可见光促进三级胺 α 位 $C(sp^3)$ —H 键的胺化反应研究赵亚婷^{*,a,b} 曾俊杰^b 夏吾炯^{*,b}^(a) 衢州学院化学与材料工程学院 浙江衢州 324000^(b) 哈尔滨工业大学(深圳)城市水资源与水环境国家重点实验室 广东深圳 518055

摘要 报道了可见光催化氧化还原循环促进三级胺 α 位 $C(sp^3)$ —H 键的胺化反应. 该反应使用简单、易得的 *N*-苯甲酰氧基邻苯二甲酰亚胺为氨基自由基前体, 利用廉价、可再生的可见光作为绿色能源, 首次实现了一系列 *N,N*-二甲基苯胺衍生物的 α 位 $C(sp^3)$ —H 键的直接胺化. 该方法涉及双自由基交叉偶联机理, 具有条件温和、收率与官能团兼容性良好以及底物适用范围广的特点, 为三级胺类化合物的官能团修饰提供了一种简单、安全、便利的新途径.

关键词 光催化氧化还原循环; 氮自由基; 胺化反应; C—H 官能团化; 自由基偶联

Visible-Light-Induced α -C(sp^3)—H Amination Reactions of Tertiary AminesZhao, Yating^{*,a,b} Zeng, Junjie^b Xia, Wujiong^{*,b}^(a) College of Chemical and Material Engineering, Quzhou University, Quzhou, Zhejiang 324000^(b) State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Science, Harbin Institute of Technology [Shenzhen], Shenzhen, Guangdong 518055

Abstract Herein, the visible-light-induced α -C(sp^3)—H amination reactions of tertiary amines were reported. By using readily available 1,3-dioxoisindolin-2-yl benzoate as precursor of *N*-radical and blue LEDs as green and sustainable energy source, the α -C(sp^3)—H bonds of various *N,N*-dimethylaniline derivatives were aminated directly. Based on radical trapping experiment and documented literature, a mechanism involving radicals coupling was proposed. This method featured in mild reaction conditions and good functional group tolerance, which provides a simple and practical protocol to the modification of tertiary amines.

Keywords photoredox catalysis; *N*-radical; amination reaction; C—H functionalization; radicals coupling

含氮类化合物可广泛应用于医药、农药以及功能材料等领域, 因此 C—N 键的构筑一直是化学家的重点研究方向之一^[1]. 近年来, 随着可见光化学的蓬勃发展, 可见光诱导氧化还原技术已成为一种构建各类 C—N 键的有效方法^[2]. 其中, 可见光驱动 C—H 键的直接胺化反应被认为具有很高的优势, C—H 键储量丰富, 来源广泛, 应用于各类 C—C 键或 C—X 键的构建时可避免对底物的预活化, 是一种理想碳源.

大多数 $C(sp^3)$ —H 键的离解能较高, 反应活性低, 一般需要比较苛刻的反应条件. 三级胺是一类重要的有机合成单元, 与氮原子邻位相连的 $C(sp^3)$ —H 键具有较

高的反应活性, 容易被活化. 近年来, 可见光诱导氧化还原已成为促进三级胺 α 位 $C(sp^3)$ —H 键直接官能团化的有效手段^[3]. 例如, König 课题组^[4]利用硝基烷为烷基化试剂, 实现了可见光条件下四氢异喹啉衍生物 α 位 $C(sp^3)$ —H 键的烷基化; Xia 课题组^[5]报道了可见光诱导四氢异喹啉衍生物的 Mannich 反应; Lu 课题组^[6]报道了可见光促进的氧化 Strecker 反应来合成 α -氨基腈. 另外, 可见光促进三级胺 α 位 $C(sp^3)$ —H 键的芳香化^[7a]、磷酸化^[7b]以及分子间或分子内的环加成反应^[7c~7f]也有所报道. 然而, 利用可见光诱导手段实现三级胺 α 位 $C(sp^3)$ —H 键的胺化反应还未见报道.

