

利用串联的 Staudinger/aza-Wittig/芳构化反应合成 1,2,4-三取代咪唑衍生物

解海* 张雅丽 秦秀婷 谷永新*

(山西大同大学化学与化工学院 化学传感山西省重点实验室 山西大同 037009)

摘要 报道了一种合成 1,2,4-三取代咪唑衍生物的方法,即通过含有烯基叠氮基的苯甲酰胺衍生物为关键中间体,用三苯基磷处理,发生串联的 Staudinger/aza-Wittig/芳构化反应,合成得到 1,2,4-三取代咪唑衍生物.该反应具有原料廉价易得,反应条件温和,无需使用金属催化剂,操作简便的特点,这是一种理想、高效的 1,2,4-三取代咪唑杂环化合物的合成策略.

关键词 Staudinger 反应; aza-Wittig 反应; 芳构化反应; 1,2,4-三取代咪唑

Synthesis of 1,2,4-Trisubstituted Imidazoles via Sequential Staudinger/aza-Wittig/Aromatization Reaction

Xie, Hai* Zhang, Yali Qin, Xiuting Gu, Yongxin*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi Provincial Key Laboratory of Chemical Biosensing, Shanxi Datong University, Datong, Shanxi 037009)

Abstract An efficient and convenient route for the synthesis of 1,2,4-trisubstituted imidazole derivatives was described. Benzamide derivatives containing alkenylazide as the basic raw materials were treated with triphenyl phosphorus, and subsequently 1,2,4-trisubstituted imidazole derivatives were synthesized by a sequential Staudinger/aza-Wittig/aromatization reaction. The reaction is characterized by cheap and easy to obtain starting materials, mild reaction conditions, metal-free catalysts, and simple operation. It is an ideal and efficient synthesis strategy of 1,2,4-trisubstituted imidazole heterocyclic compounds.

Keywords Staudinger reaction; aza-Wittig reaction; aromatization reaction; 1,2,4-trisubstituted imidazole

咪唑作为重要的杂环骨架广泛存在于天然产物^[1-2]和药物分子^[3]中,一些以 1,2,4-三取代咪唑为核心结构单元的药物分子具有广谱的生物和药物活性(图 1),例如,表现出优异的抗癌^[4-5]、抗疟原虫^[6]、PPAR δ 调节剂^[7]、酶抑制剂^[8]、抗癫痫^[9]、抗真菌^[10]活性.另外,咪唑环含有两个氮原子,属于富 π 电子的芳香杂环,能与金属离子配位形成金属有机骨架分子^[11-13],同时,咪唑类化合物可以作为有机催化剂^[14]促进反应进行,也可作为荧光探针^[15-16]、电化学发光传感器^[17-19]等在光学分析中得到广泛应用.

经典的 Debus-Radziszewski 反应^[20-21]和 Bredereck 合成^[22]为咪唑环的制备提供了方法和途径,其他合成咪唑环的方法学得到了深入研究^[23-28],其中大量文献报

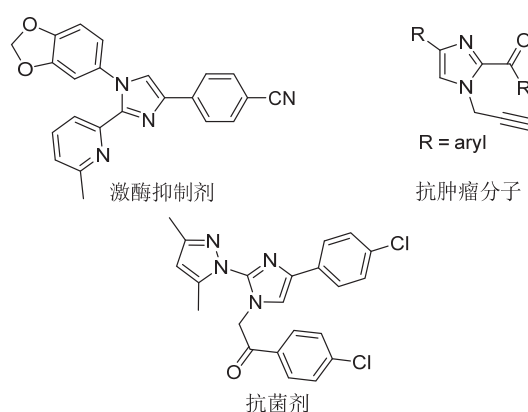


图 1 含 1,2,4-咪唑核心结构的药物活性分子举例
Figure 1 Examples of drugs containing 1,2,4-imidazole core structures

* Corresponding authors. E-mail: xiehai10@126.com; guyongxin515@126.com

Received June 26, 2023; revised September 25, 2023; published online November 7, 2023.

Project supported by the Datong Applied Basic Research Project Fund (No. 02030710).

大同市应用基础研究项目基金(No. 02030710)资助项目.

道了 1,2,4-三取代咪唑的合成方法^[29-39], 但很少文献报道非环中间体的直接环化, 大多反应需要金属催化剂催化或其他催化剂催化。因此, 开发无金属催化的合成新型咪唑类衍生物的新方法, 或者用简单易得的原料和简单的操作合成咪唑衍生物均具有挑战性和重要的研究意义。

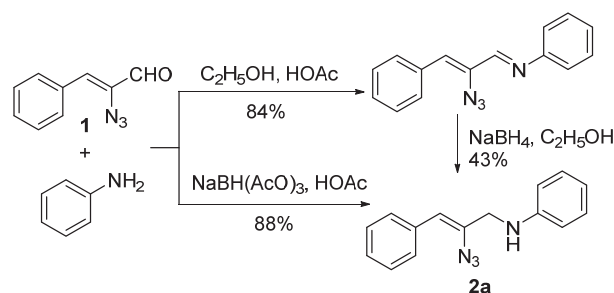
Staudinger 反应^[40]是利用有机叠氮化合物和有机磷试剂反应, 其转化过程中仅有 N_2 副产物, 反应绿色清洁, 大多无需进一步分离, 常与 *aza*-Wittig 反应串联使用, 作为一种无催化剂高效构建 $C=N$ 最常用的手段^[41-44]之一, 其具有反应环境中性, 反应条件温和, 操作简单, 高效转化的优点, 近年来在氮杂环的合成方法中发挥了重要的作用。最近我们课题组^[45-50]在应用串联的 Staudinger/*aza*-Wittig 反应合成新型含氮杂环方面取得了一些成果。基于以上研究背景, 本文应用烯基叠氮醛为起始原料, 制备了含有烯基叠氮基的苯甲酰胺衍生物关键中间体, 随后发生串联的 Staudinger/*aza*-Wittig/芳构化反应合成 1,2,4-三取代咪唑衍生物, 实现了 $C=N$ 直接高效地构建, 拓展了 *aza*-Wittig 反应在咪唑类化合物合成中的应用。

