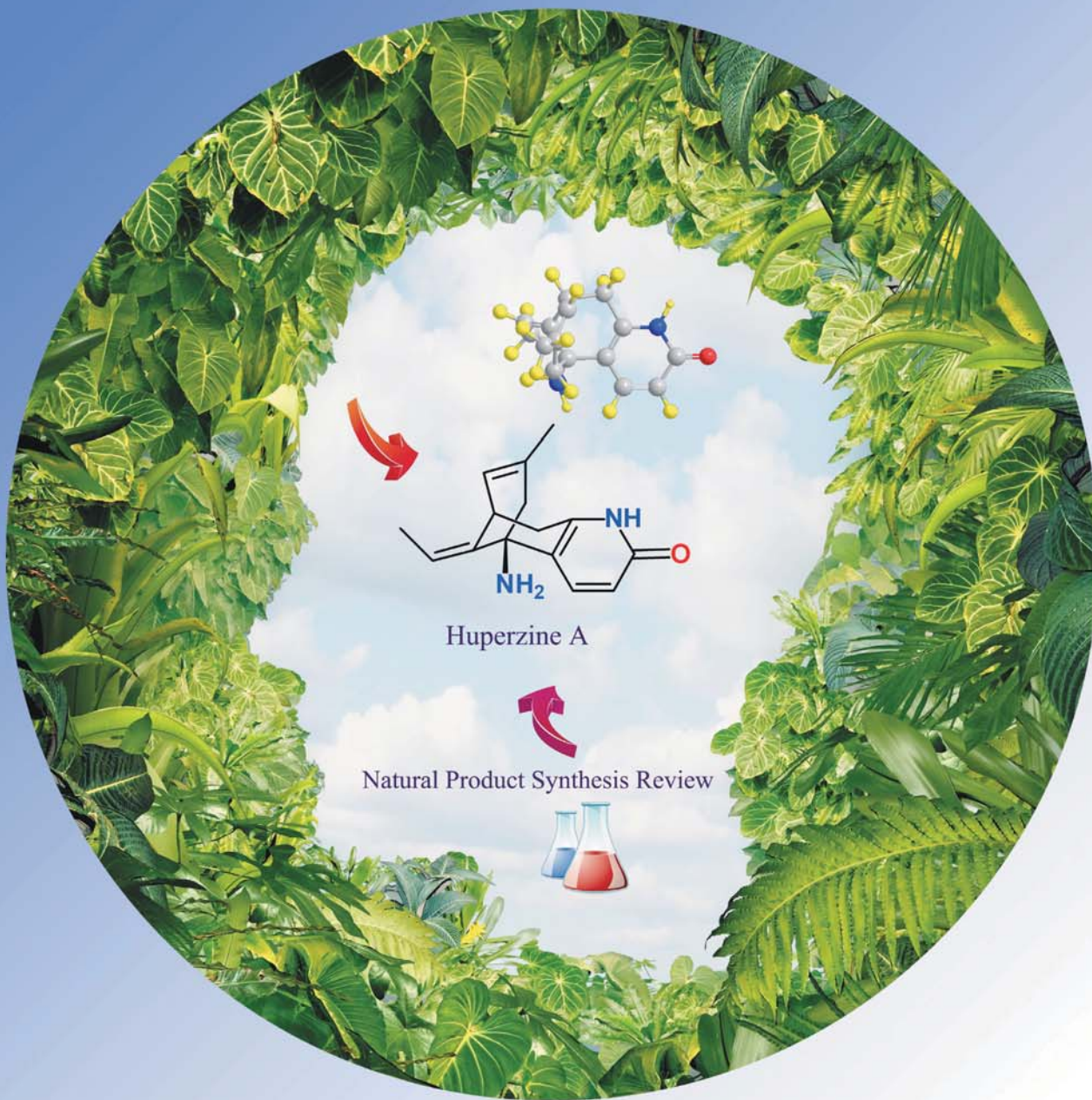


有机化学

Youji Huaxue

Chinese Journal of Organic Chemistry

第33卷 第11期 Vol. 33 No. 11 2013



ISSN 0253-2786



11>

9 770253 278136



中国化学会主办
中国科学院上海有机化学研究所

Born to find out



Anton Paar

安东帕 (中国) 有限公司

电话: 021-6485 5000

传真: 021-6485 5668

Email: Info.cn@anton-paar.com

www.anton-paar.com.cn

安东帕创新分析测试解决方案

创新赢得喝彩

分析成就未来



单模微波反应器
Monowave 300+ MAS 24

- 最高微波反应条件: 300°C@30bar
- 特殊的碳化硅反应管可用于微波机理研究
- 实际反应温度和红外温度可同时监控
- 叠加式自动进样 - 节省实验室空间