* Corresponding authors. E-mail: liveagain@126.com; xiawj@hit.edu.cn

Received July 2, 2019; revised August 20, 2019; published online September 5, 2019.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21901141, 21672047), and the Start-up Funds of Quzhou University (No. BSYJ201714).

国家自然科学基金(Nos. 21901141, 21672047)和衢州学院科研启动基金(No. BSYJ201714)资助项目.

表1 可见光促进三级胺 α -C(sp³)-H 键直接胺化反应的条件优化^aTable 1 Optimization of reaction conditions for visible-light-induced α -C(sp³)-H bonds amination of tertiary amines

Entry	Photocatalyst	Solvent	Base	Yield ^b /%
1	Ir(ppy) ₂ (dtbbpy)PF ₆	MeCN	K ₂ HPO ₄	42
2 ^c	Ir(ppy) ₂ (dtbbpy)PF ₆	MeCN	K ₂ HPO ₄	0
3 ^d	Ir(ppy) ₂ (dtbbpy)PF ₆	MeCN	K ₂ HPO ₄	0
4	<i>fac</i> -Ir(ppy) ₃	MeCN	K ₂ HPO ₄	45
5	Ir(dF(CF ₃)ppy)(dtbbpy) ₂ PF ₆	MeCN	K ₂ HPO ₄	40
6	Ru(bpy) ₃ Cl ₂	MeCN	K ₂ HPO ₄	70
7	Ru(bpy) ₃ (PF ₆) ₂	MeCN	K ₂ HPO ₄	62
8	TPT	MeCN	K ₂ HPO ₄	0
9	Ru(bpy) ₃ Cl ₂	MeCN	DBU	65
10	Ru(bpy) ₃ Cl ₂	MeCN	1,6-Lutidine	58
11	Ru(bpy) ₃ Cl ₂	MeCN	K ₂ CO ₃	60
12	Ru(bpy) ₃ Cl ₂	MeCN	<i>t</i> -BuOK	40
13	Ru(bpy) ₃ Cl ₂	MeCN	K ₂ HPO ₄	47
14	Ru(bpy) ₃ Cl ₂	DMF	K ₂ HPO ₄	28
15	Ru(bpy) ₃ Cl ₂	DMSO	K ₂ HPO ₄	30
16	Ru(bpy) ₃ Cl ₂	DCE	K ₂ HPO ₄	50
17	Ru(bpy) ₃ Cl ₂	THF	K ₂ HPO ₄	45
18	Ru(bpy) ₃ Cl ₂	MeOH	K ₂ HPO ₄	40

^a Reaction conditions: **1a** (0.2 mmol), **2a** (0.4 mmol), base (0.4 mmol), photocatalyst (5 mol%), solvent (4 mL), 36 W blue LEDs, room temperature for 24 h; ^b Isolated yields; ^c Without visible light; ^d Without photocatalyst.

表2 可见光促进三级胺 α -C(sp³)-H 键与 *N*-酰氧基邻苯二甲酰亚胺衍生物的胺化反应^aTable 2 Visible-light-induced α -C(sp³)-H bonds amination of tertiary amine with *N*-acyloxysuccinimide derivatives

Entry	R (2)	Yield ^b /%
1	Ph (2a)	70
2	<i>p</i> -MeOPh (2b)	10
3	<i>p</i> -MePh (2c)	10
4	<i>p</i> -CF ₃ Ph (2d)	55
5	Cyclohexyl (2e)	31
6	Me (2f)	28
7	CF ₃ (2g)	36
8	<i>t</i> -Bu (2h)	6

^a Reaction conditions: **1a** (0.2 mmol), **2** (0.4 mmol), K₂HPO₄ (0.4 mmol), Ru(bpy)₃Cl₂ (5 mol%), MeCN (4 mL), 36 W blue LEDs, room temperature for 24 h; ^b Isolated yields.

胺化反应没有发生(表 3, **3k**~**3n**). 这些实验结果说明取代基的电子效应对该反应具有一定影响.