1 结果与讨论

首先, 以简单易得的烯基叠氮醛 **1** 和苯胺作为模板底物, 用乙醇作溶剂, 催化量的醋酸作催化剂, 可以 84% 的产率制得亚胺。将制得的亚胺再经硼氢化钠还原得到苯基叠氮基烯丙基苯胺 (**2a**), 但产率不高, 只有 43%, 而且反应体系复杂, 因此, 我们按照参考文献^[51], 选择了“一锅”发生两步反应, 亚胺化和还原反应“一锅”进行, 大大提高了关键中间体 **2a** 的产率, 同时也提高了反应效率 (Scheme 1)。将制得的关键中间体 **2a** 和苯甲酰氯发生一个胺的酰化反应, 即可以 88% 产率制得含有烯基叠氮基的 *N*-苯基苯甲酰胺 (**3a**) (表 1)。随后, 考察了反应的底物范围, 对于亚胺还原反应, 无论是芳香族胺还是脂肪族胺都可以发生; 对于酰化反应, 无论是芳香族酰氯还是脂肪族酰氯, 都可以顺利得到苯甲酰胺衍生物 **3**。

将制得的含有烯基叠氮基的 *N*-苯基苯甲酰胺 **3a** 用三苯基膦处理, 发生经典的 Staudinger 反应, 该反应一般用乙醚、二氯甲烷或甲苯作溶剂。为了后续“一锅”反应方便连续进行, 本反应选用无水甲苯作溶剂, Staudinger 反应不需要加热, 常温下就可以放出氮气, 发生反应制得膦亚胺叶立德 **4a**, 膦亚胺叶立德 **4a** 在加热条件下可发生分子内的 *aza*-Wittig 反应, 同时发生芳构化反应, 反应 12 h 左右即可制得 4-苄基-1,2-二苯基-1*H*-咪唑 (**6a**) (Scheme 2)。本反应不需要任何催化剂, 加

热就可以环化和芳构化。



图式 1 苯基叠氮基烯丙基苯胺 (**2a**) 的制备路线优化
Scheme 1 Optimization of preparation route of *N*-(2-azido-3-phenylallyl)aniline (**2a**)

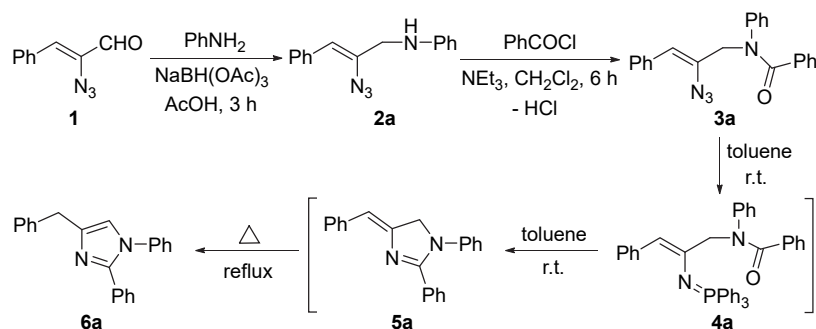
表 1 苯甲酰胺衍生物 **3** 的制备
Table 1 Preparation of benzamide derivatives **3**

Compd.	R ¹	R ²	R ³	Yield ^a /%
3a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	88
3b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-MeC ₆ H ₄	84
3c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-ClC ₆ H ₄	89
3d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-BrC ₆ H ₄	81
3e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-FC ₆ H ₄	90
3f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-NO ₂ C ₆ H ₄	80
3g	C ₆ H ₅	4-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	86
3h	C ₆ H ₅	4-MeC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	85
3i	C ₆ H ₅	2-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	84
3j	C ₆ H ₅	4-ClC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	83
3k	C ₆ H ₅	2-Furyl	C ₆ H ₅	80
3l	4-FC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	4-MeC ₆ H ₄	86
3m	Me	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	79

^a Isolated yield.

建立了最优化的反应条件后, 考察了反应的底物范围, 如表 2 所示。当用芳香族酰氯制得的 **3a~3m** 均可以很好地得到关环并芳构化的产物 **6a~6m**, 但当用脂肪族胺或者脂肪族酰氯时该反应不能发生, 不能得到关环产物 **6n~6p**, 我们认为生成的脒如果带有脂肪链时, 脒活性降低, 不能发生分子内 *aza*-Wittig 反应。

根据文献报道及我们课题组的经验^[52], 推测的反应机理如下: 烯基叠氮醛 **1** 和芳香族胺产生亚胺, 且在原位被醋酸硼氢化钠还原, 随后用得到的苯基叠氮基烯丙基苯胺衍生物 **2** 和芳香族酰氯发生胺基酰化, 获得含有烯基叠氮基的 *N*-苯基苯甲酰胺 **3**, **3** 中的叠氮基用三苯基膦处理放出氮气, 发生 Staudinger 反应得到膦亚胺叶立德 **4**, **4** 无需分离, 直接发生分子内 *aza*-Wittig 反应, 得到中间体二氢咪唑 **5**, **5** 中的环外双键发生芳构化反应, 即可得到目标化合物 1,2,4-三取代咪唑衍生物 **6**。