新药研发、金属催化、固相合成及纳米材料合成等合成反应的方法开发 (mg to g)



高性能多模微波反应系统
Multiwave PRO

- 可靠的温度和压力传感器 - 最佳反应控制
- 最高微波反应条件 (300°C和 80bar) - 拓展了微波合成的应用范围
- 专业的充气装置 - 轻松实现惰性气体保护
- 模块化扩展功能 - 同一主机适用所有类型转子

新药研发、生物医学科学、纳米材料研究、法医鉴定学等合成的放大反应 (g to ≤ 100g)



公斤级微波反应器
Masterwave BTR

- 最高微波反应条件: 250°C@30bar
- 无可比拟的生产力: 公斤级产量
- 磁力驱动桨式搅拌装置可自动调整搅拌速度
- 独特冷却安全系统保证公斤级反应安全

新药研发、有机杂环合成、金属催化、固相合成及纳米材料合成等合成反应的公斤级放大 (50-300 g)

作为全球高品质测量和分析仪器的领导厂商, 安东帕公司的微波消解与合成设备、旋光仪、折光仪、密度计、粘度测量仪、流变仪、固体表面 Zeta 电位分析仪、SAXSess 小角 X 光散射仪、闪点测量仪等产品已广泛应用于制药、药检、石油、化工、商检、质检、啤酒饮料等诸多领域和研究机构, 并且已作为许多国家行业标准及计量校正仪器。

离子液体 1-甲基咪唑硫酸氢盐催化合成取代吡咯衍生物

吴长春^a 臧洪俊^{*a} 李大庆^a 於年琴^a 程博闻^a 于楷^b^(a) 天津工业大学环境与化学工程学院 天津改性功能纤维重点实验室 天津 300387)^(b) 铁岭港华燃气有限公司 铁岭 112002)

摘要 以 2,5-己二酮和胺为原料, 1-甲基咪唑硫酸氢盐([HMIM]HSO₄)作为环境友好型催化剂, 甲醇为溶剂, 回流条件下, 高效地合成了一系列取代吡咯类衍生物, 其结构通过 ¹H NMR, FT-IR, 质谱和元素分析表征。考察了催化剂种类和用量对反应的影响, 确定了最佳反应条件, 并提出了可能的反应机理。此外, 还研究了催化剂的循环使用性能, 研究表明[HMIM]HSO₄ 具有很好的催化性能和重复使用性。该方法具有条件温和、时间短、产率高及催化剂可重复使用等优点。

关键词 吡咯衍生物; 离子液体; 2,5-己二酮; 胺; 环境友好型催化剂

1-Methylimidazolium Hydrogen Sulfate: An Efficient Catalyst for the Synthesis of Substituted Pyrroles

Wu, Changchun^a Zang, Hongjun^{*a} Li, Daqing^a Yu, Nianqin^aCheng, Bowen^a Yu, Kai^b^(a) Department of Environmental and Chemistry Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)^(b) Ganghua Gas Limited Company, Tieling 112002)

Abstract Using ionic liquid [HMIM]HSO₄ as a eco-friendly catalyst, a variety of N-substituted pyrroles were synthesized by the reaction of 2,5-hexanedione and primary amines in methanol at reflux. The new compounds were characterized by ¹H NMR, FT-IR, mass spectra and elemental analysis. The influence of different catalysts and catalyst loading were investigated, and the optimal reaction conditions were then obtained. A possible mechanism was also proposed. Furthermore, the recycling experiment of the catalyst was conducted and the green catalytic system can be recycled for several times with no decreases in yields and reaction rates. The present methodology offers several advantages such as mild conditions, short reaction time, excellent yields, and recyclable catalyst.

Keywords pyrroles; ionic liquid; 2,5-hexanedione; amine; eco-friendly catalyst

吡咯类化合物是一种重要的、具有多种生物活性的杂环类化合物, 同时表现出显著的药理性质, 例如抗菌、抗病毒、抗炎、抗肿瘤和抗氧化等活性^[1,2]。吡咯基团存在于许多天然产物如血红素、叶绿素和维生素 B12 中^[3]。另外, 吡咯基团也出现在具有生物活性的药物分子中, 并且可以作为 DNA 分子内部交联剂^[4]。

尽管吡咯类衍生物在药物、工业和合成等方面具有重要作用, 然而关于他们制备方法的报道相对较少。Hantzsch 法^[5]、Knorr 法^[6]、氮杂 Witting^[7]反应是目前主要的几种制备方法, 其中 Paal-Knorr 反应是一种最直