考察了氮原子上含有不同取代基的三级胺底物的适用性(Scheme 2). 令人遗憾的是, 只有 *N*-甲基-*N*-乙基苯胺(**1b**)在标准反应条件下以 36% 的产率生成了目标胺化产物 **3p**. 而其它三级胺底物, 例如 *N*-苯基哌啶、*N*-甲基二苯胺、*N*-甲基喹啉等(**1b**~**1g**), 在标准条件下光照 24 h 后, 根本没有发生预期的胺化反应. 可能因为底物与光催化剂的氧化还原电位不匹配, 也可能由反应中间体过于活泼所引起.

1.3 反应机理讨论

为了研究该反应的反应机理, 利用四甲基哌啶氧化物(TEMPO)作为自由基捕获剂进行了自由基捕获实验. 在标准实验条件下, 向模板反应底物 **1a** 和 **2a** 的反应体系中额外加入 2 equiv. 的 TEMPO 试剂, 然后进行光照反应. 结果显示, 反应体系中只有微量的目标产物 **3a** 生成, 且通过 GC-MS 检测到有化合物 **4** 生成(Scheme 3). 这说明可见光诱导该反应产生了氨基 α 碳自由基, 而且 TEMPO 试剂在该条件下与氨基 α 碳自由基结合的能力要强于化合物 **2a** 产生的自由基中间体.

表 3 三级胺的底物普适性考察^a

Table 3 Scope of tertiary amines

^a Reaction conditions: **1** (0.2 mmol), **2a** (0.4 mmol), K_2HPO_4 (0.4 mmol), $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ (5 mol%), MeCN (4 mL), 36 W blue LEDs, room temperature for 24 h.^b Isolated yields. 图式 2 含不同 *N*-取代基的苯胺类化合物作为底物的适用范围研究Scheme 2 Investigation on the scope of various *N*-substituted anilines in reaction

图式 3 自由基捕获实验

Scheme 3 Radical trapping experiment

因此, 基于前期文献报道以及本实验结果^[12], 以 *N,N*-二甲基对甲苯胺(**1a**)和 *N*-苯甲酰氧基邻苯二甲酰亚胺(**2a**)的反应为例, 对该反应条件下的可见光诱导三级胺 α 位 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ 键直接胺化反应提出了一个可能的机理过程(Scheme 4). 首先, 光催化剂 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 在蓝色 LED 灯照射下被激发, 产生具有一定寿命的激发态光催化剂 Ru^{2+*} . 三级胺底物具有较强的还原性, 可将激发态 Ru^{2+*} 还原成 Ru^+ , 同时生成三级胺正离子自由基中间体 **5**. 中间体 **5** 可通过脱除 α 位质子形成氨基 α 碳自由基 **6**. 另一方面, 还原态的 Ru^+ 可与底物 **2a** 发生单电子转移, 生成 Ru^+ 以完成光催化循环, 同时产生苯甲酸阴离子 **7** 以及关键的氮自由基中间体 **8**. 随后, 碳自由基 **6** 与氮自由基 **8** 发生自由基偶联, 生成目标产物 **3a**. 由于双自由基偶联时需要遵守自由基持续效应(PRE)原则, 该原则对自由基寿命有要求, 所以我们认为, 此处提出的双自由基偶联机理可作为取代基电子效应影响反应结果的解释之一.

2 结论

通过使用可见光诱导氧化还原方法, 实现了 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 催化三级胺 α 位 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—H}$ 键被直接胺化的反

图式 4 可能的反应机理
Scheme 4 Proposed mechanism

应. 本反应使用廉价、可再生的可见光作为绿色能源, 利用简单易得的 *N*-苯甲酰氧基邻苯二甲酰亚胺为氨基自由基前体, 成功实现了一系列 *N,N*-二甲基苯胺衍生物的 α 位 $C(sp^3)$ -H 键胺化. 该反应条件温和, 收率和官能团兼容性良好, 底物适用范围广, 为三级胺类化合物的官能团修饰提供了一种简单、安全和便利的新途径.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振采用 Bruker AV-400 型核磁共振仪测试, 以 $CDCl_3$ 为溶剂, TMS 为内标. 高分辨质谱使用 Bruker Esquire LC 测定. 实验中所用溶剂按照标准程序处理后备用, 一部分反应原料商业购买, 一部分原料根据文献制备.

