	<i>t</i> -BuOK (1.0 equiv.)	Trace
9	DMF	<i>t</i> -BuONa (1.0 equiv.)	46
10	DMF	<i>t</i> -BuOLi (1.0 equiv.)	33
11	DMF	NaH (1.0 equiv.)	Trace
12	DMF	Cs ₂ CO ₃ (0.5 equiv.)	Trace
13	DMF	<i>t</i> -BuOK (0.5 equiv.)	82
14	DMF	<i>t</i> -BuOK (0.3 equiv.)	82
15	DMF	<i>t</i> -BuOK (0.2 equiv.)	56
16	DMF	<i>t</i> -BuOK (0.3 equiv.)	80 ^d

^a 反应条件: 室温下, **1a** (0.266 g, 2.0 mmol), 碱, 溶剂 4 mL, 反应 5 min 后, 加入醋酸水溶液[25%, *V*(HOAc): *V*(H₂O)=1:3] 4 mL, 搅拌 10 min; ^b 分离产率; ^c 直接加水淬灭反应; ^d 在 0 °C 条件下反应.

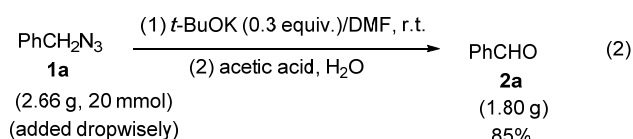
反应仍能取得较好的结果, 但产率有所降低. 苯环上的酯羰基对反应影响较小(Entry 7). 但当取代基为三氟甲基和硝基时, 使用 *t*-BuOK 几乎难以分离到产物. 考虑到官能团强吸电子的性质, 改用 *t*-BuONa 作碱, 相应的产物被分离到, 但是产率较低 (Entries 8, 9). 1,4-二叠氮甲基苯也能发生反应, 得到苯二甲醛, 产率较低, 只有 38% (Entry 11). 2-叠氮甲基吡啶能发生反应, 以 56% 的收率得到 α -吡啶甲醛(Entry 12). 2-叠氮甲基呋喃、2-叠氮甲基噻吩和 2-叠氮甲基喹啉的反应也被研究(Entries 13~15), 尽管均有大量气体释放, 但是仅有 2-噻吩甲醛被分离到. 为进一步拓展反应的底物的适应范围, 其他叠氮化合物也被考察. 正辛基叠氮被用于反应中(Entry 16), 即使用 1.0 equiv. *t*-BuOK 反应 24 h, 仍未发现产物, 我们认为烷基叠氮上 α -H 酸性较弱导致不能发生该反应. 同样, 环己基叠氮也无法发生该反应(Entry 17). 当 α -叠氮苯乙酮用于反应中时, 虽然能观察到氮气的释放, 未分离到相应的醛 (Entry 18). 由于 α -羰基的影响, 该化合物易于脱去氮气形成相应的亚胺^[13], 即使使用催化量的 NaOH, K₂CO₃ 也能观察到气体释放, 但仅分离到一些未知化合物, 无法得到目标产物. 最后, α -叠氮乙苯被研究, 反应顺利进行, 以 78% 的产率得到苯乙酮(Entry 19).

表 2 叔丁醇钾催化多种叠氮化合物的反应^aTable 2 The reactions of different azides under *t*-BuOK-atalyzed

Entry	1	2	Yield ^b /%	Entry	1	2	Yield ^b /%
1			83	11			38
2			82	12			56
3			81	13			46
4			87	14			n.d. ^d
5			83	15			n.d. ^d
6			75	16	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅ N ₃	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅ N ₃ (2p)	n.d. ^d
7			81	17			n.d. ^d
8			73 ^c	18			n.d. ^d
9			42 ^c	19			78
10			84				

