电化学脱氢[3+2]环化反应合成取代的 1,2,4-三氮唑衍生物

赵志恒^a 李 鸣^a 周娅琴^a 何永辉^a 张丽珠^a
李干鹏^a 谷利军^{*,a,b}^(a) 云南民族大学民族医药学院 民族药资源化学国家民委-教育部重点实验室 昆明 650500)^(b) 贵州大学 绿色农药和农业生物工程教育部重点实验室 贵阳 550025)

摘要 1,2,4-三氮唑作为一种含氮五元杂环类化合物, 不仅具有抗炎、抗菌等生物活性, 还是一种重要的有机合成中间体, 对该类化合物进行合成研究具有重要意义. 以廉价易得的胺和醛芳基肼为原料, 在电催化条件下, 利用电化学脱氢[3+2]环化反应, 一步合成了系列取代的 1,2,4-三氮唑衍生物, 其结构经 ¹H NMR、¹³C NMR 和 HRMS 确证. 该反应条件温和, 原子经济性高, 底物范围广, 避免了氧化剂、过渡金属催化剂、酸和碱的使用, 为构建 1,2,4-三氮唑骨架提供了一种绿色、可持续的合成途径.

关键词 1,2,4-三氮唑; [3+2]环化反应; 电化学合成; 绿色化学

Synthesis of 1,2,4-Triazoles via the Electrochemical Oxidative [3+2] Annulation

Zhao, Zhiheng^a Li, Ming^a Zhou, Yaqin^a He, Yonghui^a Zhang, Lizhu^a
Li, Ganpeng^a Gu, Lijun^{*,a,b}^(a) Key Laboratory of Chemistry in Ethnic Medicinal Resources, State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education, School of Ethnic Medicine, Yunnan Minzu University, Kunming 650500)^(b) Key Laboratory of Green Pesticide and Agricultural Bioengineering, Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang 550025)

Abstract 1,2,4-Triazoles, standing for a class of five-membered nitrogenous heterocyclic compounds, show anti-inflammatory, anti-fungal and other biological activities. They also served as important intermediates in organic synthesis. Thus, the pursuit of general and efficient synthesis of 1,2,4-triazoles that controls the introduction of substituents in a highly regioselective fashion has been of continued interest to synthetic organic chemists. In this paper an electrochemical dehydrogenative [3+2] annulation used for the synthesis of 1,2,4-triazoles from cheap and readily available amines and hydrazones was developed. Their structures were confirmed by ¹H NMR, ¹³C NMR and HRMS analyses. Advantageously, this method proceeds in a transition-metal-, acid-, base- and external oxidant-free fashion to provide a variety of functionalized 1,2,4-triazoles. The reaction constitutes a new transformation from hydrazones and amines to 1,2,4-triazoles, providing a unifying, simple and environmentally friendly approach to the currently available methods.

Keywords 1,2,4-triazoles ; [3+2] annulation ; electrochemical synthesis; green chemistry.

含氮杂环类结构单元作为基础的杂环, 广泛存在于天然产物、药物及功能材料中, 对现代药物化学和有机化学有着非常重要的作用. 近年来, 五元含氮杂环化合物在农药、医药和功能材料等领域有着广泛应用. 该类化合物的合成引起了化学工作者的极大关注^[1-5]. 1,2,4-

三氮唑衍生物作为一种含有三个氮原子的五元含氮杂环类化合物, 具有抗炎、抗菌、抗肿瘤和抗高血压等多种生物活性, 很多已成为市售药品, 代表性的药品有伏立康唑(voriconazole)、氟康唑(fluconazole). 除了临床用药外, 1,2,4-三氮唑也因具有高效、低毒等特点, 被广泛

* Corresponding author. E-mail: gulijun2005@126.com

Received November 23, 2020; revised January 24, 2021; published online February 3, 2021.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21662045), and the Opening Foundation of the Key Laboratory of Green Pesticide and Agricultural Bioengineering, Ministry of Education, Guizhou University (No. 2018GDGP0103).

国家自然科学基金(No. 21662045)、贵州大学绿色农药和农业生物工程教育部重点实验室开放基金(No. 2018GDGP0103)资助项目.

应用于农药领域, 如除草剂、杀菌剂等. 已经商品化的代表性农药有杀草强(amitrole). 此外, 该类化合物还是有机金属配合物催化剂合成中的重要配体^[6-13]. 因此, 发展 1,2,4-三氮唑衍生物的定向合成具有重要的研究价值.

鉴于 1,2,4-三氮唑类化合物极其重要的作用, 发展绿色高效地合成 1,2,4-三氮唑的方法一直以来是有机化学以及药学工作者关注的热点. 常见的合成策略有: (i) 由 *N*-酰基取代的氨基腈及其类似物出发^[14-16], 通过环化反应获得 1,2,4-三氮唑, 如酸或碱催化下的环化反应; (ii) 由肼及类似物出发^[17], 通过环化反应合成 1,2,4-三氮唑, 如强碱条件下电诱导下的环化反应; (iii) 以腈类化合物为原料^[18-20], 通过脱氢环化反应合成 1,2,4-三氮唑, 如铜催化的脱氢环化反应; (iv) 以芳基重氮盐为原料^[21-22], 通过环化反应合成 1,2,4-三氮唑, 如银催化的环化反应; (v) 由腈出发^[23], 通过环化反应获得 1,2,4-三氮唑. 然而, 已有的 1,2,4-三氮唑衍生物的合成方法大多存在一些不足之处, 如使用过渡金属催化剂、过氧化物、酸或碱以及产生大量有毒废物等(图 1). 因此, 发展一种绿色环保、廉价高效的合成方法仍具有重要的研究意义.