3.2 实验方法

3.2.1 *N,N*-二甲基对甲苯胺(1a)的制备

在 50 mL 反应瓶中, 依次加入对甲苯胺(6.0 mmol)、20 mL 丙酮和 K_2CO_3 (12.0 mmol, 1.66 g). 搅拌条件下加入碘甲烷(18.0 mmol, 2.56 g)后, 室温搅拌约 20 min, 再将反应体系回流过夜. 薄层色谱(TLC)监测反应完成后, 冷却至室温, 加入 50 mL 乙醚稀释, 依次用水、饱和 $NaHCO_3$ 以及盐水洗涤. 减压蒸馏除去溶剂, 粗产物进行柱层析 [V (乙酸乙酯): V (石油醚)=1:1] 分离得到产物 **1a**^[11].

3.2.2 *N*-苯甲酰氧基邻苯二甲酰亚胺(2a)的制备

在 250 mL 反应瓶中, 依次加入 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺(4.29 mmol, 700 mg.)、125 mL 乙酸乙酯、*N,N*-二乙基碳二亚胺(4.29 mmol, 885 mg)和乙酸(4.29 mmol), 将反应体系在氮气氛围下室温搅拌反应 3 h. 反应结束后, 滤除白色沉淀, 将滤液干燥浓缩, 得到的粗产物用热乙醇溶液重结晶制得 **2a** 纯品^[13].

3.2.3 可见光促进三级胺 α 位 $C(sp^3)$ -H 键胺化反应

在 10 mL 反应瓶中, 依次加入 **1a** (0.2 mmol)、**2a**

(0.4 mmol)、 K_2HPO_4 (0.4 mmol)和光催化剂 $Ru(bpy)_3Cl_2$ (5 mol%), 反应瓶封住并用氮气置换三次, 用注射器加入乙腈(4 mL), 于 36 W 蓝色 LED 灯照射条件下室温搅拌反应 24 h. 反应结束后, 粗产物进行柱层析 [V (乙酸乙酯): V (石油醚)=1:15] 分离得到纯净的光反应产物.

2-((甲基(对甲苯基)氨基)甲基)异吲哚-1,3-二酮(**3a**)^[14]: 39 mg, 产率 70%. 黄色固体, m.p. 106~108 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.83 (dd, $J=5.5, 3.1$ Hz, 2H), 7.70 (dd, $J=5.5, 3.1$ Hz, 2H), 7.07 (s, 2H), 6.99 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 5.26 (s, 2H), 5.26 (s, 2H), 3.13 (s, 3H), 3.13 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 2.25 (s, 3H). ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ : 168.92, 145.24, 134.23, 132.14, 129.75, 127.79, 123.54, 114.07, 56.86, 39.17, 20.41. HRMS (ESI) calcd for $C_{17}H_{17}N_2O_2$ [$M+H$]⁺ 281.1285, found 281.1288.

2-((甲基(间甲苯基)氨基)甲基)异吲哚-1,3-二酮(**3b**)^[15]: 36 mg, 产率 65%. 淡黄色固体, m.p. 92~93 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.85 (s, 2H), 7.72 (s, 2H), 7.16 (t, $J=7.69$ Hz, 1H), 6.90 (s, 2H), 6.64 (d, $J=7.36$ Hz, 1H), 5.28 (s, 2H), 3.17 (s, 3H), 2.34 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ : 168.91, 147.43, 139.00, 134.26, 132.16, 129.12, 123.55, 119.34, 114.45, 110.87, 56.66, 39.26, 22.00. HRMS (ESI) calcd for $C_{17}H_{17}N_2O_2$ [$M+H$]⁺ 281.1285, found 281.1282.

