金催化炔烃与 1,4-二氧六环的开环加成反应研究

鄢 东 吴 超 易卫国*

(湖南化工职业技术学院 株洲 412004)

摘要 8-乙基喹啉氮氧化物为氧化剂, 甲烷磺酸为添加酸, 简单高效地实现了 XphosAuCl/AgNTf_2 催化下末端炔烃与 1,4-二氧六环的开环加成反应, 以良好的收率获得了一系列带有不同取代基的甲磺酸羰基乙氧基乙酯化合物. 该反应原子经济性高、反应体系温和、底物适用范围广、产率良好.

关键词 金催化剂; 炔烃; 开环反应; α -羰基金卡宾

Gold-Catalyzed Alkynes Ring-Opening Addition Reaction with Dioxane

Yan, Dong Wu, Chao Yi, Weiguo*

(Hunan Chemical Vocational Technology College, Zhuzhou 412004)

Abstract A simple and efficient method for the ring-opening addition reaction of terminal alkyne with dioxane catalyzed by XphosAuCl/AgNTf_2 was developed in presence of 8-ethylquinoline-*N*-oxide and methanesulfonic acid. A series of carbonylethoxy ethyl methanesulfonates were synthesized in good yield. The high atom economy, mild reaction system and a wide range of tolerated substrates make the reaction very practical.

Keywords gold catalyst; alkyne; ring-opening reaction; α -oxo gold carbene

均相金催化领域在近年来涌现出一批以 Hashmi^[1]、Zhang^[2]、Toste^[3]、Gagosz^[4]等为杰出代表的化学家, 在他们的引领和推动下, 均相金催化成为了有机化学研究的热点领域之一. 金具有独特的 π 酸性及对碳-碳多重键的配位活化作用, 使得炔烃、烯烃、联烯类化合物成为均相金催化反应最常用的底物. 通过与碳、氮、氧、硫等亲核试剂的反应实现多种官能团的转化^[5].

在均相金催化领域的发展过程中, α -羰基金卡宾中间体理论的提出, 更有力地推动了这个领域的发展. α -羰基金卡宾中间体可以通过分子间或分子内的氧原子亲核进攻金活化的炔基反应生成, 而这种亲核性的氧原子主要来源于硝酮^[6]、硝基化合物^[7]、吡啶/喹啉氮氧化物^[8]、亚砷^[9]及环氧化物^[10]等氧化剂. 在许多涉及 α -羰基金卡宾中间体的金催化反应文献报道中, α -羰基金卡宾体现出类似于 α -羰基重氮卡宾的反应性质^[11]. α -羰基重氮卡宾性质活泼, 可以通过对 C—H、O—H 键的插入反应, 构筑新的 C—C、C—O 键等. Davies 等^[12]报道了

在 Rh, Cu 等催化条件下, α -羰基重氮卡宾与环醚进行反应, 实现了对环醚结构中氧原子 α 位的 C—H 键插入反应. 那么, 如果用 α -羰基金卡宾来代替 α -羰基重氮卡宾与环醚进行反应, 是否会获得类似的反应结果呢?

于是, 我们借鉴 Zhang 等^[11c]报道的反应条件, 以 $\text{Ph}_3\text{PAuNTf}_2$ 作为催化剂, 8-甲基喹啉氮氧化物作为氧化剂, 甲烷磺酸作为添加酸, 而将反应溶剂换成 1,4-二氧六环, TLC 点板监测, 末端炔烃顺利地发生了反应. 反应产物经过鉴定是 1,4-二氧六环开环的产物甲磺酸羰基乙氧基乙酯(2)和 β -羰基甲磺酸酯(3), 而非 C—H 键插入的产物. 据我们所知, 这是首例实现金催化末端炔烃对环氧化合物的 C—O 键断裂开环加成反应. 本工作对这个意外的发现, 进行了进一步深入的研究.

1 结果与讨论

1.1 反应条件的优化

为了获得反应的最佳反应条件, 作者以苯乙炔为原

* E-mail: wgyi_hunan@126.com

Received March 28, 2014; revised April 20, 2014; published online May 6, 2014.

Project supported by the Department of Science and Technology Foundation of Hunan Province (No. 2012FJ3039) and the Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department (No. 13C236).

湖南省科技厅基金(No. 2012FJ3039)和湖南省教育厅科学研究(No. 13C236)资助项目.

