无溶剂研磨法快速合成 3-芳乙烯基-1,5-二酮类化合物的反应研究

王克虎* 殷雪娇 陶 瑞 黄丹凤 苏瀛鹏
胡雨来* 傅 颖 杜正银 王进贤

(西北师范大学化学化工学院 兰州 730070)

摘要 在无溶剂条件下, α,β -不饱和醛与芳香酮在室温下研磨得到 2,4-共轭二烯酮, 随后, 2,4-共轭二烯酮与过量芳香酮在 NaOH 存在下进一步发生 Michael 加成反应, 快速而高效地合成了 3-芳乙烯基-1,5-二酮类化合物. 该法与传统的溶液法相比具有不使用溶剂和催化剂, 反应条件温和, 反应时间短, 操作简便等优点.

关键词 无溶剂; 研磨; Aldol-Michael 加成; 1,5-二酮

Study on the Grinding-Induced Solvent-Free Preparation of 3-Styryl-1,5-diketones

Wang, Kehu* Yin, Xuejiao Tao, Rui Huang, Danfeng Su, Yingpeng
Hu, Yulai* Fu, Ying Du, Zhengyin Wang, Jinxian*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract A convenient procedure for the synthesis of 3-styryl-1,5-dicarbonyl compounds has been developed under solvent-free grinding conditions. α,β -Unsaturated aldehydes react with aromatic ketones to give the corresponding dienone products, then followed by a Michael addition producing 3-styryl-1,5-dicarbonyl compounds in the presence of NaOH at room temperature. The advantages of this procedure are solvent-free, catalyst-free, mild reaction conditions, simple procedure, and short reaction time.

Keywords solvent-free; grinding; aldol-Michael addition; 1,5-diketones

传统观点认为, 有机化学反应一般需要溶剂的参与, 在溶液中反应物分子能够均匀分散, 平稳地交换能量. 但是大多数有机溶剂具有毒性、挥发性、难回收等缺点. 有机溶剂的大量使用会造成环境污染, 危害人类健康. 各国化学家创造并研究了许多取代传统有机溶剂的绿色化学方法. 如以水为溶剂, 以超临界流体(如 CO_2)为溶剂, 以室温离子液体为溶剂等方法. 而最彻底的方法是完全不使用溶剂, 即无溶剂有机合成. 事实上, 有很多反应可以在无溶剂的条件下进行^[1~3]. 对于某些反应, 无溶剂条件下的反应结果反而优于传统反应的结果^[4,5], 这也就成为后来无溶剂反应研究热潮的一个重要原因. 无溶剂反应不仅具有污染少、成本低的优势, 而且反应时间短, 操作和处理简便, 选择性和反应效率也很高, 主要是因为溶剂分子的介入, 造成了反应

部位的局部浓度过高, 同时又会增强分子间的束缚, 使反应分子有序排列, 从而实现定向反应. 近年来, 无溶剂反应已经引起了化学和化工界的很大关注, 新型的无溶剂合成技术已经广泛应用于化学和医药等领域.

1,5-二酮类化合物是一类重要的有机合成中间体^[6], 以其为底物与其它试剂反应可以合成许多具有生理活性的杂环化合物^[7]和其它多功能性化合物^[8], 被广泛用于药物合成、组合化学等领域. 在一些天然产物全合成研究中, 1,5-二酮结构单元的构筑也是化学家们关注和研究的热点内容^[9,10]. 目前, 已有很多关于 1,5-二酮类化合物的合成方法被报道^[9~18]. 最常见且比较有效的方法是通过烯醇化合物对 α,β -不饱和羰基化合物的 Michael 加成而制得^[11~18], 而 α,β -不饱和羰基化合物的获得则要通过醛酮之间 Aldol 缩合反应实现^[19,20]. 这些方法在操

* E-mail: wangkh@nwnu.edu.cn

Received July 17, 2015; revised October 13, 2015; published online December 10, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21262031).

国家自然科学基金(No. 21262031)资助项目.

作上都比较繁琐,且都需要有机溶剂的参与.因此,寻找一种有效的方法来合成 1,5-二酮类化合物就变得尤为重要.我们实验小组也对无溶剂有机合成做了一定的研究^[21~24],在此我们探索了无溶剂“一锅法”研磨快速合成了 3-芳乙基-1,5-二酮类化合物(Scheme 1).

图式 1 无溶剂研磨法快速合成 3-芳乙基-1,5-二酮类化合物

Scheme 1 A grinding-induced solvent-free preparation of 1,5-diketones via aldol-Michael reaction

1 结果与讨论

1.1 反应条件探索

首先,我们把肉桂醛(**1a**)和苯乙酮(**2a**)混合,然后加入 NaOH 在室温无溶剂条件下进行研磨.实验结果表明, **1a** 和 **2a** 首先发生 Aldol 缩合反应得到 1,5-二苯基-2,4-戊二烯-1-酮(**3a**),然后过量的 **2a** 与 **3a** 又可以发生 Michael 加成反应生成 1,5-二苯基-3-苯乙基-1,5-戊二酮(**4a**).显然,过量的 **2a** 影响着 **3a** 和 **4a** 的产率和比例.所以我们就从反应物的物料比、时间、温度以及碱种类及用量进行了反应条件的优化,希望高产率地分别获得 **3a** 或 **4a**.

我们首先考察了反应的物料比对反应产率的影响.由表 1 中数据可以看出,随着 **2a** 和 NaOH 的物质的量比增大,化合物 **4a** 的产率逐渐升高.当 **1a**、**2a** 和 NaOH 的物质的量比变为 1 : 3 : 3 时,化合物 **4a** 的产率可达到 43%. (表 1, Entries 1~5). 如果减少 **2a** 的量则有利于中间产物 **3a** 的生成.