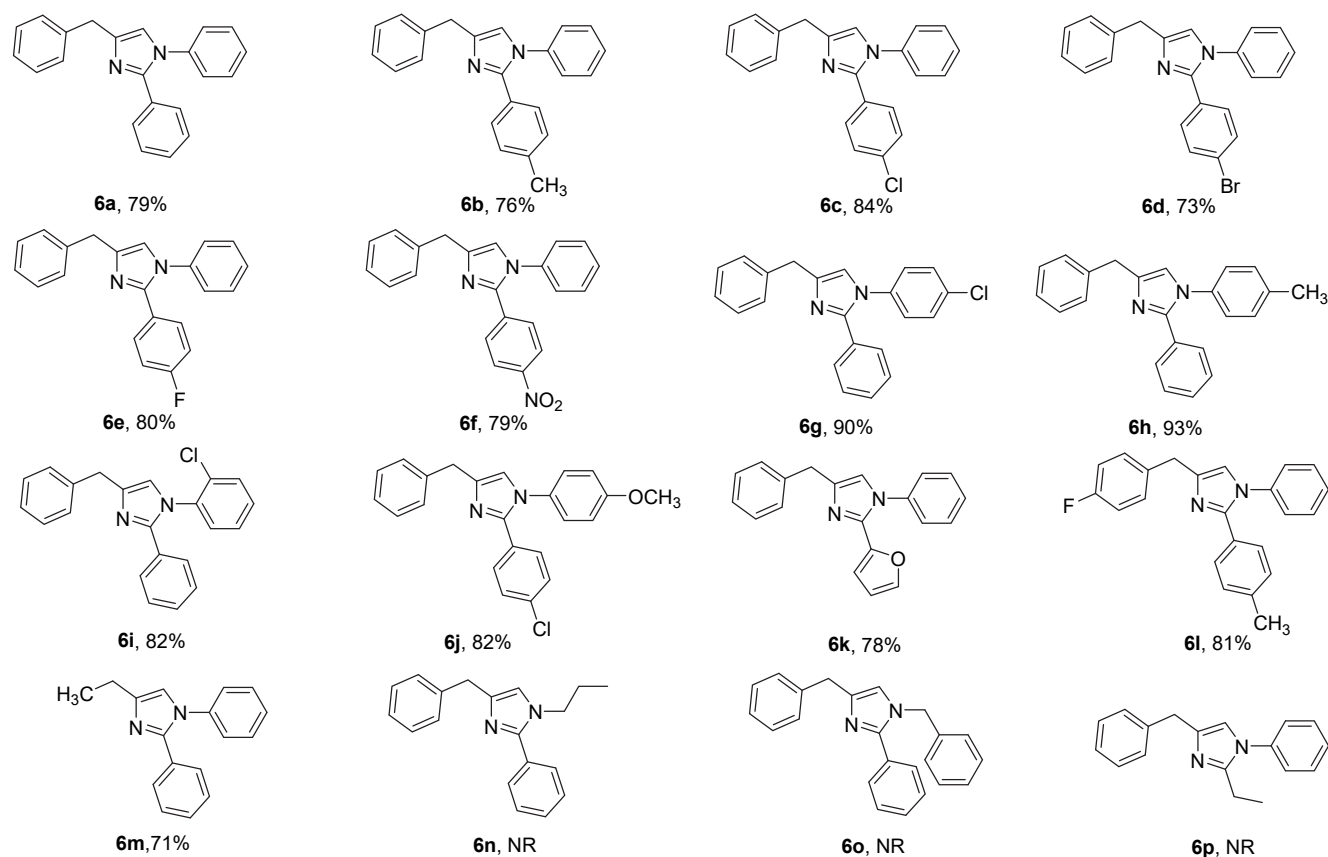
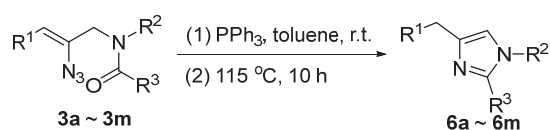


图式 2 6a 的合成路线

Scheme 2 Synthesis route of 6a

表 2 1,2,4-三取代咪唑 6 的制备

Table 2 Preparation of 1,2,4-trisubstituted imidazoles 6

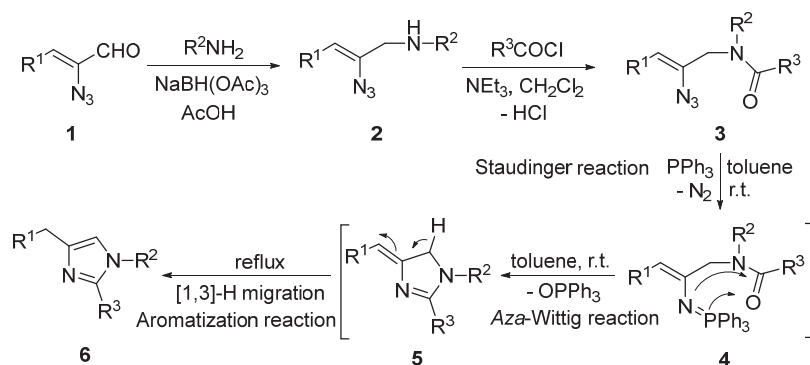


(Scheme 3). 由此可见, 该反应途径利用可靠的人名反应, 串联环化反应即可得到咪唑衍生物 6.

2 结论

综上所述, 本文利用简单易得的烯基叠氮醛为基本

起始原料, 经过亚胺化、还原、酰化制备了含有烯基叠氮基的苯甲酰胺衍生物关键中间体, 并采用串联的 Staudinger/*aza*-Wittig/芳构化反应合成了一系列结构新颖的 1,2,4-三取代咪唑衍生物. 所有目标化合物经过 IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR 和 HRMS 结构表征. 该方法学采用



图式 3 可能的反应机理

Scheme 3 Proposed reaction mechanism

可靠的人名反应, 具有原料廉价、条件温和、操作简便的特点, 为咪唑类化合物提供了一种新的合成方法, 同时该反应可实现克级合成, 也可用于含咪唑结构单元的药物分子的便捷衍生。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

显微熔点仪温度计未经校正; 红外光谱使用 Perkin-Elmer Spectrum One 红外光谱仪测定; ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 使用 AVANCE NEO 500M 核磁共振仪(分别为 500 和 125 MHz), 以 CDCl_3 作溶剂, TMS 为内标获得; 高分辨质谱(HRMS)使用安捷伦 6224 TOF LC/MS 光谱仪测定, 轰击源为 EI。

所用试剂或溶剂均为国产化学纯或分析纯, 甲苯和二氯甲烷用无水氯化钙干燥 3~5 d。柱色谱采用 200~300 目硅胶, 薄层色谱(TLC)在硅胶 60F254 板上进行, 通过三用紫外仪 265 nm 紫外光照射观察。