接、最简单的 N-取代吡咯的合成方法。目前, 国内外文献已报道催化上述 Paal-Knorr 反应的催化剂有 *p*-TSA^[8], HCl^[9], HOAc^[10], I₂^[11], K10^[12], Sc(OTf)₃^[13], Bi(NO₃)₃·H₂O^[14], UO₂(NO₃)·6H₂O^[15], RuCl₃^[16], SnCl₂·H₂O^[17], 黄原胶磺酸^[18], 苯磺酸基膦酸锆^[19]以及纳米硫酸氧化锆^[20]。此外, 上述的环缩合过程也能够超声^[21]和微波^[22]中进行。在室温和没有加入催化剂的条件下, 反应不发生^[23]。以无机酸或有机酸催化该缩合反应, 存在酸挥发性大、对设备腐蚀性大、催化剂不可重复利用等缺点, 不符合绿色化学的要求^[8-10]。以 Lewis 酸为催化

* E-mail: chemhong@126.com

Received May 13, 2013; revised July 6, 2013; published online July 19, 2013.

Project supported by the Natural Science Foundation of Tianjin City (No. 11JCZDJC21300).

天津市自然科学基金(No. 11JCZDJC21300)资助项目。

剂,可以在无溶剂、较短的反应时间内得到中等以上产率的吡咯衍生物,但该方法用到了昂贵、易消耗的金属盐类催化剂,不符合经济性的原则^[13-17,20]。以黄原胶磺酸、苯磺酸基膦酸酯为催化剂,虽然催化剂可回收利用,但在催化剂的制备过程中用到了毒性很大的氯磺酸和有机膦化合物,故还有待进一步改善^[13,14]。在超声和微波中进行反应,该法具有消耗额外能源(如大功率的微波、超声)和反应受到实验条件的限制等缺陷^[21,22]。此成环反应通常在毒性大的极性溶剂中进行,例如 DMSO, DMF 等溶剂。因此,虽然以上方法具有潜在的应用价值,但还应从反应时间、原料和催化剂的经济性和可回收性等方面进行进一步研究。

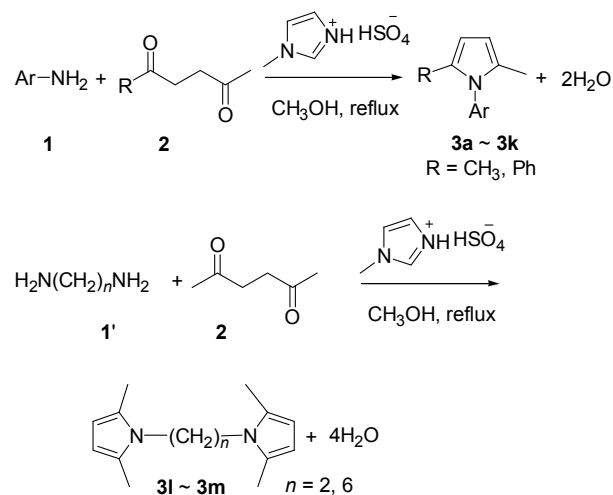
近年来,人们不断开发出新的反应介质和催化剂来实现工业的可持续发展。离子液体由于符合绿色化学的要求,因而得到了极大的关注^[24,25]。离子液体具有独特的物理、化学性质,最初其作为一种绿色的反应介质被提出^[26,27]。如今,离子液体的应用已经超过上述范畴,作为可回收的催化剂,其在有机反应中发挥着重要作用^[28-30]。1-甲基咪唑硫酸氢盐([HMIM]HSO₄)是一种 Brønsted 酸性离子液体,近年来已被用于催化有机合成反应^[31,32]。基于绿色化学的概念,我们进行了较多的以离子液体为催化剂催化有机转化的研究^[33-35]。最近,我们研究了一种新的制备 2,5-二甲基-N-取代吡咯衍生物的方法。此方法以离子液体[HMIM]HSO₄为催化剂,该离子液体不仅阴离子具备质子酸的特点,而且阳离子还能起到活化羰基的作用,有效地提高了反应速率,并研究了催化剂种类、催化剂用量等反应条件对该反应的影响和催化剂的循环使用性能。实验结果表明,离子液体[HMIM]HSO₄具有优良的催化性能和多次重复使用性。在进行了相关的分析之后,我们提出了可能的催化反应机理。与已报道的反应体系相比,此体系具有反应迅速、收率较高、清洁无污染、催化剂用量少且可回收利用等优点。合成路线见 Scheme 1。