反应时间对 **3a** 和 **4a** 的产率也有很大的影响.由表 1 中数据可以看出,当等物质的量的 **1a**, **2a** 和 NaOH 在室温下研磨 5 min 时, **3a** 的产率最高(表 1, Entry 6). **4a** 生成的最佳反应时间需要在 **2a** 过量的条件下反应 15 min,才能尽可能地生成 **4a**,获得最佳的产率(67%,表 1, Entry 19). 如果延长反应时间,对 **3a** 和 **4a** 的生成都不利.

碱的种类也对产率有一定的影响.由表 1 中数据可

以看出,强碱如 NaOH, KOH 和 NaOCH₃ 都有利于 **3a** 和 **4a** 的生成(表 1, Entries 6, 8, 10, 19), 但 NaOH 是最优的碱(表 1, Entries 6, 19).

最后,我们对反应温度也进行了优化.发现升温 and 降温都不利于 **3a** 和 **4a** 的生成(表 1, Entries 6, 13, 14, 27).

溶剂的使用与否对反应实验结果有较大的影响.当 **1a**、**2a** 和 NaOH 在乙醇中反应时,反应速率很慢,延长反应时间或升高反应温度对反应速率没有明显改善(表 1, Entry 28).

我们最终确定生成 **3a** 的最佳反应条件为: 无溶剂,研磨时间为 5 min, NaOH 作为碱, **1a**、**2a** 和 NaOH 的物质的量比为 1 : 1 : 1; 生成 **4a** 的最佳反应条件为: 无溶剂,研磨时间为 15 min, NaOH 作为碱, **1a**、**2a** 和 NaOH 的物质的量比为 1 : 3 : 3.

在最佳反应条件下,我们对各种芳基甲基酮和 α,β -不饱和醛进行了底物拓展,以探讨该方法对底物的适用性.

1.2 反应底物拓展

在上述生成 **3a** 的最佳反应条件下,我们探讨了不同芳基甲基酮和 α,β -不饱和醛的反应.实验结果表明,芳基甲基酮和 α,β -不饱和醛反应均可高产率地得到 1,4,5-三取代-2,4-戊二烯-1-酮类化合物(表 2). 由表 2 我们可以看出,不同结构芳基甲基酮反应活性不一样.缺电子芳基甲基酮反应活性明显高于富电子芳基甲基酮(表 2, Entries 2~5). 苯环上取代基的位置也会影响芳基甲基酮的反应活性,邻位取代的芳基甲基酮反应活性高于对位取代的芳基甲基酮(表 2, Entries 2~4). 杂环酮也可以与 α,β -不饱和醛发生反应生成相应的产物(表 2, Entries 6~8). 除此之外,我们发现 α -取代的 α,β -不饱和醛也能够与苯乙酮反应生成相应的产物,并取得了较高产率(表 2, Entries 11~13).

完成上述研究后,我们在相应的最佳反应条件下,通过 Aldol-Michael 反应用各种 α,β -不饱和醛和甲基酮“一锅法”合成了一系列 3-芳乙基-1,5-戊二酮类化合物 **4**(表 3). 实验结果表明,在最佳的反应条件下,含不同取代基的 α,β -不饱和醛都能够与芳基甲基酮反应.芳基甲基酮芳环上取代基的电子效应对反应产率有较大影响.缺电子芳基甲基酮反应活性相对较高(表 3, Entries 2~7). 杂环酮也可以反应生成相应的目标产物,但反应产率较肉桂醛低(表 3, Entries 1, 5~7). α -取代的 α,β -不饱和醛也能够与芳基甲基酮以中等以上的产率得到相应的目标产物.

1.3 反应机理探讨

在上述研究基础之上,我们对此反应提出了可能的

表 1 反应条件的优化^a

Table 1 Optimization of reaction conditions

Entry	Molar ratio of 1a : 2a : base	Base	Time/min	Yield ^b /%	
				3a	4a
1	2 : 1 : 1	NaOH	10	53	5
2	1 : 1 : 1	NaOH	10	67	4
3	1 : 1.5 : 1.5	NaOH	10	52	11
4	1 : 2 : 2	NaOH	10	17	39
5	1 : 3 : 3	NaOH	10	7	43
6	1 : 1 : 1	NaOH	5	74	Trace
7	1 : 1 : 1	NaOH	7	71	Trace
8	1 : 1 : 1	KOH	5	68	Trace
9	1 : 1 : 1	K ₂ CO ₃	5	0	0
10	1 : 1 : 1	NaOCH ₃	5	57	Trace
11	1 : 1 : 1	NEt ₃	5	0	0
12	1 : 1 : 1	LiOH	5	0	0
13 ^c	1 : 1 : 1	NaOH	5	42	Trace
14 ^d	1 : 1 : 1	NaOH	5	38	9
15	1 : 2 : 2	NaOH	5	45	22
16	1 : 2.5 : 2.5	NaOH	5	40	26
17	1 : 3 : 3	NaOH	5	25	39
18	1 : 3 : 3	NaOH	10	10	45
19	1 : 3 : 3	NaOH	15	Trace	67
20	1 : 3 : 3	NaOH	20	Trace	50
21	1 : 3 : 3	KOH	15	Trace	40
22	1 : 3 : 3	NaOCH ₃	15	27	29
23	1 : 3 : 3	LiOH	15	0	0
24	1 : 3 : 3	K ₂ CO ₃	15	0	0
25	1 : 3 : 3	NEt ₃	15	0	0
26	1 : 3 : 3	DBU	15	Trace	62
27 ^d	1 : 3 : 3	NaOH	15	Trace	51
28 ^e	1 : 3 : 3	NaOH	60	Trace	Trace

^a 反应条件: 肉桂醛 **1a** (1 mmol), 苯乙酮 **2a** 和碱在空气中室温下研磨, TLC 检测反应; ^b 分离产率; ^c 0 °C; ^d 40 °C; ^e 溶剂为乙醇(5 mL).