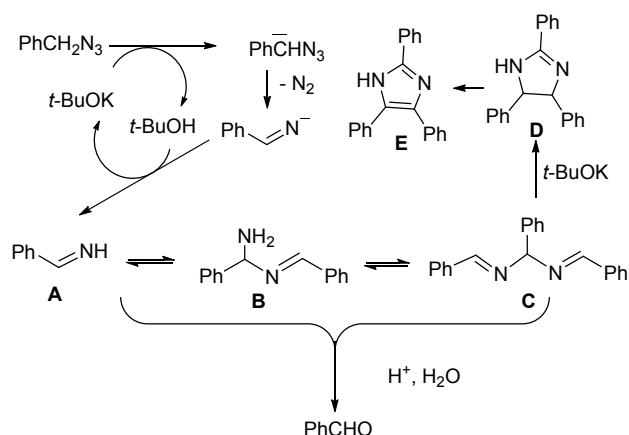
^a 反应条件: 室温下, **1** (2.0 mmol), *t*-BuOK (0.6 mmol), 溶剂 4 mL, 反应 5 min 后, 加入醋酸水溶液[25%, *V*(HOAc) : *V*(H₂O) = 1 : 3] 4 mL, 搅拌 10 min; ^b 分离产率; ^c *t*-BuONa (0.6 mmol); ^d *t*-BuOK (2.0 mmol), 24 h.

为考察反应的实用性,我们将苄基叠氮的反应放大至克级规模.在克级反应上,按照优化条件进行操作时,当叔丁醇钾加至苄基叠氮的溶液中,反应激烈释放氮气,同时反应体系剧烈升温,尽管苄基叠氮消失,但反应产率却只有 50%.反应产率较低,可能是反应过于剧烈而引起副反应所致.于是,我们改变反应操作,将苄基叠氮的 DMF 溶液缓慢滴加到叔丁醇钾的 DMF 溶液中,反应温和地进行,反应产率可达到 80% (Eq. 2).



1.3 反应过程分析

据文献报道, α -叠氮酮在碱作用下脱出氮气形成亚胺离子^[13].考虑到苄基叠氮的结构特点,叔丁醇钾促进下苄基叠氮的脱氮反应可能的机理已被提出^[8,12].但该机理无法解释催化量的叔丁醇钾所起的作用.另一方面,反应 5 min 后用水直接淬灭,未检测到亚胺化合物 **A**,只有少量苯甲醛和其他化合物被检测到.通过 GC-MS 分析,我们发现,苄基叠氮消失,除苯甲醛外,同时观察到化合物 **B** 和化合物 **C**.其中,质谱显示化合物 **B** 的基峰质荷比为 209,化合物 **C** 的基峰为 298.而用醋酸水溶液水解后萃取,则只有苯甲醛,化合物 **B** 和化合物 **C** 均消失.我们推测,化合物 **B** 和化合物 **C** 是亚胺的缩合物,结构如 Scheme 1 中所示.通过合成对比,化合物 **C** 的结构被确认为 1,3,5-三苯基-2,4-二氮杂-1,4-戊二烯^[14].化合物 **B** 未见文献报道,而分离化合物 **B** 的尝试也未能成功,可能化合物 **B** 稳定性较差.同时,在 1.0 equiv. t -BuOK 条件下,也发现上述现象.综上



图式 1 苄基叠氮脱氮水解合成苯甲醛的反应过程

Scheme 1 Reaction process of N_2 -extrusion/hydrolyzing of benzyl azide to synthesize benzaldehyde

所述,苄基叠氮化合物的脱氮反应过程如 Scheme 1 所示.随着反应时间延长至 12 h,反应混合物中还能检测到 2,4,5-三苯基咪唑啉(**D**)和 2,4,5-三苯基咪唑(**E**),进一步确认上述反应过程^[14,15].