2-((3,4-二甲基苯基)(甲基)氨基)甲基)异吲哚-1,3-二酮(**3c**): 29 mg, 产率 50%. 淡黄色固体, m.p. 112~114 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.83 (dd, $J=5.44, 3.07$ Hz, 2H), 7.70 (dd, $J=5.49, 3.03$ Hz, 2H), 7.03 (d, $J=8.26$ Hz, 1H), 6.90 (d, $J=2.80$ Hz, 1H), 6.84 (dd, $J=8.26, 2.83$ Hz, 1H), 5.26 (s, 2H), 3.13 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 2.17 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ : 167.69, 143.91, 137.03, 134.19, 131.00, 129.68, 123.38, 115.54, 112.44, 59.27, 37.64, 19.48. HRMS (ESI) calcd for $C_{18}H_{19}N_2O_2$ [$M+H$]⁺ 295.1441, found 295.1448.

2-((4-甲氧基苯基)(甲基)氨基)甲基)异吲哚-1,3-二酮(**3d**)^[16]: 43 mg, 产率 72%. 棕色固体, m.p. 96~97 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.83 (dd, $J=5.32, 3.07$ Hz, 2H), 7.70 (dd, $J=5.35, 3.05$ Hz, 2H), 7.07~6.99 (m, 2H), 6.89~6.82 (m, 2H), 5.21 (s, 2H), 3.75 (s, 3H), 3.07 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ : 168.96, 153.01, 143.65, 134.26, 132.15, 123.58, 115.98, 114.64, 57.62, 55.74, 39.29. HRMS (ESI) calcd for $C_{17}H_{17}N_2O_3$ [$M+H$]⁺ 297.1234, found 297.1238.

2-((4-(叔丁基)苯基)(甲基)氨基)甲基)异吲哚-1,3-二酮(**3e**): 42 mg, 产率 65%. 淡黄色固体, m.p. 105~

106 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.84 (dd, $J=5.43$, 3.07 Hz, 2H), 7.71 (dd, $J=5.47$, 3.04 Hz, 2H), 7.31 (d, $J=8.92$ Hz, 2H), 7.04 (d, $J=8.92$ Hz, 2H), 5.28 (s, 2H), 3.18 (s, 3H), 1.29 (s, 9H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 168.95, 144.98, 140.89, 134.25, 132.20, 126.11, 123.53, 113.07, 56.64, 39.29, 31.60. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 323.1754, found 323.1760.

2-((4-氯苯基)(甲基)氨基)甲基异吲哚-1,3-二酮 (**3f**)^[16]: 24 mg, 产率 40%. 淡黄色固体, m.p. 163~165 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.83 (dd, $J=5.32$, 3.07 Hz, 2H), 7.70 (dd, $J=5.35$, 3.05 Hz, 2H), 7.07~6.99 (m, 2H), 6.89~6.82 (m, 2H), 5.21 (s, 2H), 3.75 (s, 3H), 3.07 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 168.96, 153.01, 143.65, 134.26, 132.15, 123.58, 115.98, 114.64, 57.62, 55.74, 39.29. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{ClNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 323.0558, found 323.0539.

2-((4-溴苯基)(甲基)氨基)甲基异吲哚-1,3-二酮 (**3g**)^[14]: 38 mg, 产率 55%. 黄色固体, m.p. 167~168 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.84 (dd, $J=5.48$, 3.04 Hz, 2H), 7.72 (dd, $J=5.45$, 3.06 Hz, 2H), 7.33 (d, $J=9.12$ Hz, 2H), 6.94 (d, $J=9.12$ Hz, 2H), 5.24 (s, 2H), 3.14 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 168.83, 146.45, 134.42, 131.95, 123.68, 115.39, 110.78, 56.21, 39.28. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 345.0233, found 345.0236.

2-((4-碘苯基)(甲基)氨基)甲基异吲哚-1,3-二酮 (**3h**): 34 mg, 产率 43%. 淡黄色固体, m.p. 158~160 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.86 (dd, $J=5.64$, 3.30 Hz, 2H), 7.80~7.70 (m, 5H), 7.05~6.97 (m, 2H), 5.49 (d, $J=14.79$ Hz, 1H), 5.39 (d, $J=14.79$ Hz, 1H), 3.05 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 167.69, 147.12, 138.55, 134.16, 131.02, 123.52, 117.09, 89.00, 59.35, 37.47. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{I}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 393.0094, found 393.0096.