1 结果与讨论

1.1 吡咯衍生物的合成

在初始的实验中,我们以对甲氧基苯胺(**1a**, 1 mmol)和 2,5-己二酮(**2a**, 1 mmol)为底物、离子液体 1-甲基咪唑硫酸氢盐([HMIM]HSO₄)为催化剂、在回流条件下的反应作为模板,进行反应条件的筛选。主要考察了催化剂种类和催化剂用量对合成吡咯衍生物收率的影响,其实验结果见表 1。

首先,我们考察了催化剂种类对反应收率的影响。分别以离子液体 3-甲基-1-(4-磺酸-丁基)咪唑硫



Scheme 1

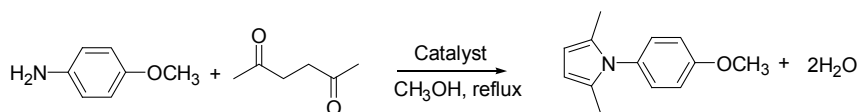
酸氢盐([MIMBS]HSO₄), 3-甲基-1-羧甲基咪唑氯盐([MIM-COOH]Cl), 3-甲基-1-乙基咪唑溴盐([EMIM]Br), 1-甲基咪唑硫酸氢盐([HMIM]HSO₄), 3-甲基-1-烯丙基咪唑氯盐([AMIM]Cl), 3-甲基-1-丁基咪唑硫酸氢盐([BMIM]HSO₄), 1-甲基咪唑氯盐([HMIM]Cl)和浓硫酸作为催化剂,催化该成环反应(表 1, Entries 1~5, 9~11)。实验结果表明, [HMIM]HSO₄表现出更强的催化活性,不仅反应时间短,而且产率高。当不加入催化剂 [HMIM]HSO₄时(表 1, Entry 6),只有痕量的目标化合物 **3a** 产生。此研究结果说明,离子液体[HMIM]HSO₄对反应具有很好催化效果。另外还考察了催化剂用量对该反应的影响,分别以 10, 20, 30 mol% [HMIM]HSO₄为催化剂,在回流条件下进行反应(表 1, Entries 1, 7, 8),目标产物收率分别为 83%, 93%和 87%。当离子液体加入量增加到 30 mol%时,收率然而降低。以上结果清楚地显示出 20 mol%为最佳的离子液体加入量。离子液体加入量增大,而收率降低的原因可能是过量的催化剂使氨基亲核性降低。

综上所述,优化的反应条件是:在回流条件下,采用甲醇为反应溶剂,20 mol%的[HMIM]HSO₄为催化剂,反应原料物质的量比为 1 : 1。

在最优化的反应条件下,我们采用多种脂肪胺和芳香胺对该反应的普适性进行了研究,结果如表 2 所示。从实验结果可以得出,2,5-己二酮与相应的胺能够顺利地发生反应,以良好的收率得到目标化合物。多种含给电子基和吸电子基的芳胺能高效地完成 Paal-Knorr 反应(表 2, Entries 1~9)。芳环上取代基的电子效应对反应时间的影响较大,含有吸电子基的芳胺需要较长的反应时间(表 2, Entries 2, 3, 10)。这可能是由于吸电子基团降低了苯环的电子云密度,从而使氨基的亲核性降低。此外,我们还考察了不同

表 1 不同催化剂及其用量对反应的影响^a

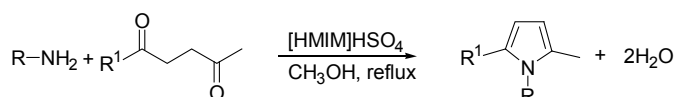
Table 1 Effect of different catalyst and its dose on the reaction



Entry	Catalyst	Catalyst loading/%	Time/min	Yield/%
1	[HMIM]HSO ₄	20	20	93
2	[EMIM]Br	20	45	25
3	[AMIM]Cl	20	45	30
4	[MIMBS][HSO ₄]	20	45	76
5	[IMIM-COOH]Cl	20	20	77
6	[HMIM]HSO ₄	0	45	Trace
7	[HMIM]HSO ₄	10	20	83
8	[HMIM]HSO ₄	30	30	87
9	[BMIM]HSO ₄	20	20	90
10	[HMIM]Cl	20	20	81
11	H ₂ SO ₄	20	20	40

^a Reaction conditions: p-anisidine (1 mmol), 2,5-hexandione (1 mmol), CH₃OH as solvent (5 mL), reflux condition.表 2 不同实验条件下吡咯衍生物的合成^a