2 结论

发展和建立了叔丁醇钾催化下芳甲基叠氮的制备芳醛和芳酮类化合物的新方法.该反应中,芳甲基叠氮化合物发生了一种新颖的脱氮反应.与其他叠氮化合物的氧化制备芳醛、芳酮类化合物的方法相比,该方法反应快速,反应条件温和,且不需要过渡金属催化剂,也不要其他氧化剂.通过 GC-MS 对反应中间体进行检测和分析,揭示了反应历程,并提出了反应机理.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振光谱测试使用 Bruker AV400 仪器测定,以 CDCl_3 为溶剂, ^1H NMR 以 TMS 或 CHCl_3 为标准.气质联用仪使用美国安捷伦公司 7890A/5975C-GC/MSD.

叔丁醇钾、叔丁醇钠、叔丁醇锂、氢化钠等分别购自于百灵威公司,DMF、DMSO、THF、石油醚(30~60 $^\circ\text{C}$)和乙酸乙酯等溶剂均为国药集团化学试剂有限公司产品.芳亚甲基卤代烃类型化合物均购自于韶远科技(上海)有限公司.其他试剂均为市售天津市福晨化学试剂厂产品.柱层析硅胶(200~300 目)购自青岛海洋化工有限公司.反应溶剂均按标准方法进行无水处理后使用,其他溶剂未经处理直接使用.

3.2 实验方法

3.2.1 叠氮化合物的制备

向 25 mL 圆底烧瓶中加入卤代物 5.0 mmol、DMSO 10 mL,搅拌下加入叠氮化钠 15 mmol,在 80 $^\circ\text{C}$ 加热 5 h.反应结束后,反应液转入分液漏斗中,加入乙酸乙酯 50 mL、水 50 mL,振摇分液,分出水相.有机相用水洗涤(15 mL $\times$ 3),再用饱和食盐水洗涤一次,无水硫酸钠干燥.滤除干燥剂后,有机相通过旋转蒸发仪除去有机溶剂,残余物通过柱层析分离[洗脱剂为石油醚与乙酸乙酯混合溶液($V:V=20:1\sim 10:1$)],得到产物^[16].

3.2.2 叠氮化合物脱氮反应

向加有磁子的 10 mL 圆底烧瓶中加入叠氮化合物 2.0 mmol,随后加入无水溶剂,并将反应体系用氮气保护,搅拌下快速向反应瓶中加入 t -BuOK (0.6 mmol).反应在室温下搅拌 5 min,然后加入醋酸水溶液[25%, $V(\text{HOAc}):V(\text{H}_2\text{O})=1:3$] 5 mL,搅拌 10 min.将混合液转入分液漏斗中,加入乙醚 40 mL,用水洗涤(15

mL×3), 有机相再用饱和食盐水洗涤(15 mL×1), 无水硫酸钠干燥。滤除干燥剂后, 有机相通过旋转蒸发仪除去有机溶剂, 残余物通过柱层析分离[洗脱剂为石油醚与乙酸乙酯混合溶液($V:V=100:1\sim20:1$)], 得到产物。所有产物均为已知化合物^[1], 并经核磁共振光谱检测, 与文献对照确认。

苯甲醛(**2a**)^[17]: 无色液体。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 10.03 (s, 1H), 7.89 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.64 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.34 (t, $J=7.2$ Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 192.3, 136.4, 134.4, 129.7, 129.0。

4-甲基苯甲醛(**2b**)^[17]: 无色液体。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 9.96 (s, 1H), 7.77 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.33 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 2.44 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 191.9, 145.5, 134.2, 129.8, 129.7, 21.8。

3-甲基苯甲醛(**2c**)^[17]: 无色液体。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 9.98 (s, 1H), 7.70~7.60 (m, 2H), 2.42 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 192.5, 138.8, 136.4, 135.2, 129.9, 128.8, 127.1, 21.1。

4-溴苯甲醛(**2d**)^[17]: 白色固体, 熔点 67~68 °C。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 9.98 (s, 1H), 7.74 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.68 (d, $J=8.0$ Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 191.0, 135.0, 132.4, 130.9, 129.7。