反应机理(Scheme 2). 首先在碱的存在下, 烯醇中间体 **A** 和 α,β -不饱和醛发生 Aldol 反应生成化合物 **3**. 接着化

合物 **3** 作为一个 Michael 受体与烯醇中间体 **A** 发生 Michael 加成反应得到化合物 **4**.

图式 2 可能的反应机理

Scheme 2 Proposed mechanism

表2 不同的醛和酮无溶剂研磨法快速合成 **3**^a

Table 2 A grinding-induced solvent-free preparation of **3** via different aldehydes and ketones

Entry	R ¹	R ²	R ³	3	Time/min	Yield ^b /%
1	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	3a	5	74
2	C ₆ H ₅	H	2-ClC ₆ H ₄	3b	4	86
3	C ₆ H ₅	H	3-BrC ₆ H ₄	3c	5	82
4	C ₆ H ₅	H	4-BrC ₆ H ₄	3d	6	76
5	C ₆ H ₅	H	4-CH ₃ C ₆ H ₄	3e	4	70
6	C ₆ H ₅	H	2-(5-CH ₃ C ₄ H ₂ O)	3f	5	73
7	C ₆ H ₅	H	3-C ₅ H ₄ N	3g	6	70
8	C ₆ H ₅	H	3-[2,5-(CH ₃) ₂ C ₄ HS]	3h	7	76
9	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅	3i	4	88
10	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	4-CH ₃ C ₆ H ₄	3j	6	84
11	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	3k	6	83
12	C ₆ H ₅	Br	C ₆ H ₅	3l	4	79
13	2-C ₄ H ₃ O	CH ₃	C ₆ H ₅	3m	5	84

^a 反应条件: α,β -不饱和醛 **1** (1 mmol)、酮 **2** (1 mmol)、氢氧化钠 (1 mmol) 在空气中无溶剂研磨。^b 分离产率。

表3 不同的醛和酮无溶剂研磨法快速合成 **4**^a

Table 3 A grinding-induced solvent-free preparation of **4** via different aldehydes and ketones

Entry	R ¹	R ²	R ³	4	Time/min	Yield ^b /%	4 : 3 ^c
1	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	4a	15	67	92 : 8
2	C ₆ H ₅	H	3-BrC ₆ H ₄	4b	15	71	94 : 6
3	C ₆ H ₅	H	2-ClC ₆ H ₄	4c	15	75	72 : 28
4	C ₆ H ₅	H	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4d	15	56	87 : 13
5	C ₆ H ₅	H	3-C ₅ H ₄ N	4e	17	50	60 : 40
6	C ₆ H ₅	H	2-(5-CH ₃ C ₄ H ₂ O)	4f	16	54	60 : 40
7	C ₆ H ₅	H	3-[2,5-(CH ₃) ₂ C ₄ HS]	4g	16	46	58 : 42
8	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅	4h	16	62	96 : 4
9	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	3-BrC ₆ H ₄	4i	15	54	95 : 5
10	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	3-C ₅ H ₄ N	4j	17	51	92 : 8
11	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4k	18	57	92 : 8
12	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	4l	15	66	72 : 28
13	C ₆ H ₅	CH ₃	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4m	16	51	86 : 14
14	C ₆ H ₅	CH ₃	2-ClC ₆ H ₄	4n	15	77	87 : 13
15	2-C ₄ H ₃ O	CH ₃	C ₆ H ₅	4o	16	63	81 : 19

^a 反应条件: α,β -不饱和醛 **1** (1 mmol)、酮 **2** (3 mmol)、氢氧化钠(3 mmol) 在空气中无溶剂研磨. ^b 分离产率. ^c 根据粗 ¹H NMR 计算.

原子和能量的高效利用,符合绿色化学的理念.

2 结论

我们以 α,β -不饱和醛和芳香酮为原料, 在室温无溶剂的条件下, 通过“一锅法”串联反应温和、高效、简便地合成了 3-芳乙烯基-1,5-戊二酮类化合物, 并获得了中等以上的产率. 该方法操作简单, 更重要的是对环境友好. 不使用有机溶剂和金属催化剂, 同时又可以达到

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

红外光谱仪为 Alpha Centauri FI-IR 型仪器, 固体采用 KBr 压片法, 液体采用液膜法; 核磁共振谱用

BRUKER PT jxf790425AM 400MHz 型核磁共振仪测定, 以氘代氯仿作为溶剂, TMS 为内标; 高分辨质谱用 Bruker APEX II 傅里叶变换离子回旋共振质谱仪测定, ESI 源; 熔点测定用显微熔点测定仪测定, 温度计未校正. 实验中所用各种取代 α,β -不饱和醛、芳香酮、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、碳酸钾、甲醇钠、三乙胺、石油醚、乙酸乙酯、乙醇、硅胶(200~300 目)、无水硫酸镁均为国产分析纯级试剂.