3.2 实验方法

3.2.1 中间体 3 的合成

叠氮肉桂醛 **1** 按参考文献[53]合成。将叠氮肉桂醛 **1** (20 mmol)、各种苯胺(20 mmol)和冰醋酸(40 mmol)溶于 30 mL CH_2Cl_2 中, 将反应混合物放置于冰水浴中搅拌, 分批加入醋酸硼氢化钠(60 mmol), 待反应稳定, 撤去冰水浴, 在室温下搅拌 3 h。TLC 监测反应完毕, 将反应液倒入水中, 用 CH_2Cl_2 (20 mL $\times$ 3)萃取, 饱和食盐水洗涤一次, 无水硫酸镁干燥, 抽滤, 旋走溶剂浓缩滤液, 粗产物经柱色谱[V(石油醚): V(乙酸乙酯)=15:1]分离提纯, 得到白色固体苯基叠氮基烯丙基苯胺衍生物 **2**, 产率 74%~88%。

在冰水浴条件下, 将苯基叠氮基烯丙基苯胺衍生物 **2** (5 mmol)和三乙胺(5.1 mmol)溶于 20 mL CH_2Cl_2 中, 向反应液慢慢滴加各种各样的酰氯(5 mmol), 滴加完毕, 撤掉冰水浴, 在室温条件下反应约 6 h。TLC 监测反应完

毕, 将反应液倒入水中, 用乙酸乙酯(20 mL $\times$ 3)萃取, 饱和食盐水洗涤一次, 无水硫酸镁干燥, 抽滤, 旋走溶剂浓缩滤液, 粗产物经柱色谱[V(石油醚): V(乙酸乙酯)=9:1]分离提纯, 得到中间体 **3**, 产率 80%~90%。

(Z)-N-(2-叠氮基-3-苯烯丙基)-N-苯基苯甲酰胺(**3a**): 黄色固体, 1.56 g, 产率 88%。m.p. 84.0~85 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.53~7.09 (m, 15H, ArH), 5.71 (s, 1H, CH), 4.93 (s, 2H, CH_2); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 170.7, 142.0, 135.6, 134.6, 131.4, 130.0, 129.4, 129.0, 128.7, 128.3, 128.1, 127.9, 127.5, 127.5, 126.1, 119.2, 52.1; IR (KBr) ν : 2108, 1640, 1596, 1491, 1444, 1394, 1370, 1281 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{NaO}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 377.1481, found 377.1371。

(Z)-N-(2-叠氮基-3-苯烯丙基)-4-甲基-N-苯基苯甲酰胺(**3b**): 淡黄色固体, 0.77 g, 产率 84%。m.p. 89.0~90.5 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.51~6.96 (m, 14H, ArH), 5.69 (s, 1H, CH), 4.93 (s, 2H, CH_2), 2.23 (s, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 170.7, 142.4, 140.3, 134.6, 132.6, 131.5, 129.4, 129.0, 128.56, 128.3, 128.0, 127.4, 127.4, 126.1, 119.0, 52.2, 21.5; IR (KBr) ν : 2105, 1647, 1596, 1495, 1450, 1375, 1269 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 369.1637, found 369.1715。

(Z)-N-(2-叠氮基-3-苯烯丙基)-4-氯-N-苯基苯甲酰胺(**3c**): 淡黄色固体, 0.86 g, 产率 89%。m.p. 101.0~101.5 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.50~7.07 (m, 14H, ArH), 5.68 (s, 1H, CH), 4.92 (s, 2H, CH_2); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 169.6, 141.7, 136.1, 134.5, 134.0, 131.1, 130.5, 129.7, 129.4, 129.0, 128.2, 128.0, 127.8, 127.8, 126.0, 119.5, 52.2; IR (KBr) ν : 2105, 1656, 1593, 1492, 1450, 1385, 1278, 995 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{ClN}_4\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 389.1091, found 389.1175。

(Z)-N-(2-叠氮基-3-苯烯丙基)-4-溴-N-苯基苯甲酰胺(**3d**): 淡黄色固体, 0.88 g, 产率 81%。m.p. 89.5~

90.5 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.50~7.07 (m, 14H, ArH), 5.68 (s, 1H, CH), 4.92 (s, 2H, CH_2); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 169.6, 141.7, 134.5, 131.2, 131.1, 130.4, 129.6, 129.0, 128.3, 128.1, 127.8, 127.6, 126.0, 124.6, 119.6, 52.2; IR (KBr) ν : 2105, 1647, 1590, 1492, 1450, 1382, 1275, 989 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{BrN}_4\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 433.0586, found 433.0675.

(*Z*)-*N*-(2-叠氮基-3-苯烯丙基)-4-氟-*N*-苯基苯甲酰胺 (**3e**): 淡黄色固体, 1.67 g, 产率 90%. m.p. 76.5~77.0 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.51~6.84 (m, 14H, ArH), 5.69 (s, 1H, CH), 4.94 (s, 2H, CH_2); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 169.7, 165.8 ($J=248.8$ Hz), 142.0, 140.4, 134.5, 131.5, 131.1, 129.7, 129.6, 129.0, 128.4, 128.3, 128.1, 127.7, 127.5, 127.3, 126.0, 119.4, 115.0 ($J=6.25$ Hz), 52.3, 48.4, 36.3; ^{19}F NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 109.49 (s, 1F); IR (KBr) ν : 2108, 1647, 1596, 1492, 1450, 1385, 1278, 989 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{F-N}_4\text{NaO}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 395.1386, found 395.1291.

(*Z*)-*N*-(2-叠氮基-3-苯烯丙基)-4-硝基-*N*-苯基苯甲酰胺 (**3f**): 白色固体, 0.79 g, 产率 80%. m.p. 99.6~100.1 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.52~7.08 (m, 14H, ArH), 5.69 (s, 1H, CH), 4.95 (s, 2H, CH_2); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 170.6, 140.5, 135.3, 134.4, 133.3, 130.6, 129.6, 129.4, 129.3, 129.1, 129.0, 128.7, 128.4, 128.1, 127.6, 119.6, 52.1; IR (KBr) ν : 2105, 1652, 1596, 1492, 1349, 1278, 989 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 400.1331, found 400.1397.