4-氯苯甲醛(**2e**)^[17]: 白色固体, 熔点 46~48 °C。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 9.99 (s, 1H), 7.83 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.52 (d, $J=8.4$ Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 190.8, 140.9, 134.7, 130.9, 129.4。

4-甲氧基苯甲醛(**2f**)^[17]: 无色液体。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 9.88 (s, 1H), 7.84 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.00 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 3.89 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 190.8, 164.5, 131.9, 129.9, 114.2, 55.5。

4-甲氧羰基苯甲醛(**2g**)^[17]: 白色固体, 熔点 61~63 °C。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 10.08 (s, 1H), 8.18 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.93 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 3.94 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 191.5, 166.0, 139.1, 135.0, 130.1, 129.4, 52.5。

4-三氟甲基苯甲醛(**2h**)^[17]: 无色液体。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 10.10 (s, 1H), 8.01 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J=8.0$ Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 191.0, 138.6, 135.6 (q, $J=97$ Hz), 129.9。

4-硝基苯甲醛(**2i**)^[17]: 浅黄色固体, 熔点 103~106 °C。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 10.17 (s, 1H), 8.40 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.09 (d, $J=8.0$ Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 190.2, 151.1, 140.0, 130.4, 124.3。

2-溴苯甲醛(**2j**)^[17]: 无色液体。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 10.36 (s, 1H), 7.95~7.90 (m, 1H), 7.70~7.65

(m, 1H), 7.50~7.40 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 191.7, 135.3, 133.8, 133.5, 129.8, 127.9, 127.0。

对二苯甲醛(**2k**)^[18]: 白色固体, 熔点 115~116 °C。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 10.14 (s, 2H), 8.06 (s, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 191.4, 140.0, 130.1。

2-吡啶甲醛(**2l**)^[17]: 浅黄色液体。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 10.10~10.02 (m, 1H), 8.80~8.70 (m, 1H), 8.00~7.81 (m, 1H), 7.53~7.45 (m, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 193.3, 152.7, 150.1, 137.0, 127.8, 121.6。

2-噻吩甲醛(**2m**)^[17]: 浅黄色液体。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 9.95 (s, 1H), 7.83~7.73 (m, 2H), 7.25~7.20 (t, $J=4.0$ Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 182.9, 144.0, 136.3, 135.1, 128.3。

苯乙酮(**2s**)^[18]: 无色液体。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.01~7.93 (m, 2H), 7.61~7.50 (m, 1H), 7.50~7.42 (m, 2H), 2.60 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 198.1, 137.1, 133.0, 128.5, 128.3。

辅助材料(Supporting Information) 目标化合物 **2a**~**2s** 的 ¹H NMR, ¹³C NMR 和气质联用的分析图。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] Grecian I, S.; Aubé, J. *Organic Azides: Syntheses and Applications*, Vol. 7, Eds.: Bräse, S.; Banert, K., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2010**, pp. 191~310.
- [2] Bräse, S.; Gil, C.; Knepper, K.; Zimmermann, V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188.
- [3] (a) Lee, J. H.; Gupta, S.; Jeong, W.; Rhee, Y. H.; Park, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 10851.
(b) Jeong, W.; Lee, J. H.; Kim, J.; Lee, W. J.; Seong, J.-H.; Park, J.; Rhee, Y. H. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 20632.
(c) Han, J.; Jeon, M.; Pak, H. K.; Rhee, Y. H.; Park, J. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 2769.
(d) Gupta, S.; Han, J.; Kim, Y.; Lee, S. W.; Rhee, Y. H.; Park, J. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 9094.
- [4] Chou, H.-H.; Raines, R. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14936.
- [5] (a) Zhang, X.; Sun, X.; Zhang, H.; Cui, X.; Ma, M. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 1469 (in Chinese).
(张小祥, 孙小萍, 张海飞, 崔杏丽, 马猛涛, 有机化学, **2015**, *35*, 1469.)
(b) Zhang, X.; Sun, X.; Cui, X.; Zhang, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 1700 (in Chinese).
(张小祥, 孙小萍, 崔杏丽, 张海飞, 有机化学, **2015**, *35*, 1700.)
(c) Zhang, W.; Xu, W.; Kuang, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 2059 (in Chinese).
(张文生, 许文静, 匡春香, 有机化学, **2015**, *35*, 2059.)
(d) Chiba, S. *Synlett* **2012**, 21.
- [6] (a) Ding, M.-W.; Liu, Z.-J. *Chin. J. Org. Chem.* **2001**, *21*, 1 (in Chinese).
(丁明武, 刘钊杰, 有机化学, **2001**, *21*, 1.)
(b) Palacios, F.; Alonso, C.; Aparicio, D.; Rubiales, G.; Santos, J.