Table 2 Synthesis of substituted pyrroles under different condition



Entry	R	R ¹	Product 3	Time/min	Yield/% ^b	m.p./°C	
						Found	Report
1	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	3a	20	93	60~61	60~62 ^[14]
2	4-ClC ₆ H ₅	CH ₃	3b	60	88	62~63	62~64 ^[19]
3	3-ClC ₆ H ₄	CH ₃	3c	45	90	41~42	—
4	4-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	3d	30	89	70~71	71~72 ^[19]
5	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	3e	30	82	39~40	40~42 ^[14]
6	C ₆ H ₅	CH ₃	3f	30	83	48~49	48~50 ^[19]
7	2-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	3g	80	78	—	—
8	3-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	3h	30	80	47~50	—
9	1-Naphthyl	CH ₃	3i	80	92	120~121	120~122 ^[14]
10	4-NO ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	3j	130	64	142~144	144~146 ^[14]
11	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	Ph	3k	80	91	101~103	—
12	H ₂ N(CH ₂) ₂ NH ₂	CH ₃	3l	30	67	134~135	134~136 ^[14]
13	H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂	CH ₃	3m	40	66	100~102	—

^a Reaction conditions: amine (1/0.5 mmol), 2,5-hexandione (1 mmol), [HMIM]HSO₄ (20 mol%), CH₃OH as solvent (5 mL), reflux condition. ^b Isolated yield.

位置的取代基对反应的影响(表 2, Entries 4, 7, 8). 与 *m*-甲基苯胺、*p*-甲基苯胺相比, *o*-甲基苯胺显示出较差的活性, 这可能是由于芳环上邻位甲基存在空间位阻, 降低了氨基亲核性的原因(表 2, Entry 7). 另外, 为扩展底物范围, 采用脂肪二胺与 2,5-己二酮反应合成吡咯衍生物(表 2, Entries 12, 13). 结果表明, 脂肪胺也可以进行该成环反应, 但与芳香胺相比, 其产率明显降低. 另外, 还研究了芳香胺与不对称二酮的反应, 发现不对称的 1-苯基-1,4-戊二酮与对甲氧基苯胺也可以顺利地进行反应, 并以较高的收率得到取代吡咯(表 2, Entry 11).

1.2 催化剂的回收利用

由于催化剂和溶剂的回收再利用非常符合绿色化学的思想, 以 2,5-己二酮和对甲氧基苯胺为模板, 在最佳条件下进行回收性实验. 反应结束后, 旋蒸除去溶剂甲醇, 将水加入到残留物中, 用乙酸乙酯萃取水层. 在减压条件下将含有离子液体[HMIM]HSO₄的水相进行蒸馏以除去水分. 回收所得到的离子液体继续使用, 实验结果见图 1. 从图 1 可以得出, 在离子液体催化剂重复使用四次后, 催化活性没有明显降低仍然具有很高的催化活性.

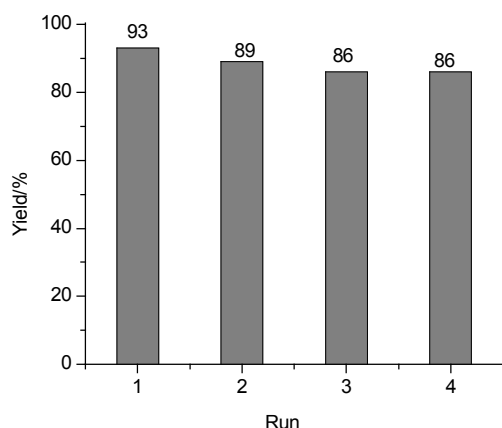
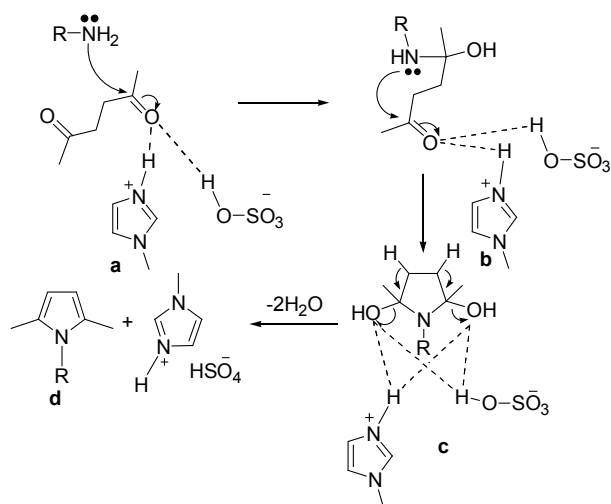


图1 催化剂循环使用性能
Figure 1 Reusabilities of the catalyst

1.3 可能的反应机理

由于该反应的机理是未知的, 本文通过对比各种类型催化剂对反应结果的影响, 提出了可能的反应机理(Scheme 2). 首先, 咪唑环捕获的质子和阴离子硫酸氢根中的质子协同活化了 2,5-己二酮中的羰基氧原子, 形成中间体 **a**. 然后, 伯胺的氮原子进攻被活化的羰基碳原子发生亲核反应, 生成 **b**. 随后, 在酸性离子液体的催化下发生分子内成环反应得到 **c**. 最后, 中间体 **c** 发生脱水反应和芳构化反应形成吡咯环 **d** 和两分子水并释放催化剂[HMIM]HSO₄ 进入下一个循环.