3.2 化合物 3a~3m 和 4a~4o 的合成

30 mL 梨形瓶中加入 α,β -不饱和醛、芳香甲基酮及 NaOH, 用玻璃棒充分地研磨, TLC 检测反应完全后, 加入蒸馏水(10 mL)和乙酸乙酯(10 mL)溶解稀释. 分出有机相, 水相用乙酸乙酯(10 mL $\times$ 3)萃取, 合并有机相, 用无水硫酸镁干燥, 蒸去溶剂后, 剩余物用乙酸乙酯和石油醚进行柱层析, 分离得纯品 **3a~3m** 和 **4a~4o**.

(2*E*,4*E*)-1,5-二苯基-2,4-戊二烯-1-酮(**3a**)^[25]: 黄色固体, 产率 74%. m.p. 102~103 °C (文献值^[25] 102~103 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.02~7.96 (m, 2H), 7.66~7.54 (m, 2H), 7.55~7.46 (m, 4H), 7.42~7.30 (m, 3H), 7.10 (d, J =15.2 Hz, 1H), 7.06~7.01 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 190.4, 144.8, 141.8, 138.2, 136.1, 132.6, 129.2, 128.8, 128.5, 128.3, 127.3, 126.9, 125.4; IR (KBr) ν : 3063, 3023, 1654, 1583, 1445, 1352, 1285, 1246, 998.

(2*E*,4*E*)-5-苯基-1-(2-氯苯基)-2,4-戊二烯-1-酮(**3b**): 淡黄色固体, 产率 86%. m.p. 66~67 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.51~7.29 (m, 9H), 7.22 (dd, J =15.5, 9.7 Hz, 1H), 6.96 (q, J =15.6 Hz, 2H), 6.66 (d, J =15.2 Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 193.8, 146.3, 142.4, 139.2, 135.9, 131.2, 130.2, 129.6, 129.4, 129.2, 128.8, 127.3, 126.7, 126.6; IR (KBr) ν : 3068, 3031, 2921, 1649, 1614, 1579, 1432, 1351, 1286, 998; HRMS calcd for C₁₇H₁₄ClO [M+H]⁺ 269.0728, found 269.0722.

(2*E*,4*E*)-5-苯基-1-(3-溴苯基)-2,4-戊二烯-1-酮(**3c**): 淡黄色固体, 产率 82%. m.p. 85~87 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.10 (s, 1H), 7.88 (d, J =8.0 Hz, 1H), 7.68 (d, J =8.0 Hz, 1H), 7.63~7.59 (m, 1H), 7.50 (d, J =7.2 Hz, 2H), 7.38~7.33 (m, 4H), 7.07~6.97 (m, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 188.8, 145.6, 142.6, 140.0, 135.9, 135.4, 131.4, 130.1, 129.4, 128.8, 127.3, 126.8, 126.7, 124.7, 122.9; IR (KBr) ν : 3063, 3031, 1662, 1582, 1433, 1353, 1304, 1235, 996; HRMS calcd for C₁₇H₁₄BrO [M+H]⁺ 313.0223, found 313.0215.

(2*E*,4*E*)-5-苯基-1-(4-溴苯基)-2,4-戊二烯-1-酮(**3d**)^[26]: 淡黄色固体, 产率 76%. m.p. 150~151 °C (文献

值^[26] 145~146 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.84 (d, J =8.4 Hz, 2H), 7.71~7.57 (m, 3H), 7.50 (d, J =7.2 Hz, 2H), 7.40~7.33 (m, 3H), 7.08~6.98 (m, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 189.2, 145.3, 142.4, 137.0, 136.0, 131.8, 129.9, 129.3, 128.9, 127.7, 127.3, 126.8, 124.8; IR (KBr) ν : 3026, 1649, 1586, 1448, 1396, 1351, 1288, 1252, 991.

(2*E*,4*E*)-5-苯基-1-(4-甲基苯基)-2,4-戊二烯-1-酮(**3e**)^[25]: 淡黄色固体, 产率 70%. m.p. 93~94 °C (文献值^[25] 91~92 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.90 (d, J =7.6 Hz, 2H), 7.60 (dd, J =16.0, 8.0 Hz, 1H), 7.50 (d, J =8.0 Hz, 2H), 7.42~7.22 (m, 5H), 7.10 (d, J =16.0 Hz, 1H), 7.02~7.01 (m, 2H), 2.42 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 189.9, 144.3, 143.4, 141.5, 136.2, 135.7, 129.2, 129.1, 128.8, 128.5, 127.2, 127.0, 125.5, 21.6; IR (KBr) ν : 3028, 2918, 1659, 1607, 1580, 1349, 1284, 1252, 1182, 998.

(2*E*,4*E*)-5-苯基-1-[2-(5-甲基咪唑基)]-2,4-戊二烯-1-酮(**3f**)^[27]: 黄色固体, 产率 73%. m.p. 108~109 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.69~7.57 (m, 1H), 7.49 (d, J =8.0 Hz, 2H), 7.41~7.22 (m, 3H), 7.19 (s, 1H), 7.00~6.93 (m, 3H), 6.19 (s, 1H), 2.43 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 177.3, 157.9, 152.5, 143.1, 141.5, 136.1, 129.1, 128.8, 127.2, 126.8, 124.9, 119.2, 109.2, 14.1; IR (KBr) ν : 3033, 2921, 1651, 1578, 1512, 1282, 1208, 1059, 996.

(2*E*,4*E*)-5-苯基-1-(3-吡啶基)-2,4-戊二烯-1-酮(**3g**)^[28]: 黄色固体, 产率 70%. m.p. 97~98 °C (文献值^[28] 104~105 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 9.19 (s, 1H), 8.79 (d, J =4.0 Hz, 1H), 8.26 (d, J =8.0 Hz, 1H), 7.69~7.60 (m, 1H), 7.52 (d, J =4.0 Hz, 2H), 7.44 (d, J =4.0 Hz, 1H), 7.42~7.31 (m, 3H), 7.06 (t, J =8.0 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 188.9, 152.9, 149.6, 145.9, 143.0, 135.8, 135.7, 133.5, 129.4, 128.8, 127.4, 126.6, 124.6, 123.6; IR (KBr) ν : 3026, 1653, 1583, 1448, 1415, 1356, 1286, 1258, 1005.