电化学有机合成通过电极表面得失电子的过程来实现氧化还原反应, 可以有效避免化学氧化剂或还原剂的使用, 从化学转化的源头上控制污染, 具有绿色可持续、高效率以及高选择性等优点^[24-28]. 基于这些优势, 有机电化学合成的发展突飞猛进, 已被成功用于各种类型的功能化反应中^[29-31]. 虽然此研究领域已取得了较大进展, 继续设计和开发新的有机电化学合成反应仍然具有重要的研究价值. 结合我们在有机电化学合成方面积累的初步经验^[32], 本文以廉价易得的苯甲醛苯腈衍生物及脂肪胺为原料, 在电催化条件下, 高收率地一步合

成 1,3,5-三取代的 1,2,4-三氮唑衍生物, 反应无需添加任何氧化剂、过渡金属催化剂、酸或碱. 值得指出的是: 烯丙基胺和炔丙基胺均能顺利地参与此反应, 实现了 1,2,4-三氮唑骨架的烯基化、炔基化, 为合成 1,2,4-三氮唑衍生物提供了一种高效、绿色的合成途径, 合成路线见 Scheme 1.

1 结果与讨论

1.1 反应条件的优化

反应以苯甲醛苯腈(**1a**)和苄胺(**2a**)为模板底物, 在未分隔的电解池中, 使用碳棒为阳极和阴极, 对反应条件进行优化. 具体的条件筛选如表 1 所示. 以 20 mol% 的 ⁿBu₄Ni (TBAI) 为媒介, 10 mol% 的 LiClO₄ 为电解质, 在 15 mA 恒电流条件下进行电解, 惰性气体氩气保护, 2 h 后产物 **3aa** 的分离产率为 85% (Entry 1). 缩短反应时间至 1 h, 产物 **3aa** 的收率下降至 62% (Entry 2). 接下来筛选反应媒介发现, NaI、HI、NH₄I 及 ⁿBu₄NBr 为反应媒介时均能获得目标产物 **3aa**, 但效果不如 TBAI (Entries 3~6). 使用铂片为阴阳两极、或铂片为阳极和碳棒为阴极, 产物 **3aa** 的产率分别为 13% 和 15% (Entries 7~8); 增大或减少电流不利于此反应向目标产物(**3aa**) 转化 (Entries 9~10). 进一步的溶剂考察实验结果表明, 二甲基亚砜(DMSO)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二氯甲烷和乙醇作溶剂时, 反应效果不如乙腈(Entries 11~14). ⁿBu₄NBF₄ 或 ⁿBu₄NPF₆ 为电解质导致收率下降(Entries 15~16). 升高反应温度会使目标产物 **3aa** 的产率降低 (Entry 17). 当反应在空气氛中进行时, 目标产物 **3aa** 的收率仍然可达 78% (Entry 18). 不通电或不加入 TBAI (Entries 19~20), 均没有检测目标产物 **3aa**. 值得一提的是, 将反应放大至 10 mmol 的反应量, 目标产物 **3aa** 的收率为 75% (Entry 21).

图 1 取代 1,2,4-三氮唑衍生物合成方法简易图

Figure 1 Different methods for the synthesis of substituted 1,2,4-triazoles

图式 1 电化学脱氢[3+2]环化反应合成目标化合物

Scheme 1 Electrochemical dehydrogenative [3+2] annulation used for the synthesis of target compounds

表 1 化合物 **3aa** 反应条件的优化^aTable 1 Optimization of reaction conditions for the synthesis of **3aa**

Entry	Variation from the standard conditions	Yield ^b /%
1	None	85
2	1 h instead of 2 h	62
3	NaI instead of TBAI	72
4	HI instead of TBAI	69
5	NH ₄ I instead of TBAI	74
6	ⁿ Bu ₄ NBr instead of TBAI	57
7	Pt(+) Pt(-) instead of C(+) C(-)	13
8	Pt(+) C(-) instead of C(+) C(-)	15
9	12 mA instead of 15 mA	75
10	18 mA instead of 15 mA	68
11	DMSO instead of MeCN	28
12	DMF instead of MeCN	39
13	DCM instead of MeCN	30
14	EtOH instead of MeCN	trace
15	ⁿ Bu ₄ NBF ₄ instead of LiClO ₄	71
16	ⁿ Bu ₄ NPF ₆ instead of LiClO ₄	70
17	60 °C instead of room temperature	72
18	Air instead of Ar	78
19	No current	n.d.
20	Without TBAI	n.d.
21 ^c	Large-scale reaction	75

^a Reaction conditions: carbon rod anode, carbon rod cathode, constant current 15 mA, **1a** (0.3 mmol), **2a** (0.45 mmol), TBAI (20 mol%), LiClO₄ (0.1 mol/L), MeCN (5 mL), 2 h, Ar, room temperature, undivided cell. ^b Isolated yield. ^c Reaction conditions: carbon rod anode, carbon rod cathode, constant current 15 mA, **1a** (10 mmol), **2a** (15 mmol), TBAI (20 mol%), LiClO₄ (10 mmol), MeCN (40 mL), 15 h, Ar, room temperature, undivided cell.