- M. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 523.
- [7] (a) Song, Z.; Zhao, Y.-M.; Zhai, H. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6331.
(b) Tummatorn, J.; Thongsornkleeb, C.; Ruchirawat, S. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 4732.
(c) Tummatorn, J.; Thongsornkleeb, C.; Ruchirawat, S.; Gettong-song, T. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 1463.
(d) Tummatorn, J.; Poonsilp, P.; Nimnual, P.; Janprasit, J.; Thongsornkleeb, C.; Ruchirawat, S. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 4516.
(e) Luo, C.-Z.; Gandeepan, P.; Wu, Y.-C.; Chen, W.-C.; Cheng, C.-H. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 106012.
(f) Lamani, M.; Devadig, P.; Prabhu, K. R. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 2753.
- [8] Kulkarni, S. S.; Hu, X.; Manetsch, R. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1193.
- [9] Yan, Z.-M.; Wu, N.; Liang, D.; Wang, H.-S.; Pan, Y.-M. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4048.
- [10] (a) Kumar, R.; Arigela, R. K.; Kundu, B. *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 11807.
(b) He, J.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4606.
(c) Ye, J.-Q.; Zhang, Z.-L.; Zha, Z.-G.; Wang Z.-Y. *Chin. Chem. Lett.* **2014**, *25*, 1112.
(d) Zhao, Y.; Chew, X.; Leung, G. Y. C.; Yeung, Y.-Y. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4766.
(e) Lamani, M.; Prabhu, K. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6622.
(f) Lamani, M.; Devadig, P.; Prabhu, K. R. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 2753.
(g) Martínez-Sarti, L.; Díez-González, S. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 1722.
- [11] (a) Maddani, M.; Prabhu, K. R. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4526.
(b) Zhang, H.-P.; Dai, Y.-Z.; Tao, L.-M. *J. Chem. Res.* **2011**, *35*, 720.
(c) Alagiri, K.; Prabhu, K. R. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 8544.
(d) Risse, J.; Scopelliti, R.; Severin, K. *Organometallics* **2011**, *30*, 3412.
- [12] Wu, L.; Chen, Y.; Luo, J.; Sun, Q.; Peng, M.; Lin Q. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 3847.
- [13] Patonay, T.; Kónya, K.; Juhász-Tóth, É. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2797.
- [14] Chen, W.-P.; Yang, F.-Q. *Chin. J. Pharm.* **1993**, *24*, 280 (in Chinese).
(陈卫平, 杨福秋, 中国医药工业杂志, **1993**, *24*, 280.)
- [15] Lozinskaya, N. A.; Tsybezova, V. V.; Proskurnina, M. V.; Zefirov, N. S. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2003**, *52*, 674.
- [16] Alvarez, S. G.; Alvarez, M. T. *Synthesis* **1997**, 413.
- [17] Niu, G.-H.; Huang, P.-R.; Chuang, G. J. *Asian J. Org. Chem.* **2016**, *5*, 57.
- [18] Ye, X.; Fu, H.; Ma, J.; Zhong, W. *Synth. Commun.* **2016**, *46*, 885.

(Lu, Y.)