(*Z*)-*N*-(2-叠氮基-3-苯烯丙基)-*N*-(4-氯苯基) 苯甲酰胺 (**3g**): 白色固体, 0.83 g, 产率 86%. m.p. 94.0~94.5 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.52~7.01 (m, 14H, ArH), 5.69 (s, 1H, CH), 4.92 (s, 2H, CH_2); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 170.6, 140.5, 135.3, 134.4, 133.3, 130.6, 129.6, 129.4, 129.3, 129.1, 129.0, 128.7, 128.4, 128.1, 127.6, 119.6, 52.1; IR (KBr) ν : 2111, 1644, 1602, 1492, 1450, 1385, 1287, 989 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{ClN}_4\text{NaO}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 411.1091, found 411.0998.

(*Z*)-*N*-(2-叠氮基-3-苯烯丙基)-*N*-(对甲苯基)苯甲酰胺 (**3h**): 淡黄色固体, 0.78 g, 产率 85%. m.p. 73.5~74.0 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.51~6.96 (m, 14H, ArH), 5.69 (s, 1H, CH), 4.93 (s, 2H, CH_2), 2.23 (s, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 170.7, 142.4, 140.3, 134.6, 132.6, 131.5, 129.4, 129.0, 128.9, 128.6, 128.3, 128.0, 127.4, 127.4, 126.1, 119.0, 52.2, 21.5; IR (KBr) ν : 2106, 1644, 1580, 1514, 1384, 1281, 992 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{NaO}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$

391.1630, found 391.1534.

(*Z*)-*N*-(2-叠氮基-3-苯烯丙基)-*N*-(2-氯苯基)苯甲酰胺 (**3i**): 淡黄色固体, 0.81 g, 产率 84%. m.p. 100.5~101.5 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.48~7.10 (m, 14H, ArH), 5.63 (s, 2H, CH_2), 4.25 (d, $J=15$ Hz, 1H, CH); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 171.0, 138.7, 135.5, 134.5, 133.0, 131.9, 131.1, 130.6, 130.1, 129.6, 129.0, 128.3, 128.0, 127.8, 127.7, 127.6, 120.2, 50.4; IR (KBr) ν : 2102, 1646, 1578, 1479, 1449, 1382, 1283, 986 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{ClN}_4\text{NaO}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 411.1091, found 411.0992.

(*Z*)-*N*-(2-叠氮基-3-苯烯丙基)-4-氯基-*N*-(4-甲氧基苯基)苯甲酰胺 (**3j**): 黄色固体, 1.74 g, 产率 83%. m.p. 89.3~90.1 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.52~6.72 (m, 13H, ArH), 5.66 (s, 1H, CH), 4.88 (s, 2H, CH_2) 3.73 (s, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 169.8, 158.8, 135.9, 134.5, 134.3, 134.2, 131.3, 130.2, 129.3, 129.0, 128.3, 128.2, 127.5, 119.6, 114.7, 55.5, 52.4; IR (KBr) ν : 2102, 1644, 1586, 1516, 1456, 1384, 1272, 989 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{ClN}_4\text{NaO}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 441.1193, found 441.1097.

(*Z*)-*N*-(2-叠氮基-3-苯烯丙基)-*N*-苯基呋喃-2-甲酰胺 (**3k**): 黄色固体, 0.69 g, 产率 80%. m.p. 89.5~90.3 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.66~7.19 (m, 10H, ArH), 6.56~6.55 (m, 1H, CH), 6.21~6.20 (m, 1H, CH), 5.77 (d, $J=5$ Hz, 1H, CH), 5.64 (s, 1H, CH), 4.86 (s, 2H, CH_2); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 159.2, 145.0, 144.3, 141.1, 134.5, 131.1, 129.8, 129.0, 128.7, 128.3, 127.5, 124.6, 120.0, 119.7, 117.3, 115.4, 112.7, 111.2, 52.3; IR (KBr) ν : 2104, 1644, 1592, 1472, 1403, 1279, 992 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{NaO}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 367.1263, found 367.1165.

(*Z*)-*N*-(2-叠氮基-3-(4-氟苯基)烯丙基)-4-甲基-*N*-苯基苯甲酰胺 (**3l**): 黄色固体, 0.70 g, 产率 86%. m.p. 102.0~102.6 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.50~6.95 (m, 13H, ArH), 5.65 (s, 1H, CH), 4.92 (s, 2H, CH_2), 2.25 (s, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 170.7, 162.8, 160.8, 142.4, 140.4, 132.6, 131.2, 130.8, 130.7, 129.4, 129.0, 128.6, 128.0, 127.4, 117.8, 115.3, 115.1, 52.1, 21.5; ^{19}F NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 113.77 (s, 1F); IR (KBr) ν : 2110, 1650, 1592, 1505, 1380, 1281, 986 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{FNaO}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 409.1543, found 409.1442.

(*Z*)-*N*-(2-叠氮基-2-烯-1-基)-4-甲基-*N*-苯基苯甲酰胺 (**3m**): 白色固体, 0.49 g, 产率 79%. m.p. 60.6~

61.1 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.30~7.03 (m, 10H, ArH), 4.91 (dd, $J=5\text{ Hz}$, 1H, CH), 4.74 (s, 2H, CH_2), 1.57 (d, $J=10\text{ Hz}$, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 170.7, 142.2, 135.9, 131.9, 129.9, 129.2, 128.7, 128.1, 127.9, 127.8, 127.3, 116.3, 51.3, 12.2; IR (KBr) ν : 2104, 1640, 1595, 1493, 1396, 1283, 914 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{NaO}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 315.1324, found 315.1217.

3.2.2 1,2,4-三取代咪唑衍生物 6 的合成

将烯基叠氮基的苯甲酰胺衍生物 3 (2 mmol)溶于 15 mL 甲苯中,在室温条件下分批加入三苯基膦(2 mmol),反应约 10 h. TLC 监测反应得到膦亚胺,将反应液加热至 115 °C,持续反应 12 h. TLC 监测反应完毕,旋走溶剂浓缩得粗产物,经柱色谱[V (石油醚): V (乙酸乙酯)=9:1]分离提纯,得到目标化合物 1,2,4-三取代咪唑衍生物 6,产率 65~86%.