1.2 反应底物的拓展

在优化反应条件下, 先对醛芳基脒底物 **1** 的适用范围进行了探究(表 2). 首先固定脒底物 **1** 的 N 端取代基为苯基来考察其 C 端取代基的适用范围, 表 2 中数据显示: 不同取代如芳基、杂芳基和烷基等取代基的脒均能适应此电化学脱氢[3+2]环化反应, 以 43%~83% 的收率得到相应的产物 **3ab**~**3ak**. 总体来讲, 脒底物 **1** 的 C 端取代的苯环, 不论是其带有给电子基团还是吸电子基团, 反应都能顺利发生获得目标化合物. 空间位阻比较大的邻位、间位取代的衍生物均能顺利发生反应得到相应的产物 **3ah**~**3ai**. 随后固定脒底物 **1** 的 C 端取代基为苯基, 考察其 N 端取代基为苯基时苯环上的电子效应对该反应收率的影响. 由表 2 可知: 具有不同电子性质如供电子及吸电子基团的均能兼容此反应, 得到相应的产物 **3al**~**3ao**.

随后对底物胺 **2** 的普适性进行了探究. 结果如表 3

所示: 苄胺衍生物苯环上取代基的电子效应对反应结果无明显影响, 均能适应此电化学合成, 得到相应的产物 **3ba**~**3fa**, 收率良好. 如苯环对位上含甲基(**2b**)、甲氧基(**2b**)、氟(**2d**)、氯(**2e**)和三氟甲基(**2f**)的底物在优化条件下都能顺利进行. 有趣的是, 空间位阻比较大的多取代衍生物(**2g**)表现出高反应活性, 收率达 81%. 除此之外, 2-噻吩甲胺和 1-萘甲基胺均能顺利进行得到相应的产物 **3ha**~**3ia**. 值得一提的是, 2-氨基苄胺和甘氨酸甲酯也能顺利进行, 得到相应的产物 **3ja**~**3ka**, 收率分别是 55% 和 47%. 令人高兴的是, 正丁胺、烯丙基胺和炔丙基胺均能适应此电化学脱氢[3+2]环化反应, 以 49%~82% 的收率得到相应的产物 **3la**~**3na**. 所合成的 1,2,4-三氮唑衍生物的结构均经过核磁共振 ¹H NMR 谱、¹³C NMR 谱和高分辨质谱等确定.

1.3 反应机理研究

为了深入探究反应机理, 在优化条件下, 向反应体系中加入 2 equiv. 的自由基捕捉剂 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO), 反应受到了明显的抑制, 目标产物 **3aa** 的收率仅为 19%. 循环伏安法实验结果见图 2, TBAI(曲线 d)在 0.45 V 左右出现氧化峰. 该实验结果表明: TBAI 中的 I⁻ 容易在阳极发生氧化, 生成碘自由基.

结合实验结果及文献报道^[23,32], 提出了如下反应机理(Scheme 2): 首先 TBAI 中的 I⁻ 在阳极发生氧化生成碘自由基, 随后, 碘自由基和苯甲醛苯脒(**1a**)的异构体 **A** 反应生成自由基中间体 **B**, **B** 失去一个电子得中间体 **C**. 接着 **C** 和苄胺(**2a**)反应生成中间体 **D**, **D** 进一步氧化得到的亚胺中间体 **E** 互变为中间体 **F**, **F** 和碘自由基反应生成自由基中间体 **G**, **G** 经由单电子氧化、分子内环化、失去质子等步骤得目标产物 **3aa**.

2 结论

以廉价易得的醛芳基脒和脂肪胺为原料, 在电催化条件下高收率地一步合成了系列 1,3,5-三取代的 1,2,4-三氮唑衍生物, 反应条件简单, 底物适用范围较好. 反应无需添加任何氧化剂、过渡金属催化剂、酸或碱, 为合成多官能化的 1,2,4-三氮唑衍生物提供了一条绿色、高效且切实可行的合成策略.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

¹H NMR、¹³C NMR 谱图由 Bruker Ascend-400 型核磁共振波谱仪(400 MHz)测定, 以四甲基硅烷(TMS)为内标, CDCl₃ 为溶剂; 高分辨质谱由 Thermo Scientific Q Exactive 高分辨质谱仪(HRMS, 赛默飞世尔科技有限公司)测定; 熔点由 XT-4 型数字显微熔点仪(北京科德仪器

表 2 醛芳基腙底物 **1** 的适用范围^a
Table 2 Scope of hydrazones **1** used in the reaction

^a Reaction conditions: carbon rod anode, carbon rod cathode, constant current 15 mA, **1** (0.3 mmol), **2a** (0.45 mmol), TBAI (20 mol%), LiClO₄ (0.1 mol/L), MeCN (5 mL), 2 h, Ar, room temperature, undivided cell.

表 3 胺底物 **2** 的适用范围^a
Table 3 Scope of amines **2** used in the reaction^a

^a Reaction conditions: carbon rod anode, carbon rod cathode, constant current 15 mA, **1a** (0.3 mmol), **2** (0.45 mmol), TBAI (20 mol%), LiClO₄ (0.1 mol/L), MeCN (5 mL), 2 h, Ar, room temperature, undivided cell.