2-((4-氟苯基)(甲基)氨基)甲基异吲哚-1,3-二酮 (**3i**)^[16]: 26 mg, 产率 46%. 白色固体, m.p. 153~154 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.90~7.81 (m, 1H), 7.77 (dd, $J=5.73$, 3.27 Hz, 1H), 7.08~7.00 (m, 1H), 6.89~6.82 (m, 1H), 5.47 (s, 1H), 3.05 (s, 1H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 167.39, 158.99, 145.70, 134.22, 131.03, 123.51, 119.33, 115.72, 59.27, 37.59. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{F}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 285.1034, found 285.1025.

2-((3-氟苯基)(甲基)氨基)甲基异吲哚-1,3-二酮 (**3j**): 20 mg, 产率 35%. 淡黄色固体, m.p. 162~163 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.86 (dd, $J=5.44$, 3.04 Hz,

2H), 7.73 (dd, $J=5.41$, 3.09 Hz, 2H), 7.19 (q, $J=8.23$ Hz, 1H), 6.86 (dd, $J=8.45$, 2.35 Hz, 1H), 6.76 (dt, $J=12.60$, 2.29 Hz, 1H), 6.48 (td, $J=8.20$, 2.24 Hz, 1H), 5.26 (s, 2H), 3.17 (s, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 167.39, 162.40, 146.74, 134.29, 131.03, 129.97, 123.51, 112.22, 103.42, 59.21, 37.64. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{F}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 285.1034, found 285.1025.

2-((甲基(苯基)氨基)甲基)异吲哚-1,3-二酮 (**3o**)^[14]: 27 mg, 产率 51%. 淡黄色固体, m.p. 92~93 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.94~7.87 (m, 2H), 7.78 (q, $J=2.58$ Hz, 2H), 7.35~7.30 (m, 2H), 7.15 (d, $J=8.06$ Hz, 2H), 6.88 (d, $J=7.36$ Hz, 1H), 5.36 (d, $J=2.00$ Hz, 2H), 3.24 (d, $J=1.98$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 168.91, 147.41, 134.30, 132.14, 129.28, 123.59, 118.47, 113.69, 56.62, 39.20. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 267.1128, found 267.1135.

2-((乙基(苯基)氨基)甲基)异吲哚-1,3-二酮 (**3p**): 20 mg, 产率 36%. 白色固体, m.p. 80~82 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.99~7.92 (m, 2H), 7.81 (d, $J=3.47$ Hz, 2H), 7.37~7.32 (m, 2H), 7.18 (d, $J=8.00$ Hz, 2H), 6.87 (t, $J=7.35$ Hz, 1H), 5.35 (s, 2H), 3.78 (q, $J=6.95$ Hz, 2H), 1.31 (t, $J=6.93$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 168.80, 146.17, 134.18, 132.03, 129.27, 123.46, 118.05, 113.84, 77.25, 55.02, 44.84, 12.53. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 281.1285, found 281.1286.

辅助材料(Supporting Information) 光促进胺化反应产物的 **3a**~**3p** 的 ^1H NMR 以及 ^{13}C NMR 谱图。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] (a) Welsch, M. E.; Snyder, S. A.; Stockwell, B. R. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, *14*, 347.
(b) Roughley, S. D.; Jordan, A. M. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 3451.
(c) Song, G. Y.; Wang, F.; Li, X. W. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3651.
(d) Shin, K.; Kim, H.; Chang, S. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1040.
- [2] (a) Chen, J. R.; Hu, X. Q.; Lu, L. Q.; Xiao, W. J. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2044.
(b) Xiong, T.; Zhang, Q. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3069.
(c) Kärkäs, M. D. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4999.
(d) Zhao, Y.; Xia, W. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 2591.
- [3] (a) Shi, L.; Xia, W. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7687.
(b) Qin, Y.; Zhu, L.; Luo, S. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9433.
(c) Chen, Y.; Lu, L.-Q.; Yu, D.-G.; Zhu, C.-J.; Xiao, W.-J. *Sci. Chin. Chem.* **2019**, *62*, 24.
- [4] For selected examples, see: (a) Condie, A. G.; González-Gómez, J. C.; Stephenson, C. R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1464.
(b) Wang, C.; Xie, Z.; deKrafft, K. E.; Lin, W. J. *Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13445.
(c) Mitkina, T.; Stanglmair, C.; Setzer, W.; Gruber, M.; Kisch, H.;