(2*E*,4*E*)-5-苯基-1-[3-(2,5-二甲基噻吩基)]-2,4-戊二烯-1-酮(**3h**): 淡黄色固体, 产率 76%. m.p. 84~85 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.55~7.41 (m, 3H), 7.38~7.29 (m, 3H), 7.04~6.92 (m, 3H), 6.83 (d, J =16.0 Hz, 1H), 2.69 (s, 3H), 2.43 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 186.4, 146.9, 143.4, 141.1, 136.7, 136.2, 135.1, 129.0, 128.8, 128.5, 127.1, 126.9, 125.9, 15.8, 14.9; IR (KBr) ν : 3025, 2918, 1648, 1584, 1479, 1364, 1240, 1125, 997, HRMS calcd for C₁₇H₁₇OS [M+H]⁺ 269.0995,

found 269.0988.

(2*E*,4*E*)-1-苯基-5-(4-甲氧基苯基)-2,4-戊二烯-1-酮(**3i**)^[29]: 黄色固体, 产率 88%. m.p. 116~118 °C(文献值^[29] 113~115 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.97 (d, *J*=7.9 Hz, 2H), 7.65~7.52 (m, 2H), 7.47 (dd, *J*=16.6, 8.0 Hz, 4H), 7.08~6.98 (m, 1H), 6.98~6.84 (m, 4H), 3.83 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 190.5, 160.1, 145.3, 141.7, 138.4, 132.4, 128.9, 128.8, 128.5, 128.3, 124.8, 124.3, 114.3, 55.3; IR (KBr) ν: 3011, 2925, 1653, 1587, 1508, 1351, 1299, 1259, 998, 815, 688.

(2*E*,4*E*)-1-(4-甲基苯基)-5-(4-甲氧基苯基)-2,4-戊二烯-1-酮(**3j**)^[30]: 淡黄色固体, 产率 84%. m.p. 103~105 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.89 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.59 (dd, *J*=16.0, 4.0 Hz, 1H), 7.44 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.28 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.05 (d, *J*=16.0 Hz, 1H), 6.97~6.83 (m, 4H), 3.83 (s, 3H), 2.42 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 189.9, 160.5, 144.9, 143.2, 141.4, 135.8, 129.2, 129.0, 128.7, 128.4, 124.9, 124.3, 114.3, 55.3, 21.6; IR (KBr) ν: 2998, 2920, 2843, 1651, 1581, 1509, 1356, 1262, 1181, 1006, 824.

(2*E*,4*E*)-4-甲基-1,5-二苯基-2,4-戊二烯-1-酮(**3k**)^[25]: 淡黄色固体, 产率 83%. m.p. 72~73 °C(文献值^[25] 70~71 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.99 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.70~7.54 (m, 2H), 7.50 (t, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.44~7.23 (m, 5H), 7.06 (d, *J*=16.0 Hz, 1H), 6.97 (s, 1H), 2.17 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 190.8, 150.2, 140.5, 138.5, 136.7, 134.6, 132.5, 129.5, 128.5, 128.4, 128.3, 127.8, 121.5, 13.9; IR (KBr) ν: 3053, 2920, 1656, 1579, 1445, 1352, 1285, 1246, 998, 693.

(2*E*,4*Z*)-1,5-二苯基-4-溴-2,4-戊二烯-1-酮(**3l**): 淡黄色固体, 产率 79%. m.p. 102~103 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.04 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.81 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.64~7.58 (m, 2H), 7.51~7.46 (m, 3H), 7.46~7.39 (m, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 189.6, 144.7, 140.1, 137.9, 134.8, 133.0, 130.1, 129.5, 128.7, 128.5, 128.4, 126.4, 121.2; IR (KBr) ν: 3059, 2925, 1654, 1567, 1446, 1301, 1269, 1213, 1014, 968, 687; HRMS calcd for C₁₇H₁₄BrO [M+H]⁺ 313.0223, found 313.0215.

(2*E*,4*E*)-4-甲基-1-苯基-5-(2-呋喃基)-2,4-戊二烯-1-酮(**3m**): 黄色固体, 产率 84%. m.p. 112~114 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.98 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.57 (dd, *J*=16.0, 8.0 Hz, 2H), 7.50~7.49 (m, 3H), 7.06 (d, *J*=16.0 Hz, 1H), 6.68 (s, 1H), 6.56 (s, 1H), 6.45 (s, 1H), 2.27 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 190.5, 152.8, 149.5, 143.5, 138.5, 132.4, 132.1, 128.5, 128.3, 126.9,

121.1, 113.6, 112.0, 13.9; IR (KBr) ν: 3117, 1648, 1559, 1469, 1306, 1213, 1019, 979; HRMS calcd for C₁₆H₁₅O₂ [M+H]⁺ 239.1067, found 239.1060.