料, 1,4-二氧六环为溶剂, 进行了一系列实验, 结果见表 1.

表 1 反应条件优化^a

Table 1 Reaction condition screening

Entry	Gold Catalyst	Oxidant	Condition	Yield ^a /%	
				2a	3a
1	Ph ₃ PAuCl/AgNTf ₂	4a	r.t., 6 h	6	Trace
2	Ph ₃ PAuCl/AgNTf ₂	4b	r.t., 6 h	20	11
3	Ph ₃ PAuCl/AgNTf ₂	4c	r.t., 6 h	16	9
4	Ph ₃ PAuCl/AgNTf ₂	4d	r.t., 6 h	31	22
5	Ph ₃ PAuCl/AgNTf ₂	4e	r.t., 6 h	37	19
6	Ph ₃ PAuCl/AgNTf ₂	4f	r.t., 6 h	41	21
7	MePhosAuCl/AgNTf ₂	4f	r.t., 6 h	55	16
8	Cy-JohnPhosAuCl/AgNTf ₂	4f	r.t., 6 h	58	11
9	XPhosAuCl/AgNTf ₂	4f	r.t., 6 h	67	7
10	BrettPhosAuCl/AgNTf ₂	4f	r.t., 6 h	68	5
11	Et ₃ PAuCl/AgNTf ₂	4f	r.t., 6 h	33	15
12	Cy ₃ PAuCl/AgNTf ₂	4f	r.t., 6 h	36	14
13	XPhosAuCl/AgBF ₄	4f	r.t., 6 h	Trace	—
14	XPhosAuCl/AgSbF ₄	4f	r.t., 6 h	23	13
15	XPhosAuCl/AgOTf	4f	r.t., 6 h	—	—
16	XPhosAuCl/AgNTf ₂	4f	40 °C, 6 h	70	3
17	XPhosAuCl/AgNTf₂	4f	60 °C, 6 h	77^c	4
18	AgNTf ₂	4f	60 °C, 24 h	—	—
19	—	4f	60 °C, 24 h	—	—

^a 反应条件: 炔(0.3 mmol), 金催化剂(0.015 mmol), 氧化剂(0.39 mmol), 甲烷磺酸(0.33 mmol), 1,4-二氧六环 3 mL. ^b 核磁理论产率, 邻苯二甲酸二乙酯作为内标; ^c 分离收率 75%.

首先, 考察了不同取代基的吡啶氮氧/喹啉氮氧作为氧化剂, 结果如表中所示(表 1, Entries 1~6), 喹啉氮氧的反应效果普遍优于吡啶氮氧, 而其中添加 8-乙基喹啉氮氧的反应, 核磁理论产率为 41%, 是一系列氧化剂中效果最好的.

接下来将不同种类的金催化剂用于本反应条件的优化(表 1, Entries 7~15). 通过核磁理论收率来比较不同的阳离子金催化剂与不同种类的阴离子配体对本反应的催化效果. 我们先将阴离子配体确定为最常用的 AgNTf₂, 考察不同膦配体的阳离子金催化剂(表 1, Entries 7~12). 结果表明, XphosAuCl 和 BrettPhosAuCl 的催化效果较好, 核磁理论收率分别为 67%、68%, 这可

能是由于这两种金催化剂带有较大空间位阻的膦配体的原因. 由于 BrettPhosAuCl 价格较高, 出于经济性的考虑, 我们选择价格相对低廉的 XphosAuCl 作为反应的阳离子金催化剂. 下面继续考察阴离子配体, 我们分别在反应中添加 AgBF₄、AgSbF₄ 以及 AgOTf 来代替 AgNTf₂, 但催化效果均不是非常理想(表 1, Entries 13~15).

最后考察了反应的温度条件, 将反应体系分别置于 40 °C 以及 60 °C 条件下(表 1, Entries 16, 17). 从表中数据可以看出, 提高反应温度后反应的核磁理论收率得到了明显的提高. 当然, 为了验证金催化剂在本反应中的必要性, 我们分别在反应中只添加 AgNTf₂(表 1, Entry 18)和不添加催化剂(表 1, Entry 19), 反应没有发生, 进一步证实了金催化剂在这个反应中的作用. 此外, 当反应体系中不添加甲烷磺酸时, 反应几乎无法进行.