图式 2 可能的反应机理
Scheme 2 Possible reaction mechanism

图 2 不同化合物在 LiClO_4 的浓度为 0.1 mol/L 的乙腈(10 mL) 溶液循环伏安法曲线图

Figure 2 Cyclic voltammograms of 0.1 mol/L of LiClO_4 in acetonitrile (10 mL) solution containing different compounds (a) Blank experiment; (b) only benzyl amine (0.045 mol/L); (c) only 1-benzylidene-2-phenylhydrazine (0.03 mol/L); (d) only tetrabutylammonium iodide (0.006 mol/L); (e) 1-benzylidene-2-phenylhydrazine (0.03 mol/L), tetrabutylammonium iodide (0.006 mol/L); (f) benzyl amine (0.045 mol/L), tetrabutylammonium iodide (0.006 mol/L); (g) 1-benzylidene-2-phenylhydrazine (0.03 mol/L), benzyl amine (0.045 mol/L), tetrabutylammonium iodide (0.006 mol/L); with a GC disk working electrode, Pt counter electrode, and SCE reference electrode at 0.01 V/s scan rate

有限公司)测定。

反应试剂均购自北京伊诺凯科技股份有限公司; 反应及纯化用的溶剂均为市售分析纯。所有试剂及溶剂均无需纯化, 购买后直接使用。醛芳基胺 **1** 的合成方法参照文献[33]。

3.2 实验方法

3.2.1 目标化合物 **3aa** ~ **3ma** 的合成

在 25 mL 的三口瓶中加入醛芳基胺 **1** (0.3 mmol), 胺 **2** (0.45 mmol), TBAI (20 mol%), 高氯酸锂(1 mmol),

乙腈(5 mL), 加入搅拌子。在三口瓶的两侧装上碳棒作为阴极和阳极, 惰性气体氩气保护。将反应混合物搅拌, 并在室温下以 15 mA 的恒定电流电解 2 h。停止反应, 向混合物中加入 10 mL 水, 用乙酸乙酯萃取(20 mL $\times$ 3), 有机相用无水硫酸钠干燥, 减压旋去萃取溶剂得粗产物, 粗产物柱色谱纯化得到化合物 **3**。

1,3,5-三苯基-1*H*-1,2,4-三氮唑(**3aa**)^[11]: 黄色固体, 收率 85%。m.p. 74~76 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.25 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.56~7.58 (m, 2H), 7.46~7.50 (m, 2H), 7.42~7.45 (m, 6H), 7.40~7.42 (m, 1H), 7.34~7.38 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 161.9, 154.7, 138.3, 130.7, 130.0, 129.3, 129.0, 128.9, 128.8, 128.5, 128.0, 126.6, 125.4; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 297 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_3$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 298.1338, found 298.1332.

1,5-二苯基-3-(对甲苯基)-1*H*-1,2,4-三氮唑(**3ab**)^[22]: 黄色固体, 收率 66%。m.p. 132~134 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.14 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.56 (dd, $J=8.0$, 1.2 Hz, 2H), 7.39~7.42 (m, 6H), 7.33~7.37 (m, 2H), 7.28 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 2.41 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 162.0, 154.6, 139.3, 138.3, 129.9, 129.3, 129.2, 129.0, 128.7, 128.5, 128.0, 127.9, 126.5, 125.4, 21.4; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 311 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_3$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 312.1495, found 312.1299.

3-(4-甲氧基苯基)-1,5-二苯基-1*H*-1,2,4-三氮唑(**3ac**)^[22]: 淡黄色固体, 收率 74%。m.p. 124~126 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.18 (dd, $J=7.2$, 2.0 Hz, 2H), 7.54 (dd, $J=8.0$, 1.2 Hz, 2H), 7.38~7.42 (m, 6H), 7.33~7.37 (m, 2H), 6.99 (dd, $J=6.8$, 2.0 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H);

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 161.8, 160.6, 154.5, 138.3, 129.9, 129.3, 128.9, 128.7, 128.5, 128.0, 127.9, 125.4, 123.4, 113.9, 55.2; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 327 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}$ ($\text{M} + \text{H}$) $^+$ 328.1444, found 328.1447.

3-(4-氟苯基)-1,5-二苯基-1*H*-1,2,4-三氮唑(**3ad**)^[22]: 淡黄色固体, 收率 43%. m.p. 122~124 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.23 (dd, $J=8.8, 5.2$ Hz, 2H), 7.55 (dd, $J=8.0, 1.2$ Hz, 2H), 7.39~7.43 (m, 6H), 7.34~7.38 (m, 2H), 7.13~7.17 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 164.8 (d, $J=247$ Hz), 161.1, 154.7, 138.1, 130.0, 129.3, 128.9, 128.8, 128.5 (d, $J=4.0$ Hz), 128.4, 127.8, 126.9 (d, $J=3.0$ Hz), 125.3, 115.6 (d, $J=21.6$ Hz); LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 315 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{FN}_3$ ($\text{M} + \text{H}$) $^+$ 316.1244, found 316.1240.

3-(4-氯苯基)-1,5-二苯基-1*H*-1,2,4-三氮唑(**3ae**)^[22]: 浅棕色固体, 收率 60%. m.p. 104~106 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.18 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.54~7.56 (m, 2H), 7.39~7.46 (m, 8H), 7.34~7.38 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 161.0, 154.8, 138.1, 135.2, 130.1, 129.4, 129.2, 128.9, 128.9, 128.8, 128.6, 127.8, 127.8, 125.3; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 331 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClN}_3$ ($\text{M} + \text{H}$) $^+$ 332.0949, found 332.0952.