4-苄基-1,2-二苯基-1*H*-咪唑(6a): 淡黄色固体, 0.47 g, 产率 76%. m.p. 90.1~90.6 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.41~7.16 (m, 15H, ArH), 6.69 (s, 1H, CH), 4.07 (s, 2H, CH_2); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 146.2, 142.5, 140.0, 138.7, 130.5, 129.4, 129.2, 128.8, 128.5, 128.4, 128.2, 128.0, 126.3, 125.9, 119.99, 35.23; IR (KBr) ν : 1595, 1555, 1500, 1413, 1328, 1190, 1068, 980 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 311.1470, found 311.1547.

4-苄基-1-苯基-2-(4-甲基苯基)-1*H*-咪唑(6b): 白色固体, 0.21 g, 产率 65%. m.p. 100.9~101.5 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.39~7.03 (m, 14H, ArH), 6.65 (s, 1H, CH), 4.06 (s, 2H, CH_2), 2.30 (s, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 146.4, 142.4, 140.0, 138.8, 138.3, 129.4, 129.3, 129.0, 128.7, 128.5, 127.9, 127.6, 126.3, 125.9, 119.8, 35.3, 21.41; IR (KBr) ν : 1597, 1561, 1498, 1423, 1394, 1182, 1070, 976 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 325.1626, found 325.1700.

4-苄基-2-(4-氯苯基)-1-苯基-1*H*-咪唑(6c): 白色固体, 0.25 g, 产率 72%. m.p. 157.2~158.9 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.39~7.15 (m, 14H, ArH), 6.68 (s, 1H, CH), 4.05 (s, 2H, CH_2); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 145.1, 142.7, 139.8, 138.4, 134.4, 130.0, 129.6, 128.9, 128.7, 128.5, 128.4, 128.3, 126.4, 125.9, 120.3, 35.2; IR (KBr) ν : 1595, 1555, 1496, 1450, 1424, 1296, 1070, 976 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{ClN}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 345.1080, found 345.1151.

4-苄基-2-(4-溴苯基)-1-苯基-1*H*-咪唑(6d): 黄色固体, 0.32 g, 产率 81%. m.p. 178.6~179.2 °C; ^1H NMR

(500 MHz, CDCl_3) δ : 7.38~7.14 (m, 14H, ArH), 6.69 (s, 1H, CH), 4.04 (s, 2H, CH_2); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 145.1, 142.7, 139.8, 138.4, 131.5, 130.2, 129.7, 129.2, 128.6, 128.4, 126.4, 125.9, 122.8, 120.4, 35.2; IR (KBr) ν : 1597, 1557, 1496, 1424, 1298, 1182, 1073, 974 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{BrN}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 389.0575, found 389.0653.

4-苄基-2-(4-氟苯基)-1-苯基-1*H*-咪唑(6e): 淡黄色固体, 0.51 g, 产率 78%. m.p. 119.2~119.9 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.39~6.91 (m, 14H, ArH), 6.68 (s, 1H, CH), 4.05 (s, 2H, CH_2); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 163.9 ($J=246.25\text{ Hz}$), 161.9, 145.3, 142.4, 139.9, 138.5, 130.7, 129.6, 129.2, 128.6, 128.2, 126.4, 125.9, 120.0, 115.4 ($J=21.25\text{ Hz}$), 35.2; ^{19}F NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 112.66 (s, 1F); IR (KBr) ν : 1600, 1528, 1502, 1425, 1161, 1070, 980 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{FN}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 329.1376, found 329.1457.

4-苄基-2-(4-硝基苯基)-1-苯基-1*H*-咪唑(6f): 黄色固体, 0.24 g, 产率 70%. m.p. 169.1~169.9 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.10~7.22 (m, 14H, ArH), 6.78 (s, 1H, CH), 4.07 (s, 2H, CH_2); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 146.4, 143.7, 143.6, 139.5, 138.1, 136.2, 134.1, 129.9, 129.2, 129.1, 128.7, 126.5, 126.0, 123.6, 122.6, 121.7, 35.1; IR (KBr) ν : 1597, 1517, 1456, 1422, 1336, 1178, 1070, 974 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 356.1321, found 356.1406.

4-苄基-1-(4-氯苯基)-2-苯基-1*H*-咪唑(6g): 淡黄色固体, 0.29 g, 产率 86%. m.p. 162.5~163 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.39~6.91 (m, 14H, ArH), 6.69 (s, 1H, CH), 4.04 (s, 2H, CH_2); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 146.3, 142.8, 139.8, 137.2, 133.7, 130.2, 129.6, 129.1, 128.8, 128.5, 128.4, 127.0, 126.3, 119.7, 35.2; IR (KBr) ν : 1596, 1553, 1495, 1421, 1182, 1068, 976 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{ClN}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 345.1080, found 345.1157.

4-苄基-2-苯基-1-(4-甲基苯基)-1*H*-咪唑(6h): 白色固体, 0.28 g, 产率 86%. m.p. 50.7~51.3 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.41~7.03 (m, 14H, ArH), 6.65 (s, 1H, CH), 4.05 (s, 2H, CH_2), 2.36 (s, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 146.2, 142.2, 139.9, 138.1, 136.1, 130.4, 130.1, 129.3, 128.8, 128.6, 128.4, 128.3, 126.3, 125.7, 120.2, 35.2, 21.2; IR (KBr) ν : 1564, 1516, 1467, 1411, 1184, 1068, 980 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 325.1626, found 325.1705.