Scheme 2

2 结论

开发了以离子液体[HMIM]HSO₄ 为催化剂, 甲醇为溶剂, 胺类与 2,5-己二酮为底物, 加热回流条件下催化合成了各种吡咯类取代物. 与已报道的方法相比, 该合

成方法具有反应条件温和、反应时间短、收率良好等优点. 催化剂可回收且环境友好, 这为该类化合物的合成提供了一种简单、有效的绿色合成方法.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振波谱仪(¹H NMR): Bruker AVANCE 300 (TMS 为内标); 离子阱质谱仪: Bruker Esquire 3000; 红外光谱仪: Bruker tensor 37, KBr 压片; Perkin-Elmer 元素分析仪; LA204 型电子天平; X-4 数字显示显微熔点仪: 巩义市仪器有限公司; RE-52 旋转蒸发仪.

离子液体 [MIMBS]HSO₄, [IMIMCOOH]Cl, [AMIM]Cl, [EMIM]Br, [HMIM]HSO₄, [BMIM]HSO₄ 和 [HMIM]Cl 根据文献制备^[36-43]. 所用试剂均为市售分析纯, 其中液体脂肪胺和芳香胺先蒸馏提纯后再使用, 固体芳基胺则直接使用.

3.2 实验方法

向 50 mL 圆底烧瓶中加入离子液体 1-甲基咪唑硫酸氢盐(0.2 mmol, 20 mol%), 2,5-己二酮(**2**) (1 mmol)和 5 mL 甲醇, 搅拌使底物完全溶解. 然后向烧瓶中分别加入胺类 **1/1'** (1/0.5 mmol), 在回流条件下反应, 反应进程由薄层色谱(TLC)检测. 反应结束后, 旋蒸除去溶剂, 再加入 20 mL 水, 用 10 mL×3 氯仿萃取水层, 无水 Na₂SO₄ 干燥后, 浓缩得到粗产物. 硅胶柱色谱[V(乙酸乙酯): V(石油醚)=1:20~1:12]进一步纯化, 得到纯品 **3a~3m**.

3.3 吡咯衍生物的特征

将已知化合物的熔点与文献报道的进行比较并对其进行 ¹H NMR 表征, 对未知化合物 **3c**, **3g**, **3h**, **3k**, **3m** 进行红外分析, ¹H NMR 表征, 质谱和元素分析.

1-(4-甲氧基苯基)-2,5-二甲基-1*H*-吡咯(**3a**): 黄色粉末, m.p. 60~61 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 2.04 (s, 6H), 3.89 (s, 3H), 5.91 (s, 2H), 6.97 (d, *J*=8.7 Hz, 2H), 7.14 (d, *J*=8.7 Hz, 2H).

1-(4-氯苯基)-2,5-二甲基-1*H*-吡咯(**3b**): 红色粉末, m.p. 62~63 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 2.05 (s, 6H), 5.93 (s, 2H), 7.16 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.45 (d, *J*=8.4 Hz, 2H).

1-(3-氯苯基)-2,5-二甲基-1*H*-吡咯(**3c**): 白色粉末, m.p. 41~42 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 2.01 (s, 6H), 5.90 (s, 2H), 7.11~7.40 (m, 4H); MS *m/z*: 205 (M⁺), 204 (M-H)⁺; IR (KBr) ν: 3076, 2919, 1584, 1486, 1436, 1400, 1321, 998, 837, 756, 695 cm⁻¹. Anal. calcd for C₁₂H₁₂NCl: C 70.07, H 5.84, N 6.81; found C 70.05, H

5.82, N 6.80.

1-(4-甲基苯基)-2,5-二甲基-1*H*-吡咯(**3d**): 红色粉末, m.p. 70~71 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 2.01 (s, 6H), 2.40 (s, 3H), 5.88 (s, 2H), 7.06~7.09 (m, 2H), 7.23~7.25 (m, 2H).

1-(苯甲基)-2,5-二甲基-1*H*-吡咯(**3e**): 红色粉末, m.p. 39~40 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 2.18 (s, 6H), 5.05 (s, 2H), 5.90 (s, 2H), 6.92~6.94 (m, 2H), 7.26~7.36 (m, 3H).