3-(4-溴苯基)-1,5-二苯基-1*H*-1,2,4-三氮唑(**3af**)^[22]: 淡黄色固体, 收率 60%. m.p. 141~143 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.11 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.59 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.54 (d, $J=6.8$ Hz, 2H), 7.40~7.44 (m, 6H), 7.36 (t, $J=7.6$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 161.1, 154.9, 138.2, 131.8, 130.1, 129.7, 129.4, 129.0, 128.6, 128.2, 127.8, 125.4, 123.6; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 375 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{BrN}_3$ ($\text{M} + \text{H}$) $^+$ 376.0443, found 376.0454.

4-(1,5-二苯基-1*H*-1,2,4-三氮唑-3-基)苯甲酸甲酯(**3ag**)^[22]: 淡黄色固体, 收率 68%. m.p. 163~165 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.33 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8.14 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.56 (t, $J=4.4$ Hz, 2H), 7.42~7.33 (m, 8H), 3.92 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 166.7, 160.9, 154.9, 138.0, 134.8, 130.6, 130.0, 129.8, 129.3, 128.9, 128.8, 128.5, 127.6, 126.3, 125.3, 52.0; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 355 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_2$ ($\text{M} + \text{H}$) $^+$ 356.1394, found 356.1393.

3-(2-氯苯基)-1,5-二苯基-1*H*-1,2,4-三氮唑(**3ah**)^[12]: 白色固体, 收率 46%. m.p. 97~99 °C; ^1H NMR (400

MHz, CDCl_3) δ : 8.02 (dd, $J=7.2, 4.4$ Hz, 1H), 7.57 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.51~7.54 (m, 1H), 7.39~7.44 (m, 6H), 7.34~7.38 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 160.5, 154.2, 138.2, 133.0, 131.6, 130.7, 130.2, 130.1, 129.9, 129.4, 129.1, 128.9, 128.6, 127.8, 126.7, 125.4; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 331 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClN}_3$ ($\text{M} + \text{H}$) $^+$ 332.0949, found 332.0952.

3-(3-氯苯基)-1,5-二苯基-1*H*-1,2,4-三氮唑(**3ai**)^[12]: 白色固体, 收率 51%. m.p. 138~140 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.25 (dd, $J=2.4, 1.6$ Hz, 1H), 8.11~8.14 (m, 1H), 7.54 (t, $J=6.8$ Hz, 2H), 7.35~7.46 (m, 10H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 160.8, 154.9, 138.2, 134.7, 132.6, 130.2, 129.9, 129.5, 129.4, 129.0, 128.9, 128.7, 127.8, 126.7, 125.4, 124.7; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 331 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClN}_3$ ($\text{M} + \text{H}$) $^+$ 332.0949, found 332.0952.

3-(呋喃-2-基)-1,5-二苯基-1*H*-1,2,4-三氮唑(**3aj**)^[22]: 棕色油状液体, 收率 43%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.55 (t, $J=3.2, 10$ Hz, 3H), 7.27~7.42 (m, 8H), 7.15 (d, $J=3.2$ Hz, 1H), 6.54 (dd, $J=2.0, 4.8$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 155.2, 154.7, 146.1, 143.4, 138.0, 130.2, 129.4, 129.0, 128.9, 128.6, 127.5, 125.5, 111.5, 109.8; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 287 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}$ ($\text{M} + \text{H}$) $^+$ 288.1131, found 288.1138.

3-(叔丁基)-1,5-二苯基-1*H*-1,2,4-三氮唑(**3ak**)^[22]: 白色固体, 收率 83%. m.p. 169~171 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.47 (d, $J=1.2$ Hz, 2H), 7.31~7.46 (m, 8H), 1.48 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 171.8, 153.8, 138.4, 129.6, 129.2, 129.0, 128.4, 128.4, 128.4, 125.4, 32.9, 29.7; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 277 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_3$ ($\text{M} + \text{H}$) $^+$ 278.1651, found 278.1659.

1-(4-甲氧基苯基)-3,5-二苯基-1*H*-1,2,4-三氮唑(**3al**)^[12]: 黄色固体, 收率 71%. m.p. 127~129 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.23~8.25 (m, 2H), 7.56~7.59 (m, 2H), 7.32~7.49 (m, 8H), 6.93~6.96 (m, 2H), 3.84 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 161.7, 159.8, 154.7, 131.4, 130.9, 129.9, 129.3, 128.9, 128.6, 128.5, 128.1, 126.9, 126.6, 114.6, 55.6; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 327 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}$ ($\text{M} + \text{H}$) $^+$ 328.1444, found 328.1447.

1-(4-氯苯基)-3,5-二苯基-1*H*-1,2,4-三氮唑(**3am**)^[11]: 淡黄色固体, 收率 50%. m.p. 102~104 °C; ^1H NMR

(400 MHz, CDCl_3) δ : 8.22 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.55 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.35~7.49 (m, 10H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 162.2, 154.9, 136.8, 134.6, 130.5, 130.2, 129.6, 129.0, 128.7, 128.6, 127.8, 126.6, 126.5; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 331 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClN}_3$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 332.0949, found 332.0952.