经过这些实验, 获得了该反应的最佳条件: 5 mol% XPhosAuCl/AgNTf₂, 8-乙基喹啉氮氧化物(1.3 equiv.), 甲烷磺酸(1.1 equiv.), 1,4-二氧六环作溶剂, 60 °C 反应 6 h.

1.2 反应底物适用性扩展

根据得到的最优化反应条件, 作者对末端炔烃类底物和反应溶剂进行了扩展. 如表 2 中所示, 本反应底物适用性良好, 可以兼容一系列不同类型的官能团. 首先选取芳炔类的末端炔烃作为反应底物, 当 4 位取代基为供电子基团, 如甲基、甲氧基(表 2, Entries 1, 2)或吸电子基团, 如氯、溴和三氟甲基(表 2, Entries 3~5)时, 反应均能获得良好收率, 其中芳环上连有吸电子基团时, 反应收率普遍高于芳环上连有供电子基团. 当溴为邻位取代时(表 2, Entry 6), 反应的产率会降低, 这可能是由于溴原子较大的空间位阻导致的.

接着进一步研究了脂肪炔类末端炔底物(表 2, Entries 8~15). 许多重要的官能团包括烷基(Entry 8)、氯(Entry 9)、醚(Entries 10, 11)、酯(Entry 12)、磺酸酯(Entry 13)都可以很好地反应. 不仅如此, 当底物结构中含有体积较大的基团时, 如叔丁基和环己基也可以顺利反应(Entries 14, 15). 此外, 当更换反应溶剂使用其他的含氧环状化合物, 比如四氢呋喃(Entry 16)或者四氢吡喃(Entry 17), 也可以良好的收率获得相应的产物. 本反应不适用于分子内炔烃, 这是由于在这个反应条件下, 分子内炔烃会得到烯酮类产物^[13].

1.3 反应过程推测

参考相关文献[2b, 8b, 11c], 作者对反应过程进行了推测. 如图 1 所示, 炔烃 **1** 在被金催化剂活化后与喹啉氮氧反应得到 α -羰基金卡宾中间体 **A**. 中间体 **A** 与 1,4-二氧六环反应, 1,4-二氧六环开环形成碳正离子中间

表 2 反应的底物范围^a

Table 2 Scope of the reaction

Entry	Product	Yield ^b /%	Entry	Product	Yield/%
1		72	10		73
	2b			2k	
2		70	11		68
	2c			2l	
3		75	12		76
	2d			2m	
4		81	13		71
	2e			2n	
5		79	14		77
	2f			2o	
6		59	15		74
	2g			2p	
7		76	16		75
	2h			2q	
8		79	17		71
	2i			2r	
9		83			
	2j				

^a 反应条件: 炔(0.3 mmol), XPhosAuCl/AgNTf₂ (5 mol%), 8-乙基喹啉氮氧化物(0.39 mmol), 甲烷磺酸(0.33 mmol), 1,4-二氧六环(3 mL), 60 °C 反应 6 h; ^b 分离收率.

图1 推测的反应过程

Figure 1 Speculation of reaction mechanism

体 **B**, 进一步受到甲烷磺酸的亲核进攻得到中间体 **C**, 经过质子去金化获得产物 **2**。另一方面, α -羰基金卡宾中间体 **A** 也会与甲烷磺酸反应, 同样经过质子去金化得到副产物 **3**。

2 结论

在 XPhosAuCl/AgNTf₂ 的催化条件下, 成功实现了末端炔烃与 1,4-二氧六环的开环加成反应。反应条件温和, 原子经济性高, 底物适应性广, 收率良好。与 α -羰基金卡宾与环醚进行氧原子 α 位 C—H 插入反应相比, 在本反应中, α -羰基金卡宾中间体表现出不同的反应性质, 这也为进一步深入地研究 α -羰基金卡宾奠定了基础。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

¹H NMR(TMS 内标)和 ¹³C NMR(TMS 内标)使用 Varian INOVA-400 型核磁共振仪测定; 红外光谱用 Perkin Elmer FT-IR spectrum 2000 spectrometer 测定; 质谱用 Thermo-Finnigan LCQ-Advantage 型质谱仪(美国)测定, 测定模式为 Ion source: APCI(大气压化学电离, 正离子模式)。所有药品和试剂均为分析纯, 购自上海国药试剂公司。