(*E*)-3-苯乙烯基-1,5-二苯基-1,5-戊二酮(**4a**)^[31]: 白色固体, 产率 67%. m.p. 84~85 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.98 (d, *J*=8.0 Hz, 4H), 7.59~7.51 (m, 2H), 7.45 (dd, *J*=12.0, 4.0 Hz, 4H), 7.31~7.21 (m, 4H), 7.20~7.14 (m, 1H), 6.42 (d, *J*=16.0 Hz, 1H), 6.29 (dd, *J*=16.0, 8.0 Hz, 1H), 3.67~3.57 (m, 1H), 3.35 (dd, *J*=16.0, 8.0 Hz, 2H), 3.19 (dd, *J*=16.0, 8.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 198.8, 137.0, 137.1, 133.1, 131.9, 130.5, 128.6, 128.4, 128.1, 127.2, 126.2, 43.4, 35.0; IR (KBr) ν: 3029, 2893, 1682, 1597, 1597, 1447, 1202, 964.

(*E*)-3-苯乙烯基-1,5-二(3-溴苯基)-1,5-戊二酮(**4b**): 黄色油状物, 产率 71%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.11 (s, 2H), 7.92 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.69 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.39~7.23 (m, 6H), 7.21~7.18 (m, 1H), 6.44 (d, *J*=16.0 Hz, 1H), 6.26 (dd, *J*=16.0, 8.0 Hz, 1H), 3.64~3.53 (m, 1H), 3.32 (dd, *J*=16.0, 8.0 Hz, 2H), 3.17 (dd, *J*=16.0, 8.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 197.2, 138.6, 136.8, 136.0, 131.2, 130.9, 130.2, 128.4, 127.4, 126.6, 126.2, 123.0, 43.3, 34.7; IR (KBr) ν: 3024, 2897, 1688, 1566, 1492, 1469; HRMS calcd for C₂₅H₂₁Br₂O₂ [M+H]⁺ 534.9702, found 534.9700.

(*E*)-3-苯乙烯基-1,5-二(2-氯苯基)-1,5-戊二酮(**4c**): 黄色油状物, 产率 75%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.44~7.09 (m, 13H), 6.39 (d, *J*=16.0 Hz, 1H), 6.16 (dd, *J*=16.0, 8.0 Hz, 1H), 3.58~3.47 (m, 1H), 3.30 (dd, *J*=16.0, 8.0 Hz, 2H), 3.19 (dd, *J*=16.0, 8.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 201.7, 139.4, 137.0, 131.7, 131.1, 130.9, 130.8, 130.5, 129.0, 128.4, 127.3, 126.9, 126.2, 47.4, 34.1; IR (KBr) ν: 3026, 2922, 1697, 1589, 1533, 1493, 1468, 1433; HRMS calcd for C₂₅H₂₁Cl₂O₂ [M+H]⁺ 445.0733, found 445.0731.

(*E*)-3-苯乙烯基-1,5-二(4-甲基苯基)-1,5-戊二酮(**4d**): 黄色油状物, 产率 56%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.90~7.79 (m, 4H), 7.36~7.16 (m, 9H), 6.41 (d, *J*=16.0 Hz, 1H), 6.29 (dd, *J*=16.0, 8.0 Hz, 1H), 3.66~3.55 (m, 1H), 3.32 (dd, *J*=16.0, 8.0 Hz, 2H), 3.15 (dd, *J*=16.0, 8.0 Hz, 2H), 2.41 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 198.5, 143.8, 137.2, 134.6, 132.1, 130.3, 129.3, 128.4, 128.3, 127.2, 126.2, 43.3, 35.2, 21.6; IR (KBr) ν: 3026, 2949, 1678, 1607, 1552, 1490, 1445, 1352, 980, 808; HRMS calcd for C₂₇H₂₇O₂ [M+H]⁺ 405.1825, found

405.1822.

(*E*)-3-苯乙炔基-1,5-二(3-吡啶基)-1,5-戊二酮(**4e**): 黄色油状物, 产率 50%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.21 (s, 2H), 8.79 (s, 2H), 8.26 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.43 (dd, $J=8.0, 4.0$ Hz, 2H), 7.35~7.20 (m, 5H), 6.47 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 6.27 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 1H), 3.70~3.59 (m, 1H), 3.38 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 2H), 3.26 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.4, 153.6, 149.7, 136.7, 135.4, 132.1, 131.2, 130.9, 128.5, 127.5, 126.2, 123.6, 43.5, 34.5; IR (KBr) ν : 3030, 2955, 1688, 1647, 1585, 1533, 1493, 1472, 968; HRMS calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 379.1417, found 379.1414.

(*E*)-3-苯乙炔基-1,5-二[2-(5-甲咪唑基)]-1,5-戊二酮(**4f**): 黄色油状物, 产率 54%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.31~7.22 (m, 4H), 7.19~7.18 (m, 3H), 6.44 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 6.24 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 1H), 6.14 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 3.59~3.47 (m, 1H), 3.08 (dd, $J=15.6, 6.4$ Hz, 2H), 2.97 (dd, $J=15.6, 7.2$ Hz, 2H), 2.38 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 186.9, 157.9, 151.5, 137.1, 131.6, 130.5, 128.3, 127.2, 126.2, 119.6, 108.9, 42.8, 35.7, 14.0; IR (KBr) ν : 3028, 2955, 1738, 1664, 1589, 1408, 1373, 1269, 1209, 1074, 1028, 966; HRMS calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{NaO}_4$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 385.1410, found 385.1409.

(*E*)-3-苯乙炔基-1,5-二[3-(2,5-二甲基噻吩)]-1,5-戊二酮(**4g**): 黄色油状物, 产率 46%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.31~7.24 (m, 4H), 7.20~7.16 (m, 1H), 7.04 (s, 2H), 6.40 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 6.25 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 1H), 3.54~3.44 (m, 1H), 3.08 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 2H), 2.97 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 2H), 2.63 (s, 6H), 2.40 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 194.9, 147.4, 137.3, 135.7, 135.1, 132.4, 130.0, 128.4, 127.1, 126.2, 126.1, 46.4, 34.9, 16.0, 15.0; IR (KBr) ν : 3026, 2955, 1668, 1598, 1566, 1366, 1246, 1225, 1126, 1084, 966; HRMS calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{NaO}_2\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 445.1266, found 445.1265.