1-(4-溴苯基)-3,5-二苯基-1*H*-1,2,4-三氮唑(**3an**)^[22]: 棕黄色油状液体, 收率 57%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.22 (dd, $J=8.4$, 2.0 Hz, 2H), 7.55 (dd, $J=6.8$, 1.6 Hz, 4H), 7.38~7.49 (m, 6H), 7.31 (dd, $J=6.8$, 2.0 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 162.2, 154.8, 137.3, 132.6, 130.5, 130.3, 129.6, 129.0, 128.8, 128.7, 127.8, 126.8, 126.7, 122.5; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 375 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{BrN}_3$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 376.0443, found 376.0454.

3,5-二苯基-1-(3-(三氟甲基)苯基)-1*H*-1,2,4-三氮唑(**3ao**)^[20]: 淡黄色固体, 收率 45%. m.p. 121~123 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.25 (dd, $J=1.6$, 1.6 Hz, 2H), 7.79 (s, 1H), 7.68 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.55~7.53 (m, 4H), 7.49~7.38 (m, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 162.3, 154.9, 138.5, 132.4 (q, $J_{\text{C-F}}=33.1$ Hz), 130.4, 130.2, 129.8, 129.6, 128.9, 128.7, 128.6, 128.1, 127.5, 127.3 (q, $J_{\text{C-F}}=271.1$ Hz, CF_3), 126.5, 125.3 (q, $J_{\text{C-F}}=3.6$ Hz), 122.1 (q, $J_{\text{C-F}}=3.7$ Hz); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -62.8; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 365 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_3$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 366.1213, found 366.1218.

1,3-二苯基-5-(对甲苯基)-1*H*-1,2,4-三氮唑(**3ba**)^[13]: 淡黄色固体, 收率 82%. m.p. 80~82 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.27 (t, $J=6.8$ Hz, 2H), 7.42~7.48 (m, 10H), 7.16 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 2.36 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 161.8, 154.8, 140.1, 138.4, 130.8, 129.3, 129.2, 128.9, 128.8, 128.7, 128.5, 126.5, 125.4, 125.1, 21.3; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 311 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_3$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 312.1495, found 312.1299.

5-(4-甲氧基苯基)-1,3-二苯基-1*H*-1,2,4-三氮唑(**3ca**)^[13]: 淡黄色固体, 收率 83%. m.p. 101~103 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.24~8.26 (m, 2H), 7.41~7.51 (m, 10H), 6.86 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 3.79 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 161.7, 160.8, 154.6, 138.4, 130.8, 130.4, 129.3, 129.2, 128.6, 128.5, 126.5, 125.4, 120.3, 113.9, 55.2; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 327 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 328.1444, found 328.1447.

5-(4-氟苯基)-1,3-二苯基-1*H*-1,2,4-三唑(**3da**)^[22]: 淡

黄色固体, 收率 66%. m.p. 99~101 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.13(dd, $J=8.4$, 1.6 Hz, 2H), 7.45 (dd, $J=8.8$, 5.2 Hz, 2H), 7.30~7.37 (m, 8H), 6.95 (t, $J=8.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 164.8 (d, $J=249.7$ Hz), 162.2, 154.1, 138.4, 131.3, 131.2, 130.9, 129.7 (d, $J=3.3$ Hz), 129.2, 128.8, 126.8, 125.7, 124.4 (d, $J=3.5$ Hz), 116.1 (d, $J=21.8$ Hz); LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 315 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{FN}_3$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 316.1244, found 316.1240.

5-(4-氯苯基)-1,3-二苯基-1*H*-1,2,4-三氮唑(**3ea**)^[13]: 淡黄色固体, 收率 71%. m.p. 131~133 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.23 (dd, $J=8.0$, 1.6 Hz, 2H), 7.40~7.52 (m, 10H), 7.32~7.35 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 162.0, 153.7, 138.1, 136.2, 130.5, 130.2, 129.5, 129.5, 129.0, 128.8, 128.6, 126.5, 126.4, 125.4; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 331 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClN}_3$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 332.0949, found 332.0952.

1,3-二苯基-5-(4-(三氟甲基)苯基)-1*H*-1,2,4-三氮唑(**3fa**): 淡黄色固体, 收率 53%. m.p. 124~126 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.25 (dd, $J=2.0$ Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.71 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.50~7.40 (m, 8H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 162.1, 153.2, 137.8, 132.2 (q, $J_{\text{C-F}}=32.7$ Hz), 131.3, 130.3, 129.6 (q, $J_{\text{C-F}}=14.4$ Hz), 129.5, 128.6, 127.7 (q, $J_{\text{C-F}}=270.8$ Hz, CF_3), 126.5, 125.58, 125.54, 125.4, 125.3; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -62.8; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 365 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_3$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 366.1213, found 366.1216.

5-(2,4-二甲氧基苯基)-1,3-二苯基-1*H*-1,2,4-三氮唑(**3ga**): 淡黄色油状液体, 收率 81%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.25 (t, $J=1.6$ Hz, 2H), 7.57 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.28~7.47 (m, 8H), 6.59 (dd, $J=8.4$, 2.4 Hz, 1H), 6.33 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.27 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 162.8, 161.7, 157.9, 152.7, 139.1, 132.2, 131.0, 129.1, 128.7, 128.4, 127.6, 126.5, 123.1, 110.7, 105.1, 98.7, 55.3, 54.7; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 357 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_2$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 358.1550, found 358.1555.