3.2 实验方法

在 10 mL 反应瓶中, 依次加入末端炔烃(0.3 mmol), 8-乙基喹啉氮氧化物(0.39 mmol, 64.27 mg), MsOH (0.33 mmol, 31.70 mg), XPhosAuCl (0.015 mmol, 11.7 mg), AgNTf₂ (0.015 mmol, 3.8 mg)及 1,4-二氧六环(3 mL)。60

℃条件下搅拌反应, TLC 监测反应进程, 反应一般 6 h。反应完毕, 减压旋去溶剂, 剩余固体用适当比例的正己烷/乙酸乙酯淋洗液通过柱层析色谱进行分离得到纯产物 **2a~2r**。

甲磺酸-2-[2-(2-羰基-2-苯乙氧基)乙氧基]乙酯(**2a**): 黄色固体, m.p. 152~154 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 3.02 (s, 3H), 3.72~3.76 (m, 6H), 4.32~4.37 (m, 2H), 4.79 (s, 2H), 7.44 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.57 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.89 (d, $J=7.6$ Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 37.2, 69.3, 69.3, 70.7, 70.8, 73.5, 127.7, 128.7, 133.6, 134.6, 196.3; IR (neat) ν : 2937, 2537, 1699, 1454, 1348, 1172, 1139, 972, 935 cm⁻¹. HRMS (EI) calcd for C₁₃H₁₈O₆S 302.0824, found 302.0818.

甲磺酸-2-[2-(2-羰基-2-*p*-甲基苯乙氧基)乙氧基]乙酯(**2b**): 黄色固体, m.p. 161~162 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 2.41 (s, 3H), 3.05 (s, 3H), 3.74~3.79 (m, 6H), 4.36~4.38 (m, 2H), 4.80 (s, 2H), 7.27 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.82 (d, $J=8.4$ Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 21.7, 37.6, 69.0, 69.1, 70.8, 70.8, 73.9, 127.9, 129.4, 132.3, 144.5, 195.7; IR (neat) ν : 2934, 1693, 1604, 1360, 1174, 977, 810 cm⁻¹. HRMS (EI) calcd for C₁₄H₂₀O₆S 316.0981, found 316.0975.

甲磺酸-2-[2-(2-羰基-2-*p*-甲氧苯乙氧基)乙氧基]乙酯(**2c**): 棕色油状液体; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 3.01 (s, 3H), 3.62~3.67 (m, 6H), 3.85 (s, 3H), 4.22~4.29 (m, 2H), 4.68 (s, 2H), 6.93 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.89 (d, $J=8.8$ Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 37.2, 55.4, 69.1, 69.2, 70.6, 70.7, 73.7, 113.8, 127.7, 130.1, 163.7,

194.8; IR (neat) ν : 2941, 2868, 1691, 1601, 1507, 1348, 1262, 1139, 972, 833 cm^{-1} . HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{S}$ 332.0930, found 332.0922.

甲磺酸-2-[2-(2-羰基-2-*p*-氯苯基乙氧基)乙氧基]乙酯(**2d**): 黄色油状液体; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.05 (s, 3H), 3.72~3.77 (m, 6H), 4.35~4.37 (m, 2H), 4.77 (s, 2H), 7.45 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.83 (d, $J=8.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 37.2, 68.9, 69.1, 70.8, 70.8, 73.8, 129.2, 129.9, 132.3, 140.5, 195.8; IR (neat) ν : 2913, 2847, 2357, 1703, 1597, 1511, 1229, 1172, 935, 837 cm^{-1} . HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{ClS}$ 336.0434, found 336.0429.

甲磺酸-2-[2-(2-羰基-2-*p*-溴苯基乙氧基)乙氧基]乙酯(**2e**): 棕色固体, m.p. 147~150 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.02 (s, 3H), 3.70~3.76 (m, 6H), 4.34~4.37 (m, 2H), 4.76 (s, 2H), 7.59 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.80 (d, $J=8.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 37.3, 69.0, 69.1, 70.9, 70.9, 73.6, 128.7, 129.3, 132.0, 133.4, 195.5; IR (neat) ν : 2937, 2868, 1710, 1695, 1654, 1560, 1348, 1168, 812 cm^{-1} . HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{BrS}$ 379.9929, found 379.9923.