- König, B. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 3556.
- (d) Pan, Y.; Kee, C. W.; Chen, L.; Tan, C.-H. *Green Chem.* **2011**, *13*, 2682.
- [5] For selected examples, see: (a) Rueping, M.; Vila, C.; Koenigs, R. M.; Poschamy, K.; Fabry, D. C. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2360.
- (b) Zhao, G.; Yang, C.; Guo, L.; Sun, H.; Chen, C.; Xia, W. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2337.
- [6] For selected examples, see: (a) Pan, Y.; Wang, S.; Kee, C. W.; Dubuisson, E.; Yang, Y.; Loh, K. P.; Tan, C.-H. *Green Chem.* **2011**, *13*, 3341.
- (b) Rueping, M.; Zhu, S.; Koenigs, R. M. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 12709.
- (c) Freeman, D. B.; Furst, L.; Condie, A. G.; Stephenson, C. R. J. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 94.
- (d) Franz, J. F.; Kraus, W. B.; Zeitler, K. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 8280.
- (e) Pacheco, O. J. C.; Lipp, A.; Nauth, A. M.; Acke, F.; Dietz, J. P.; Opatz, T. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5409.
- (f) Zhou, Q.; Liu, D.; Xiao, W.; Lu, L. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 110 (in Chinese).
- (周泉泉, 刘丹, 肖文精, 陆良秋, 化学学报, **2017**, *75*, 110.)
- [7] (a) Zhong, J.-J.; Meng, Q.-Y.; Liu, B.; Li, X.-B.; Gao, X.-W.; Lei, T.; Wu, C.-J.; Li, Z.-J.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1988.
- (b) Rueping, M.; Zhu, S.; Koenigs, R. M. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8679.
- (c) Zhang, P.; Xiao, T.; Xiong, S.; Dong, X.; Zhou, L. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3264.
- (d) Liu, X.; Ye, X.; Bureš, F.; Liu, H.; Jiang, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11443.
- (e) Li, W.; Duan, Y.; Zhang, M.; Cheng, J.; Zhu, C. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 7596.
- (f) Xu, G.-Q.; Xu, J.-T.; Feng, Z.-T.; Liang, H.; Wang, Z.-Y.; Qin, Y.; Xu, P.-F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 5110.
- [8] Okada, K.; Okamoto, K.; Morita, N.; Okubo, K.; Oda, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9401.
- [9] Cheng, W.-M.; Shang, R.; Fu, Y. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 901.
- [10] (a) Fu, C.-M.; Shang, R.; Zhao, B.; Fu, Y. *Science* **2019**, *363*, 1429.
- (b) Liu, X.; Liu, Y.; Chai, G.; Qiao, B.; Zhao, X.; Jiang, Z. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6298.
- (c) Proctor, R. S. J.; Davis, H. J.; Phipps, R. J. *Science* **2018**, *360*, 419.
- [11] Allen, L. J.; Cabrera, P. J.; Lee, M.; Sanford, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5607.
- [12] (a) Zhang, J.; Li, Y.; Zhang, F.; Hu, C.; Chen, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 1872.
- (b) Zhang, P.; Xiao, T.; Xiong, S.; Dong, X.; Zhou, L. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3264.
- (c) Shi, L.; Xia, W. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7687.
- [13] Ratnikov, M. O.; Doyle, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1549.
- [14] Kiyokawa, K.; Kosaka, T.; Kojima, T.; Minakata, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 13719.
- [15] Heine, H. W.; Winstead, M. B.; Blair, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 672.
- [16] Singh, S. K.; Chandna, N.; Jain, N. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1322.

(Lu, Y.)