1,3-二苯基-5-(噻吩-2-基)-1*H*-1,2,4-三氮唑(**3ha**)^[22]: 白色固体, 收率 66%. m.p. 142.0~144 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.21~8.23 (m, 2H), 7.51 (s, 5H), 7.40~7.47 (m, 3H), 7.36 (dd, $J=4.8$, 0.8 Hz, 1H), 7.05 (dd, $J=3.6$, 0.8 Hz, 1H), 6.93 (dd, $J=5.2$, 4.0 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 161.8, 150.1, 137.9, 130.5, 129.8,

129.5, 129.4, 128.8, 128.7, 128.5, 127.5, 126.6, 126.6, 125.3; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 303 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $C_{18}H_{14}N_3S$ ($M+H$) $^+$ 304.0902, found 304.0909.

5-(萘-1-基)-1,3-二苯基-1*H*-1,2,4-三氮唑(**3ia**): 淡黄色固体, 收率 45%. m.p. 106~108 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.31~8.33 (m, 2H), 7.94 (dd, $J=12.8$, 8.0 Hz, 2H), 7.87 (dd, $J=6.8$, 2.0 Hz, 1H), 7.39~7.51 (m, 7H), 7.28~7.30 (m, 2H), 7.20~7.23 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 162.0, 153.7, 137.8, 133.6, 131.5, 130.7, 130.6, 129.4, 129.0, 128.9, 128.6, 128.3, 128.0, 127.2, 126.6, 126.5, 126.0, 125.3, 124.9, 123.9; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 347 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $C_{24}H_{18}N_3$ ($M+H$) $^+$ 348.1495, found 348.1490.

2-(1,3-二苯基-1*H*-1,2,4-三氮唑-5-基)苯胺(**3ja**)^[12]: 白色固体, 收率 55%. m.p. 136~138 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.24 (dd, $J=8.0$, 2.0 Hz, 2H), 7.40~7.50 (m, 8H), 7.13~7.18 (m, 1H), 6.80~6.86 (m, 2H), 6.47~6.51 (m, 1H), 5.30 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 161.1, 153.3, 146.6, 138.6, 131.0, 130.7, 130.2, 129.4, 129.3, 128.6, 128.5, 126.5, 125.3, 117.0, 116.6, 111.0; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 312 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $C_{20}H_{17}N_4$ ($M+H$) $^+$ 313.1447, found 313.1440.

1,3-二苯基-1*H*-1,2,4-三氮唑-5-羧酸甲酯(**3ka**): 棕色固体, 收率 47%. m.p. 85~87 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.20~8.22 (m, 2H), 7.51~7.55 (m, 5H), 7.45~7.47 (m, 3H), 3.95 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 162.2, 157.9, 145.2, 137.9, 130.0, 129.8, 129.7, 129.0, 128.6, 126.8, 125.8, 53.2; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 279 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $C_{16}H_{14}N_3O_2$ ($M+H$) $^+$ 280.1080, found 280.1088.

1,3-二苯基-5-丙基-1*H*-1,2,4-三氮唑(**3la**)^[22]: 淡黄色固体, 收率 82%. m.p. 57~59 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.16 (dd, $J=8.0$, 1.6 Hz), 7.36~7.53 (m, 8H), 2.80 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 1.79~1.84 (m, 2H), 0.96 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 161.5, 156.9, 137.7, 131.0, 129.5, 129.2, 128.9, 128.5, 126.5, 125.3, 28.5, 21.5, 13.8; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 263 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $C_{17}H_{18}N_3$ ($M+H$) $^+$ 264.1495, found 264.1490.

1,3-二苯基-5-乙基-1*H*-1,2,4-三氮唑(**3ma**)^[22]: 黄色油状液体, 收率 65%; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.21 (dd, $J=8.4$, 2.0 Hz, 2H), 7.51~7.54 (m, 4H), 7.41~7.48 (m, 4H), 6.60~6.67 (m, 1H), 6.53 (dd, $J=17.6$, 2.0 Hz, 1H), 5.67 (dd, $J=10.8$, 2.0 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100

MHz, $CDCl_3$) δ : 161.9, 152.9, 137.1, 130.7, 129.4, 129.4, 129.0, 128.5, 126.6, 125.3, 123.7, 121.7; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 247 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $C_{16}H_{14}N_3$ ($M+H$) $^+$ 248.1182, found 248.1189.

5-乙炔基-1,3-二苯基-1*H*-1,2,4-三唑(**3na**): 黄色油状液体, 收率 49%; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.19 (dd, $J=8.0$, 2.0 Hz, 2H), 7.83~7.85 (m, 2H), 7.52~7.56 (m, 2H), 7.44~7.49 (m, 4H), 3.53 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 162.2, 137.7, 137.2, 130.0, 129.8, 129.3, 128.9, 128.6, 126.6, 123.3, 85.5, 71.5; LRMS (EI 70 eV) m/z (%): 245 (M^+ , 100); HRMS (ESI) calcd for $C_{16}H_{12}N_3$ ($M+H$) $^+$ 246.1025, found 246.1021.