甲磺酸-2-[2-(2-羰基-2-*p*-三氟甲基乙氧基)乙氧基]乙酯(**2f**): 黄色固体, m.p. 164~166 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.00 (s, 3H), 3.73~3.77 (m, 6H), 4.34~4.36 (m, 2H), 4.75 (s, 2H), 7.82 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.96 (d, $J=8.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 37.2, 69.0, 69.1, 70.9, 70.9, 73.5, 123.5 (q, $J=271.9$ Hz), 124.6 (q, $J=3.5$ Hz), 128.7, 130.3 (q, $J=3.4$ Hz), 130.7, 131.6 (q, $J=32.4$ Hz), 160.1, 194.8; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -63.1; IR (neat) ν : 3041, 2939, 1714, 1696, 1665, 1549, 1350, 1166, 982, 810 cm^{-1} . HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{F}_3\text{S}$ 370.0698, found 370.0691.

甲磺酸-2-[2-(2-羰基-2-*o*-溴甲基乙氧基)乙氧基]乙酯(**2g**): 黄色油状液体; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.01 (s, 3H), 3.72~3.76 (m, 6H), 4.37~4.39 (m, 2H), 4.61 (s, 2H), 7.32~7.35 (m, 1H), 7.39 (d, $J=4.4$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J=7.6$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 37.3, 69.0, 69.1, 70.7, 70.8, 75.4, 119.0, 127.4, 128.8, 132.0, 133.6, 139.1, 201.3; IR (neat) ν : 2941, 1712, 1699, 1639, 1551, 1329, 1153, 979 cm^{-1} . HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{BrS}$ 379.9929, found 379.9922.

甲磺酸-2-[2-(2-羰基-2-萘基乙氧基)乙氧基]乙酯(**2h**): 棕色固体, m.p. 152~154 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.01 (s, 3H), 3.70~3.75 (m, 6H), 4.35~4.38 (m, 2H), 4.88 (s, 2H), 7.54~7.64 (m, 2H), 7.87~7.92 (m,

2H), 7.97 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.45 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 37.4, 69.0, 69.2, 70.7, 70.8, 73.7, 123.4, 126.9, 127.8, 128.6, 128.7, 129.5, 132.0, 132.3, 135.7, 196.2; IR (neat) ν : 2925, 2357, 1703, 1683, 1650, 1556, 1507, 1458, 1168, 935 cm^{-1} . HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}$ 352.0981, found 352.0974.

甲磺酸-2-[2-(2-羰基辛氧基)乙氧基]乙酯(**2i**): 白色固体, m.p. 143~144 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.86 (t, $J=6.0$ Hz, 3H), 1.25 (s, 6H), 1.54~1.58 (m, 2H), 2.38 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 3.01 (s, 3H), 3.59~3.63 (m, 6H), 4.04 (s, 2H), 4.26~4.29 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 14.4, 22.6, 26.1, 29.2, 31.7, 37.2, 38.8, 70.0, 70.1, 70.8, 70.9, 75.6, 206.9; IR (neat) ν : 2937, 2854, 1716, 1699, 1349, 1171, 1058, 809 cm^{-1} . HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{S}$ 310.1450, found 310.1444.

甲磺酸-2-[2-(6-氯-2-羰基己氧基)乙氧基]乙酯(**2j**): 棕色油状液体; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.70~1.75 (m, 2H), 1.83~1.86 (m, 2H), 2.47 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.02 (s, 3H), 3.53 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.62~3.66 (m, 6H), 4.04 (s, 2H), 4.26~4.29 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 20.5, 25.5, 37.1, 37.5, 44.6, 70.0, 70.0, 70.8, 70.9, 75.8, 208.0; IR (neat) ν : 2937, 2872, 2361, 1728, 1719, 1348, 1176, 980, 813 cm^{-1} . HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{ClS}$ 316.0747, found 316.0742.

甲磺酸-2-[2-(6-甲氧基-2-羰基己氧基)乙氧基]乙酯(**2k**): 白色固体, m.p. 138~140 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.59~1.64 (m, 2H), 1.68~1.74 (m, 2H), 2.42 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 3.00 (s, 3H), 3.31 (s, 3H), 3.36 (t, $J=6.0$ Hz, 2H), 3.61~3.64 (m, 6H), 4.04 (s, 2H), 4.29~4.34 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 20.0, 28.9, 37.2, 38.4, 58.5, 69.2, 69.3, 71.0, 71.0, 72.3, 74.9, 206.1; IR (neat) ν : 2925, 1719, 1654, 1389, 1348, 1221, 1119, 943, 821 cm^{-1} . HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{S}$ 312.1243, found 312.1237.