4-苄基-1-(2-氯苯基)-2-苯基-1*H*-咪唑(6i): 白色固

体, 0.27 g, 产率 78%. m.p. 48.8~49.1 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.47~7.20 (m, 14H, ArH), 6.65 (s, 1H, CH), 4.08 (s, 2H, CH_2); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 147.1, 142.4, 139.9, 136.6, 131.9, 130.7, 130.1, 129.6, 129.2, 128.6, 128.3, 128.1, 127.8, 126.3, 120.1, 35.2; IR (KBr) ν : 1559, 1487, 1469, 1401, 1192, 1060, 976 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{ClN}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 345.1080, found 345.1153.

4-苄基-2-(4-氯苯基)-1-(4-甲氧基苯基)-1*H*-咪唑(**6j**): 黄色固体, 0.61 g, 产率 82%. m.p. 112.5~113.2 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.38~6.86 (m, 13H, ArH), 6.64 (s, 1H, CH), 4.04 (s, 2H, CH_2), 3.82 (s, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 159.5, 145.0, 142.1, 139.7, 134.6, 131.2, 129.9, 129.2, 128.6, 127.2, 126.4, 122.4, 120.6, 114.8, 55.7, 35.0; IR (KBr) ν : 1547, 1518, 1458, 1297, 1252, 1180, 980 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{ClN}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 375.1186, found 375.1270.

4-苄基-2-(呋喃-2-基)-1-苯基-1*H*-咪唑(**6k**): 黄色固体, 0.23 g, 产率 78%. m.p. 64.2~64.9 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.44~7.26 (m, 10H, ArH), 7.23~7.20 (m, 1H, CH), 6.61 (s, 1H, CH), 6.29~6.28 (m, 1H, CH), 6.01 (d, $J=5$ Hz, 1H, CH), 4.05 (s, 2H, CH_2); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 143.0, 142.4, 139.6, 138.6, 138.0, 132.3, 129.5, 129.2, 129.0, 128.6, 126.5, 126.4, 119.8, 111.3, 109.9, 34.9; IR (KBr) ν : 1559, 1503, 1408, 1218, 1152, 1074, 901 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 301.1263, found 301.1346.

4-(4-氟苄基)-1-苯基-2-(对甲苯基)-1*H*-咪唑(**6l**): 白色固体, 0.28 g, 产率 81%. m.p. 82.6~83.4 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.35~6.98 (m, 13H, ArH), 6.66 (s, 1H, CH), 4.03 (s, 2H, CH_2), 2.31 (s, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 162.7, 160.7, 146.5, 138.7, 130.7, 130.6, 129.5, 129.1, 128.7, 128.1, 125.9, 119.8, 115.4, 115.2, 34.3, 21.4; ^{19}F NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 117.32 (s, 1F); IR (KBr) ν : 1597, 1559, 1510, 1421, 1394, 1217, 1186, 1073, 976 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{FN}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 343.1532, found 343.1614.

4-乙基-1-苯基-2-(对甲苯基)-1*H*-咪唑(**6m**): 白色固体, 0.17 g, 产率 71%. m.p. 57.1~57.7 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.39~7.21 (m, 10H, ArH), 7.19 (s, 1H, CH), 2.74 (dd, $J=10, 15$ Hz, 2H, CH_2), 1.32 (t, $J=10$ Hz, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 146.0, 144.7, 138.9, 130.6, 129.5, 128.8, 128.3, 128.2, 127.9, 125.9, 118.4, 21.8, 13.6; IR (KBr) ν : 1597, 1560, 1496, 1411, 1283, 1194, 1075, 978 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 249.1313, found 249.1393.

辅助材料(Supporting Information) 目标化合物 **3a~3m** 和 **6a~6m** 的 IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR 以及 HRMS 图谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Jin, Z. *Nat. Prod. Rep.* **2011**, 28, 1143.
- [2] Hoffmann, H.; Lindel, T. *Synthesis-stuttgart* **2003**, 12, 1753.
- [3] Gaba, M.; Mohan, C. *Med. Chem. Res.* **2003**, 25, 173.
- [4] Franchetti, P.; Marchetti, L. S.; Cappellacci, J. A.; Yalowitz, H. N.; Jayaram, B. M.; Glodstein, M.; Grafantini, A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2001**, 11, 67.
- [5] Baraldi, P. G.; Beria, I.; Cozzi, P.; Bianchi, N.; Gambari, R.; Romagnoli, R. *Bioorg. Med. Chem.* **2003**, 11, 965.
- [6] Vlahakis, J. Z.; Kinobe, R. T.; Nakatsu, K.; Szarek, W. A.; Crandall, I. E. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, 16, 296.
- [7] Lagu, B.; Kluge, A. F.; Tozzo, E.; Fredenburg, R.; Bell, E. L.; Goddeeris, M. M.; Dwyer, P.; Basinski, A.; Senaiar, R. S.; Jaleel, M.; Tiwari, N. K.; Panigrahi, S. K.; Krishnamurthy, N. R.; Takahashi, T.; Patane, M. A. *ACS Med. Chem. Lett.* **2018**, 9, 935.
- [8] Zhu, H. Y.; Cooper, A. B.; Desai, J.; Njoroge, G.; Kirschmeier, P.; Bishop, W. R.; Strickland, C.; Hruza, A.; Doll, R. J.; Girijavalabhan, V. M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, 20, 1134.
- [9] Mishra, R.; Ganguly, S. *Med. Chem. Res.* **2012**, 21, 3929.
- [10] Rani, N.; Sharma, A.; Gupta, G. K.; Singh, R. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2013**, 13, 1626.
- [11] Chen, Y.; Wei, Y. F.; Li, J. X.; Luo, W. Q.; Jin, C. M. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2021**, 37, 235 (in Chinese).
(陈雨, 卫杨帆, 李嘉欣, 罗文琦, 金传明, 无机化学, **2021**, 37, 235.)
- [12] Luo, H. B.; Ren, Q.; Wang, P.; Zhang, J.; Wang, L. F.; Ren, X. M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 9164.
- [13] Ye, Y. X.; Guo, W. G.; Wan, L. H.; Li, Z. Y.; Song, Z. J.; Chen, J.; Zhang, Z. J.; Xiang, S. C.; Chen, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 15604.
- [14] Tseng, C. C.; Chen, K. L.; Lee, K. W.; Takayam, H.; Lin, C. Y.; Wong, F. F. *Prog. Org. Coat.* **2019**, 127, 385.
- [15] Wang, X. J.; Xu, T.; Duan, H. D. *Sens. Actuators, B* **2015**, 214, 138.
- [16] Cheng, D. D.; Liu, X. L.; Yang, H. Z.; Zhang, T.; Han, A. X.; Zang, L. *Sensors* **2017**, 17, 35.
- [17] Xu, Z. X.; Wang, S. M.; Zhao, L.; Zhang, S. L.; Li, J. B. *Chin. J. Org. Chem.* **2003**, 23, 950 (in Chinese).
(许祖勋, 王世敏, 赵雷, 张胜利, 黎俊波, 有机化学, **2003**, 23, 950.)
- [18] Zhao, Y.; Chen, P. P.; Li, G. N.; Niu, Z. G.; Wang, E. J. *Chin. J. Org. Chem.* **2023**, 43, 2156 (in Chinese).
(赵洋, 陈盼盼, 李高楠, 钮智刚, 王恩举, 有机化学, **2023**, 43, 2156.)
- [19] He, Y.; Chai, Y. Q.; Yuan, R.; Wang, H. J.; Bai, L. J.; Cao, Y. L.; Yuan, Y. L. *Biosens. Bioelectron.* **2013**, 50, 294.
- [20] Debus, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1858**, 107, 199.
- [21] Radziszewski, B. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1882**, 15, 2706.
- [22] Brederick, H.; Theilig, G. *Chem. Ber.* **1953**, 86, 88.
- [23] Gupta, G. K.; Rani, N.; Kumar, V. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2012**, 9, 270.
- [24] Patel, S. R.; Patil, R. V.; Chavan, J. U.; Beldar, A. G. *Turk. J. Chem.* **2022**, 46, 624.
- [25] Rani, N.; Kumar, P.; Singh, R.; de Sousa, D. P.; Sharma, P. *Curr. Drug Targets* **2020**, 21, 1130.
- [26] Kamijo, S.; Yamamoto, Y. *Chem.-Asian J.* **2007**, 2, 568.
- [27] Heravi, M. M.; Daraie, M.; Zadsirjan, V. *Mol. Diversity* **2015**, 19, 577.