(*E*)-3-(4-甲氧基苯乙炔基)-1,5-二苯基-1,5-戊二酮(**4h**): 淡黄色固体, 产率 62%. m.p. 90~92 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.99 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.58~7.54 (m, 2H), 7.46 (t, $J=7.6$ Hz, 4H), 7.22 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.80 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.36 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 6.14 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.65~3.54 (m, 1H), 3.35 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 2H), 3.18 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 198.9, 159.0, 137.1, 133.0, 129.9, 129.8, 129.7, 128.6, 128.2, 127.3, 113.9, 55.3, 43.6, 35.1; IR (KBr) ν : 3034, 2953, 1736, 1678, 1578, 1543, 1448, 1379, 1248, 1030, 974, 819, 756;

HRMS calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{NaO}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 407.1618, found 407.1613.

(*E*)-3-(4-甲氧基苯乙炔基)-1,5-二(3-溴苯基)-1,5-戊二酮(**4i**): 黄色油状物, 产率 54%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.11 (s, 2H), 7.92 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.69 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.35 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.23 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.81 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.38 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 6.10 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.62~3.50 (m, 1H), 3.31 (dd, $J=16.4, 6.4$ Hz, 2H), 3.16 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.4, 159.1, 138.7, 136.0, 131.2, 130.3, 130.2, 129.6, 129.0, 127.4, 126.7, 123.0, 113.9, 55.3, 43.5, 34.8; IR (KBr) ν : 3032, 2955, 1688, 1645, 1566, 1510, 1250, 1034, 966; HRMS calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{NaO}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 564.9807, found 564.9799.

(*E*)-3-(4-甲氧基苯乙炔基)-1,5-二(3-吡啶基)-1,5-戊二酮(**4j**): 黄色油状物, 产率 51%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.21 (s, 2H), 8.78 (s, 2H), 8.26 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.44~7.41 (m, 2H), 7.23 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.81 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.40 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 6.11 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.66~3.56 (m, 1H), 3.36 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 2H), 3.24 (dd, $J=16.8, 8.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.6, 159.2, 153.6, 149.7, 135.4, 132.2, 130.5, 129.5, 128.7, 127.4, 123.6, 113.9, 55.3, 43.6, 34.6; IR (KBr) ν : 3034, 2955, 1689, 1607, 1585, 1531, 1527, 1512; 1418, 1366, 1248, 1028, 968; HRMS calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 387.1703, found 387.1703.

(*E*)-3-(4-甲氧基苯乙炔基)-1,5-二(4-甲基苯基)-1,5-戊二酮(**4k**): 黄色油状物, 产率 57%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.89 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.26~7.21 (m, 6H), 6.79 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.35 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 6.13 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.61~3.53 (m, 1H), 3.31 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 2H), 3.14 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 2H), 2.40 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 198.6, 158.9, 143.8, 134.7, 130.0, 129.9, 129.7, 129.2, 128.3, 127.3, 113.8, 55.2, 43.5, 35.3, 21.6; IR (KBr) ν : 3032, 2955, 1680, 1607, 1574, 1408, 1362, 1290, 1248, 1034, 970; HRMS calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{NaO}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 435.1931, found 435.1924.

(*E*)-3-(1-苯基-2-丙烯基)-1,5-二苯基-1,5-戊二酮(**4l**): 黄色油状物, 产率 66%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.02 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.57 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.47 (t, $J=7.6$ Hz, 4H), 7.25 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.15 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.10 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.22 (s, 1H), 3.62~3.53

(m, 1H), 3.34 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 2H), 3.15 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 2H), 1.90 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 199.0, 138.9, 137.7, 137.0, 133.0, 128.8, 128.6, 128.2, 127.9, 126.8, 126.1, 42.7, 41.6, 15.2; IR (KBr) ν : 3032, 2955, 1682, 1597, 1580, 1493, 1448, 1354, 984; HRMS calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{NaO}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 391.1669, found 391.1667.

(*E*)-3-(1-苯基-2-丙烯基)-1,5-二(4-甲基)-1,5-戊二酮(**4m**): 无色油状物, 产率 51%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.92 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.26 (d, $J=8.0$ Hz, 6H), 7.15 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.10 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.21 (s, 1H), 3.60~3.52 (m, 1H), 3.30 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 2H), 3.11 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 2H), 2.41 (s, 6H), 1.89 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 198.7, 143.7, 139.0, 137.8, 134.6, 129.3, 128.9, 128.3, 127.9, 126.7, 126.1, 42.7, 41.8, 21.6, 15.2; IR (KBr) ν : 3026, 2953, 1678, 1607, 1572, 1533, 1491, 1352, 980; HRMS calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{NaO}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 419.1982, found 419.1977.

(*E*)-3-(1-苯基-2-丙烯基)-1,5-二(4-氯苯基)-1,5-戊二酮(**4n**): 无色油状物, 产率 77%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.45 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.38 (q, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.29 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 4H), 7.18 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.11 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.24 (s, 1H), 3.50~3.41 (m, 1H), 3.28 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 2H), 3.19 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 2H), 1.78 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 201.7, 139.3, 138.1, 137.6, 131.7, 130.8, 130.5, 129.1, 128.8, 127.9, 127.4, 126.9, 126.2, 46.5, 41.3, 15.2; IR (KBr) ν : 3022, 2953, 1695, 1589, 1491, 1433, 1352, 986; HRMS calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{NaO}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 459.0889, found 459.0887.