1-(苯基)-2,5-二甲基-1*H*-吡咯(**3f**): 红色粉末, m.p. 48~49 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 2.06 (s, 6H), 5.93 (s, 2H), 7.23~7.28 (m, 2H), 7.42~7.51 (m, 3H).

1-(2-甲基苯基)-2,5-二甲基-1*H*-吡咯(**3g**): 黄色油状物; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 1.91 (s, 6H), 1.93 (s, 3H), 5.90 (s, 2H), 7.15~7.32 (m, 4H); MS *m/z*: 185 (M⁺); IR (KBr) ν: 3070, 2913, 1510, 1476, 1429, 1412, 1324, 1065, 992, 753 cm⁻¹. Anal. calcd for C₁₃H₁₅N: C 84.32, H 8.11, N 7.57; found C 84.33, H 8.10, N 7.58.

1-(3-甲基苯基)-2,5-二甲基-1*H*-吡咯(**3h**): 白色粉末, m.p. 47~50 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 2.02 (s, 6H), 2.24 (s, 3H), 5.90 (s, 2H), 7.00~7.36 (m, 4H); MS *m/z*: 185 (M⁺), 184 (M-H)⁺; IR (KBr) ν: 3071, 2915, 1520, 1483, 1430, 1410, 1326, 998, 842, 754, 700 cm⁻¹. Anal. calcd for C₁₃H₁₅N: C 84.32, H 8.11, N 7.57; found C 84.31, H 8.12, N 7.58.

1-(1-萘基)-2,5-二甲基-1*H*-吡咯(**3i**): 白色固体, m.p. 120~121 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 1.92 (s, 6H), 6.02 (s, 2H), 7.15 (d, *J*=8.1 Hz, 1H), 7.42~7.54 (m, 4H), 7.94 (d, *J*=8.1 Hz, 2H).

1-(4-硝基苯基)-2,5-二甲基-1*H*-吡咯(**3j**): 黄色固体, m.p. 142~144 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 3.00 (s, 6H), 5.98 (s, 2H), 7.40 (d, *J*=8.7 Hz, 2H), 8.35 (d, *J*=8.7 Hz, 2H).

1-(4-甲氧基苯基)-5-甲基-2-苯基-1*H*-吡咯(**3k**): 黄色固体, m.p. 101~103 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 2.15 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 6.10 (d, *J*=2.7 Hz, 1H), 6.37 (d, *J*=3.3 Hz, 1H), 6.89~6.92 (m, 2H), 7.10~7.28 (m, 7H); MS *m/z*: 263 (M⁺); IR (KBr) ν: 3050, 2936, 2847, 1600, 1520, 1464, 1445, 1393, 1293, 1250, 1035, 835, 750, 690 cm⁻¹. Anal. calcd for C₁₈H₁₇NO: C 82.13, H 6.46, N 5.32; found C 82.11, H 6.47, N 5.30.

2,2',5,5'-四甲基-1,1'-(乙烷-1,2-二基)-1*H*-二吡咯(**3l**): 黄色固体, m.p. 134~135 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 1.83 (s, 12H), 3.96 (s, 4H), 5.78 (s, 4H).

2,2',5,5'-四甲基-1,1'-(己烷-1,6-二基)-1*H*-二吡咯

(**3m**): 白色粉末, m.p. 100~102 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 1.30~1.32 (m, 4H), 1.55 (s, 4H), 2.08 (s, 12H), 3.64 (t, *J*=7.9 Hz, 4H), 5.33 (s, 4H); MS *m/z*: 272 (M⁺); IR (KBr) ν: 3074, 2930, 2910, 2857, 1510, 1467, 1453, 1429, 1412, 1383, 1326, 1063, 996, 838, 751 cm⁻¹. Anal. calcd for C₁₈H₂₈N₂: C 79.36, H 10.36, N 10.28; found C 79.32, H 10.33, N 10.34.