甲磺酸-2-[2-(6-(4-甲氧苄基)-2-羰基己氧基)乙氧基]乙酯(**2l**): 棕色固体, m.p. 149~152 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.62~1.67 (m, 2H), 1.83~1.88 (m, 2H), 2.42 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 3.01 (s, 3H), 3.47 (t, $J=6.0$ Hz, 2H), 3.62~3.67 (m, 6H), 3.79 (s, 3H), 4.02 (s, 2H), 4.28~4.32 (m, 2H), 4.40 (s, 2H), 6.85 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.23 (d, $J=8.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 20.7, 29.0, 37.1, 38.4, 55.2, 69.1, 69.1, 69.5, 71.0, 71.0, 72.4, 75.7, 113.6, 129.2, 130.3, 159.0, 208.3; IR (neat) ν : 2937, 2855, 1732, 1711, 1613, 1511, 1352, 1033, 939, 817 cm^{-1} . HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{S}$ 418.1661, found

418.1657.

甲磺酸-2-[2-(6-乙酰氧基-2-羰基己氧基)乙氧基]乙酯(**2m**): 白色固体, m.p. 129~131 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.70~1.74 (m, 2H), 1.84~1.89 (m, 2H), 2.03 (s, 3H), 2.47 (t, $J=6.8$ Hz, 2H), 3.01 (s, 3H), 3.61~3.65 (m, 6H), 4.02 (s, 2H), 4.04 (t, $J=6.0$ Hz, 2H), 4.24~4.28 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 19.8, 20.9, 27.9, 37.1, 38.0, 63.8, 69.1, 69.2, 70.8, 70.9, 75.8, 170.9, 208.0; IR (neat) ν : 2941, 2872, 2361, 1728, 1352, 1246, 1115, 1041, 816 cm^{-1} . HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{S}$ 340.1192, found 340.1186.

甲磺酸-2-[2-(6-甲磺酰氧基-2-羰基己氧基)乙氧基]乙酯(**2n**): 浅黄色油状液体; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.70~1.76 (m, 4H), 2.50 (t, $J=6.8$ Hz, 2H), 3.00 (s, 3H), 3.01 (s, 3H), 3.52~3.56 (m, 6H), 4.05 (s, 2H), 4.23 (t, $J=6.0$ Hz, 2H), 4.29 (t, $J=6.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 19.0, 28.4, 37.2, 37.3, 37.7, 69.6, 69.0, 69.2, 70.9, 70.9, 75.62, 208.0; IR (neat) ν : 2941, 2872, 1728, 1715, 1348, 1172, 976, 935 cm^{-1} . HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{S}_2$ 376.0862, found 376.0858.

甲磺酸-2-[2-(3,3-二甲基-2-羰基丁氧基)乙氧基]乙酯(**2o**): 黄色油状液体; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.13 (s, 9H), 3.01 (s, 3H), 3.49~3.56 (m, 6H), 4.29 (s, 2H), 4.32 (t, $J=6.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 25.3, 37.2, 42.7, 68.7, 68.7, 70.2, 70.3, 71.7, 211.9; IR (neat) ν : 2962, 2933, 2357, 1715, 1348, 1172, 1053, 976 cm^{-1} . HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{S}$ 282.1137, found 282.1131.

甲磺酸-2-[2-(2-环己基-2-羰基乙氧基)乙氧基]乙酯(**2p**): 白色固体, m.p. 133~134 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.22~1.36 (m, 6H), 1.65~1.73 (m, 2H), 1.82~1.89 (m, 2H), 2.39~2.44 (m, 1H), 3.01 (s, 3H), 3.47~3.56 (m, 6H), 4.10 (s, 2H), 4.28 (t, $J=6.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 25.4, 25.9, 28.7, 37.2, 46.8, 68.9, 69.0, 70.7, 70.7, 74.3, 210.5; IR (neat) ν : 2940, 2880, 1713, 1697, 1350, 1171, 1059, 942, 809 cm^{-1} . HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{S}$ 308.1294, found 308.1288.

甲磺酸-4-[2-羰基-2-*p*-甲基苯基乙氧基]丁酯(**2q**): 黄色固体, m.p. 119~122 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.76~1.87 (m, 2H), 1.88~1.93 (m, 2H), 2.41 (s, 3H), 3.01 (s, 3H), 3.61 (t, $J=6.0$ Hz, 2H), 4.30 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 4.73 (s, 2H), 7.26 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J=8.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 21.7, 25.5, 26.0, 37.2, 70.0, 70.7, 73.5, 127.8, 129.4, 132.2, 144.5, 195.9; IR (neat) ν : 2937, 2868, 1691, 1605, 1176, 976, 931, 808

cm^{-1} . HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}$ 300.1031, found 300.1024.