- [28] Tolomeu, H. V.; Fraga, C. A. M. *Molecules* **2023**, *28*, 838.
- [29] Punia, S.; Verma, V.; Kumar, D.; Singh, G.; Sahoo, S. C. *Synth. Commun.* **2020**, *50*, 700.
- [30] Salfeena, C.T. F.; Jalaja, R.; Davis, R.; Suresh, E.; Somappa, S. B. *ACS Omega* **2018**, *3*, 807.
- [31] Yu, H. H.; Xiao, L.; Yang, X. C.; Shao, L. M. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9745.
- [32] Huang, X. S.; Cong, X. F.; Mi, P. B.; Bi, X. H. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3858.
- [33] Wu, P.; Zhang, L. T.; Zhang, X. G.; Guo, X.; Chen, B. H. *Chin. J. Chem.* **2016**, *34*, 363.
- [34] Cao, J. H.; Zhou, X. Q.; Ma, H. J.; Shi, C.; Huang, G. S. *RSC Adv.* **2016**, *6*, s7232.
- [35] Tang, D.; Guo, X.; Wang, Y.; Wang, J.; Li, J. H.; Huang, Q. W.; Chen, B. H. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 5982.
- [36] Li, Y. X.; Fu, Y. J.; Ren, C. J.; Tang, D.; Wu, P.; Meng, X.; Chen, B. H. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 1632.
- [37] Liu, X.; Wang, D.; Chen, Y. X.; Tang, D.; Chen, B. H. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2798.
- [38] Xiao, L. W.; Peng, X. X.; Zhou, Q. X.; Kou, W.; Shi, Y. R. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 1204 (in Chinese).
(肖立伟, 彭晓霞, 周秋香, 寇伟, 时亚茹, 有机化学, **2015**, *35*, 1204.)
- [39] Zhao, M. N.; Yang, Z. M.; Yang, D. S. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 111 (in Chinese).
(赵咪娜, 杨梓墨, 杨得锁, 有机化学, **2022**, *42*, 111.)
- [40] Staudinger, H.; Meyer, J. *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 635.
- [41] Palacios, F.; Alonso, C.; Aparicio, D.; Rubiales, G.; Santos, J. M. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 523.
- [42] Pedrood, K.; Montazer, M. N.; Larijani, B.; Mahdavi, M. *Synthesis-stuttgart* **2021**, *53*, 2342.
- [43] Lao, Z. Q.; Toy, P. H. *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 2577.
- [44] Lebedev, R.; Dar'in, D.; Kantin, G.; Bakulina, O.; Krasavin, M. *Molecules* **2022**, *27*, 8130.
- [45] Xie, H.; Hu, Q. Q.; Zhang, Y. L.; Qin, X. T.; Li, L. *Curr. Org. Synth.* **2023**, *20*, 589.
- [46] Xie, H.; Hu, Q. Q.; Qin, X. T.; Liang, J. M.; Li, L.; Zhang, Y. L.; Lu, Z. *Heterocycles* **2022**, *104*, 585.
- [47] Xie, H.; Rao, Y.; Ding, M. W. *Dyes Pigm.* **2017**, *139*, 440.
- [48] Xie, H.; Yuan, D.; Ding, M. W. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2954.
- [49] Xie, H.; Liu, J. C.; Ding, M. W. *Synthesis* **2016**, *48*, 4541.
- [50] Xie, H.; Ding, M. W. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 7984.
- [51] McGonagle, F. I.; MacMillan, D. S.; Murray, J.; Sneddon, H. F.; Jamieson, C.; Watson, A. J. B. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1159.
- [52] Ding, M. W. *Sci. Sin. Chim.* **2010**, *40*, 869 (in Chinese).
(丁明武, 中国科学: 化学, **2010**, *40*, 869.)
- [53] Nie, Y. B.; Duan, Z.; Ding, M. W. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 965.

(Cheng, F.)