(*E*)-1,5-二苯基-3-(1-呋喃-2-丙烯基)-1,5-戊二酮(**4o**): 黄色油状物, 产率 63%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.99 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.57 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.47 (t, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.31 (s, 1H), 6.35 (s, 1H), 6.17 (s, 1H), 6.09 (s, 1H), 3.62~3.52 (m, 1H), 3.31 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 2H), 3.15 (dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, 2H), 2.05 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 198.8, 152.9, 140.9, 138.1, 136.9, 133.1, 128.6, 128.2, 115.5, 111.0, 108.6, 42.6, 41.4, 16.3; IR (KBr) ν : 3028, 2916, 1682, 1597, 1533, 1448, 1406, 1350, 1211, 984; HRMS calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{NaO}_3$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 381.1461, found 381.1458.

辅助材料(Supporting Information) 合成化合物的 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] Tigineh, G. T.; Wen, Y.-S.; Liu, L.-K. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 170.
- [2] Ma, X.; Fan, W.-Z.; Li, X.-M.; Yao, Y.; Zhang, Z.-G. *Prog. Chem.* **2010**, *22*, 1310 (in Chinese).
(马欣, 范为正, 李晓明, 姚莹, 张兆国, 化学进展, **2010**, *22*, 1310.)
- [3] Abedini-Torghabeh, J.; Eshghi, H.; Bakavoli, M.; Rahimizadeh, M. *Res. Chem. Intermed.* **2015**, *41*, 3649.
- [4] Tanaka, K.; Toda, F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1025.
- [5] Yu, F.-C.; Yan, S.-J.; Lin, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, *10*, 1421 (in Chinese).
(余富朝, 严胜骄, 林军, 有机化学, **2010**, *10*, 1421.)
- [6] Potts, K. T.; Cipullo, M. J.; Ralli, P.; Theodoridis, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3585.
- [7] Yehia, N. A. M.; Polborn, K.; Müller, T. J. J. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6907.
- [8] Thalji, R. K.; Roush, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16778.
- [9] Harrowven, D. C.; Hannam, J. C. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9573.
- [10] Harrowven, D. C.; Hannam, J. C. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 9333.
- [11] Zhang, Z.-M.; Xia, Z.-X.; Cai, Z.-Y.; Wang, Y. *Acta Chim. Sinica* **1986**, *44*, 325 (in Chinese).
(张志明, 夏宗尧, 蔡祖恂, 王颖, 化学学报, **1986**, *44*, 325.)
- [12] Liu, W.-Y.; Xu, Q.-H.; Liang, Y.-M.; Chen, B.-H.; Liu, W.-M.; Ma, Y.-X. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637~639, 719.
- [13] Rao, Y.; Liu, M.-L.; Yin, G.-D. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 719 (in Chinese).
(饶寅, 刘美林, 殷国栋, 有机化学, **2015**, *35*, 719.)
- [14] Miura, K.; Tojino, M.; Fujisawa, N.; Hosomi, A.; Ryu, I. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2477.
- [15] Liang, Y.; Ke, S.-Y.; Wang, K.-M.; Yang, Z.-W. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, *30*, 1801 (in Chinese).
(梁英, 柯少勇, 王开梅, 杨自文, 有机化学, **2010**, *30*, 1801.)
- [16] Trost, B. M.; Brown, R. E.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5877.
- [17] Trost, B. M.; Portnoy, M.; Kurihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 836.
- [18] Piccialli, V.; D'Errico, S.; Borbone, N.; Oliviero, G.; Centore, R.; Zaccaria, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 1781.
- [19] Wang, Z.; Yin, G.; Qin, J.; Gao, M.; Cao, L.; Wu, A. *Synthesis* **2008**, 3565.
- [20] Zhou, J.; List, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7498.
- [21] Shi, W.; Wang, J.-X. *Synthesis* **2009**, 597.
- [22] Zhang, Y.-M.; Jia, X.-F.; Wang, J.-X. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *18*, 2983.
- [23] Wang, J.-X.; An, N. *J. Northwest Normal Univ. (Nat. Sci.)* **2011**, *47*, 59 (in Chinese).
(王进贤, 安宁, 西北师范大学学报(自然科学版), **2011**, *47*, 59.)
- [24] Zhan, H.-W.; Wang, J.-X. *Chin. Chem. Lett.* **2008**, *10*, 1183.
- [25] Pinto, D. C. G. A.; Silva, A. M. S.; Levai, A.; Cavaleiro, J. A. S.; Patonay, J.; Elguero, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2593.
- [26] Xin, Y.; Zang, Z. H.; Chen, F. L. *Synth. Commun.* **2009**, *39*, 4062.
- [27] Liu, W.; Shi, H. M.; Jin, H.; Zhao, H. Y.; Zhou, G. P.; Wen, F.; Hou, T. P. *Chem. Biol. Drug Des.* **2009**, *73*, 661.
- [28] Merz, K. W.; Barchet, R. *Arch. Pharm.* **1964**, *297*, 423.
- [29] Santos, C. M. M.; Silva, A. M. S.; Cavaleiro, J. A. S.; Levai, A.; Patonay, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2877.
- [30] Lavrushina, O. V.; Pivnenko, N. S.; Pedchenko, N. F.; Lavrushin, V. F. *Zh. Org. Khim.* **1976**, *12*, 2575.
- [31] Soga, T.; Takenoshita, H.; Yamada, M.; Mukaiyama, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 3122.

(Li, L.; Fan, Y.)