甲磺酸-5-(2-羰基-2-*p*-甲基苯基乙氧基)戊酯(**2r**): 浅黄色固体, m.p. 135~136 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.42~1.49 (m, 2H), 1.59~1.66 (m, 2H), 1.68~1.75 (m, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.99 (s, 3H), 3.57 (t, $J=6.0$ Hz, 2H), 4.22 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 4.70 (s, 2H), 7.25 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.82 (d, $J=8.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 21.7, 22.1, 29.0, 29.7, 37.3, 69.9, 71.3, 73.7, 128.0, 129.3, 132.4, 144.4, 196.1; IR (neat) ν : 3011, 2882, 1697, 1601, 1348, 1169, 1044 cm^{-1} . HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{S}$ 314.1188, found 314.1182.

References

- [1] (a) Yang, W.-B.; Wang, T.; Yu, Y.; Shi, S.; Zhang, T.; Hashmi, A. S. K. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 1523.
(b) Rudolph, M.; Hashmi, A. S. K. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 2448.
(c) Hashmi, A. S. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 5232.
- [2] (a) Ji, K.-G.; Zhao, Y.-L.; Zhang, L.-M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 6508.
(b) Ye, L.-W.; He, W.-M.; Zhang, L.-M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 3236.
(c) Ye, L.-W.; Cui, L.; Zhang, G.-Z.; Zhang, L.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3258.
- [3] (a) Miles, D. H.; Veguillas, M.; Toste, F. D. *Chem. Sci.* **2013**, 4, 3427.
(b) Benitez, D.; Shapiro, N. D.; Tkatchouk, E.; Wang, Y. M.; Goddard, W. A.; Toste, F. D. *Nat. Chem.* **2009**, 1, 482.
- [4] (a) Kramer, S.; Odabachian, Y.; Overgaard, J.; Rottlander, M.; Gagosz, F.; Skrydstrup, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 5090.
(b) Jurberg, I. D.; Odabachian, Y.; Gagosz, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3543.
- [5] Zhang, Y.; Luo, S.; Zhu, C.-J. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32, 2073 (in Chinese).
(张艳, 罗莎, 朱成建, 有机化学, **2012**, 32, 2073.)
- [6] (a) Yeom, H. S.; Lee, Y.; Lee, J. E.; Shin, S. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 4744.
(b) Yeom, H. S.; Lee, J. E.; Shin, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 7040.
- [7] Jadhav, A. M.; Bhunia, S.; Liao, H.-Y.; Liu, R.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1769.
- [8] (a) Henrion, G.; Chavas, T. E.; Le Goff, X.; Gagosz, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 6277.
(b) He, W.-M.; Li, C.-Q.; Zhang, L.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8482.
(c) Wu, W.-D.; Peng, S.; Ouyang, Y.-J.; Qian, P.-C.; He, W.-M.; Xiang, J.-N. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 1367 (in Chinese).
(吴运东, 彭莎, 欧阳跃军, 钱鹏程, 何卫民, 向建南, 化学学报, **2012**, 70, 1367.)
- [9] Li, G.; Huang, X.; Zhang, L.-M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 346.
- [10] Lin, G.-Y.; Li, C. W.; Hung, S.-H.; Liu, R.-S. *Org. Lett.* **2008**, 10, 5059.
- [11] (a) Wang, Y.; Liu, L.; Zhang, L.-M. *Chem. Sci.* **2013**, 4, 739.
(b) Yan, Z.-Y.; Xiao, Y.; Zhang, L.-M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 8624.
(c) He, W.-M.; Xie, L.-Y.; Xu, Y.-Y.; Xiang, J.-N.; Zhang, L.-M.

- Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 3168.
- [12] (a) Davies, H. M. L.; Hansen, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9075.
(b) Davies, H. M. L.; Hansen, T.; Churchill, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3063.
- (c) Díaz-Requejo, M. M.; Belderrain, T. R.; Nicasio, M. C.; Trofimenko, S.; Pérez, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 896
- [13] Lu, B.; Li, C.-Q.; Zhang, L.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14070.

(Cheng, F.)