3.2.2 目标化合物 **3aa** 的放大实验

在 100 mL 的三口瓶中加入醛芳基胺 **1a** (10 mmol), 胺 **2a** (15 mmol), TBAI (20 mol%), 高氯酸锂(10 mmol), 乙腈(40 mL), 加入搅拌子, 在三口瓶的两侧装上碳棒作为阴极和阳极, 惰性气体氩气保护. 将反应混合物搅拌, 并在室温下以 15 mA 的恒定电流电解 15 h. 停止反应, 向混合物中加入 50 mL 水, 然后用乙酸乙酯萃取(100 mL $\times$ 3), 有机相用无水硫酸钠干燥, 减压旋去萃取溶剂得粗产物, 粗产物柱色谱纯化得到化合物 **3aa**, 产率 75%.

辅助材料(Supporting Information) 目标化合物 **3aa**~**3na** 的 1H NMR, ^{13}C NMR 数据. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Zhou, P.-F.; Lin, H.-M.; Wang, L.-W.; Mo, Z.-Y.; Meng, X.-J.; Tang, H.-T.; Pan, Y.-M. *Green Chem.* **2020**, *22*, 6334.
- [2] Li, M. F.; Wang, R.; Hao, W. J.; Jiang, B. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 1540 (in Chinese). (李梦帆, 王榕, 郝文娟, 姜波, 有机化学, **2020**, *40*, 1540.)
- [3] Xiong, P.; Xu, H. C. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 3339.
- [4] Sun, X.; Sun, C.; Feng, L.; Kang, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 2626 (in Chinese). (孙晓华, 孙传策, 冯立军, 康从民, 有机化学, **2020**, *40*, 2626.)
- [5] Liu, Y.; Meng, J.; Li, C.; Lin, L.; Xu, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 2742 (in Chinese). (刘颖杰, 孟建萍, 李晨, 林立青, 许颖, 有机化学, **2020**, *40*, 2742.)
- [6] Moulin, A.; Bibian, M.; Blayo, A.-L.; El Habnoui, S.; Martinez, J.; Fehrentz, J.-A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1809.
- [7] Kaku, Y.; Tsuruoka, A.; Kakinuma, H.; Tsukada, I.; Yanagisawa, M.; Naito, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1998**, *46*, 1125.
- [8] Koltin, Y.; Hitchcock, C. A. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1997**, *1*, 176.
- [9] Haycock-Lewandowski, S. J.; Wilder, A.; Ahman, J. *Org. Process Res. Dev.* **2008**, *12*, 1094.
- [10] Turner, K. *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 727.
- [11] Guru, M. M.; Punniyamurthy, T. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5063.
- [12] Zhang, L.; Tang, D.; Gao, J.; Wang, J.; Wu, P.; Meng, X. *Synthesis* **2016**, *48*, 3924.
- [13] Gelmi, M. L.; Pocar, D.; Riva, R. *Heterocycles* **1992**, *34*, 315.
- [14] Stocks, M. J.; Cheshire, D. R.; Reynolds, R. *Org. Lett.* **2004**, *6*,

- 2969.
- [15] Bechara, W. S.; Khazhieva, I. S.; Rodriguez, E.; Charette, A. B. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1184.
- [16] Klingsberg, E. *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1086.
- [17] Yang, N.; Yuan, G. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 11963.
- [18] Kuang, J.-Q.; Chen, B.; Ma, S.-M. *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 186.
- [19] Wang, L.-Y.; Tsai, H.-J.; Lin, H.-Y.; Kaneko, K.; Cheng, F.-Y.; Shih, H.-S.; Wong, F.-F.; Huang, J.-J. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 14215.
- [20] Zhang, C.; Liang, Z.; Jia, X.; Wang, M.; Zhang, G.; Hu, M.-L. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 14215.
- [21] Li, X.; Ye, X.; Wei, C.; Shan, C.; Wojtas, L.; Wang, Q.; Shi, X. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 4151.
- [22] Liu, J.-Q.; Shen, X.; Wang, Y.; Wang X.-S.; Bi, X. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6930.
- [23] Chen, Z.; Li, H.; Dong, W.; Miao, M.; Ren, H. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1334.
- [24] Jiao, K.-J.; Xing, Y.-K.; Yang, Q.-L.; Qiu, H.; Mei, T.-S. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 300.
- [25] Yuan, Y.; Lei, A. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 3309.
- [26] Luo, M.-J.; Li, Y.; Ouyang, X.-H.; Li, J.-H.; He, D.-L. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 2707.
- [27] Tang, H.-T.; Jia, J.-S.; Pan, Y.-M. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 5315.
- [28] Shi, S.-H.; Liang, Y.; Jiao, N. *Chem. Rev.* **2021**, *485*, 121.
- [29] Jiang, Y.; Xu, K.; Zeng, C. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4485.
- [30] Qian, P.; Yan, Z.; Zhou, Z.; Hu, K.; Wang, J.; Li, Z.; Zha, Z.; Wang, Z. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 3148.
- [31] Zhou, Y.; Zhao, Z.; Zeng, L.; Li, M.; He, Y.; Gu, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 1072 (in Chinese).
(周娅琴, 赵志恒, 曾亮, 李鸣, 何永辉, 谷利军, 有机化学, **2021**, *41*, 1072.)
- [32] Zeng, L.; Li, J.; Gao, J.; Huang, X.; Wang, W.; Zheng, X.; Gu, L.; Li, G.; Zhang, S.; He, Y. *Green Chem.* **2020**, *22*, 3416.
- [33] Asiri, A. M.; Fatani, N. A. *Dyes Pigm.* **2007**, *72*, 217.

(Fan, Y.)