References

- [1] Rango, R.; Marshall, G. R.; Di Santo, R.; Costi, R.; Massa, S.; Rompei, R.; Artico, M. *Bioorg. Med. Chem.* **2000**, *8*, 1423.
- [2] Fürstner, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3582.
- [3] De Leo, C. Y.; Ganem, B. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 7731.
- [4] Weidner, M. F.; Sigurdsson, S. T.; Hopkins, P. B. *Biochemistry* **1990**, *29*, 9225.
- [5] Trautwein, A. W.; Submuth, R. D.; Jung, G. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, *8*, 2381.
- [6] Alberola, A.; González Ortega, A.; Sádaba, M. L.; Sañudo, C. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 6555.
- [7] Katritzky, A. R.; Jiang, J.; Steel, P. J. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4551.
- [8] Raghavan, S.; Anuradha, K. *Synlett* **2003**, 711.
- [9] Shaw, D. J.; Wood, W. F. *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, A313.
- [10] Broadbent, H. S.; Burnham, W. S.; Olsen, R. K.; Sheeley, R. M. *J. Heterocycl. Chem.* **1968**, *5*, 757.
- [11] Banik, B. K.; Samajdar, S.; Banik, I. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 213.
- [12] Abid, M.; Spaeth, A.; Török, B. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2191.
- [13] Chen, J.; Wu, H.; Zheng, Z.; Jin, C.; Zhang, X.; Su, W. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5383.
- [14] Banik, B. K.; Banik, I.; Renteria, M.; Dasgupta, S. K. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2643.
- [15] Satyanarayana, V. S. V.; Sivakumar, A. *Ultrason. Sonochem.* **2011**, *18*, 917.
- [16] De, S. K. *Catal. Lett.* **2008**, *124*, 174.
- [17] Armugam, P.; Perumal, P. T. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 632.
- [18] Rahmatpour, A. *Monatsh. Chem.* **2012**, *143*, 491.
- [19] Curini, M.; Montanari, F.; Rosati, O.; Lioy, E.; Margarita, R. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3923.
- [20] Abbas, T.; Najafi, C. A. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 372.
- [21] Zhan, Z. H.; Li, J. J.; Li, T. S. *Ultrason. Sonochem.* **2008**, *15*, 673.
- [22] Danks, T. N. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3957.
- [23] Ullrich, T.; Ghobrial, M.; Weigand, K.; Marzinzik, A. L. *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 1109.
- [24] Van Rantwijk, F.; Sheldon, R. A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2757.
- [25] Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
- [26] Sheldon, R. *Chem. Commun.* **2001**, *23*, 2399.
- [27] Wilkes, J. S. *Green Chem.* **2002**, *4*, 73-80.
- [28] Zare, A.; Parhami, A.; Moosavi-Zare, A. R.; Hasaninejad, A.; Khalafi-Nezhad, A. *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 416.
- [29] Yue, C. B.; Fang, D.; Liu, L.; Yi, T. F. *J. Mol. Liq.* **2011**, *163*, 99.
- [30] Zang, H. J.; Su, Q. H.; Mo, Y. M.; Cheng, B. W.; Song, J. *Ultrason. Sonochem.* **2010**, *17*, 749.
- [31] Zang, H. J.; Su, Q. H.; Mo, Y. M.; Cheng, B. W. *Ultrason. Sonochem.* **2011**, *18*, 68.
- [32] Zang, H. J.; Su, Q. H.; Guo, S.; Mo, Y. M.; Cheng, B. W. *Chin. J. Chem.* **2011**, *29*, 2202.
- [33] Zang, H. J.; Wang, M. L.; Song, J. *Ultrason. Sonochem.* **2009**, *16*, 301.
- [34] Zang, H. J.; Zhang, Y.; Zang, Y. P.; Cheng, B. W. *Ultrason.*

- Sonochem.* **2010**, *17*, 495.
- [35] Li, D. Q.; Zang, H. J.; Wu, C. C.; Lu, B.; Cheng, B. W. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 2193 (in Chinese).
(李大庆, 臧洪俊, 吴长春, 卢波, 程博闻, 有机化学, **2012**, *32*, 2193.)
- [36] Gui, J. Z.; Cong, X. H.; Liu, D.; Zhang, X. T.; Hu, Z.; Sun, Z. L. *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 473.
- [37] Miao, C. X.; He, L. N.; Wang, J. Q.; Wang, J. L. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2209.
- [38] Deng, Y. F.; Long, T.; Zhang, D. L.; Chen, J.; Gan, S. C. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 2470.
- [39] Hasan, M.; Kozhevnikov, I. V.; Siddiqui, M. R. H.; Steiner, A.; Winterton, N. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5637.
- [40] Zhou, X. P.; Wang, Y. L.; Meng, F. W.; Fan, X. M.; Qin, S. B. *Chin. J. Chem.* **2008**, *26*, 607.
- [41] Kang, L. Q.; Zhou, Y. P.; Cai, Y. Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, *30*, 1230 (in Chinese).
(康丽琴, 周燕萍, 蔡月琴, 有机化学, **2010**, *30*, 1230.)
- [42] Sun, A. J.; Nie, Y.; Li, C. X.; Wang, Z. G. *Chin. J. Chem. Eng.* **2008**, *16*, 151.
- [43] Yang, X. J.; Li, X. W.; Chen, B.; Wu, L. Z.; Zhang, L. P.; Zheng, L. Q.; Tung, C. H. *Chin. J. Chem.* **2013**, *31*, 603.

(Zhao, X.)