2-巯基嘧啶与碳酸 Morita-Baylis-Hillman 酯的选择性 S-烯丙基烷基化

杨靖亚^{*,a} 李娜娜^a 周红艳^b 李天媛^a 谢栋泰^a 李 政^a^(a) 西北师范大学化学化工学院 兰州 730070)^(b) 甘肃农业大学理学院 兰州 730070)

摘要 发展了一种 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)催化 2-巯基嘧啶与碳酸 Morita-Baylis-Hillman (MBH)酯的 S-烯丙基烷基化反应新方法. 一系列碳酸 MBH 酯与 2-巯基嘧啶反应并以 55%~99%的产率得到 S-烯丙基烷基化产物. 具有专一的化学选择性和良好的区域选择性, 反应条件温和, 反应时间短, 底物适用广泛, 有良好的应用前景.

关键词 S-烯丙基烷基化; 2-巯基嘧啶; 碳酸 MBH 酯; 烯丙基化合物; 化学选择性; 区域选择性; 杂环化合物

Selective S-Allylic Alkylation of 2-Thiopyrimidine with Morita-Baylis-Hillman Carbonates

Yang, Jingya^{*,a} Li, Nana^a Zhou, Hongyan^b Li, Tianyuan^a Xie, Dongtai^a
Li, Zheng^a^(a) College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)^(b) College of Science, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070)

Abstract The S-allylic alkylation of 2-thiopyrimidine with Morita-Baylis-Hillman (MBH) carbonates catalyzed by 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) has been developed. A variety of Morita-Baylis-Hillman (MBH) carbonates reacted with 2-thiopyrimidine and gave the desired S-allylic alkylated products in 55%~99% yields with exclusive chemoselectivity and excellent regioselectivity. The mild reaction conditions, short reaction time, and broad substrate scope make this method very practical.

Keywords S-allylic alkylation; 2-thiopyrimidine; Morita-Baylis-Hillman (MBH) carbonates; allylic compounds; chemoselectivity; regioselectivity; heterocycles

2-巯基嘧啶及其衍生物不仅被用作有机化学中的合成中间体和配体^[1], 在无机和材料化学中也具有广泛应用^[2]. 更重要的是, 2-巯基嘧啶及其衍生物具有良好、广泛的生物活性, 如抗肿瘤^[3]、抗菌^[4]、抗氧化^[5]和消炎^[6]等活性. 其中, 2-巯基嘧啶的 S-烷基化衍生物具有非常重要的药物活性, 被用作 Krüppel 样因子 10 (KLF10) 抑制剂^[7]和抗菌^[8]、抗肿瘤^[9]及消炎^[10]药剂(图 1).

Morita-Baylis-Hillman (MBH)加合物在有机合成中具有广泛的应用^[11,12]. 最近, MBH 酯参与的烯丙基烷基化反应成为合成多官能团化合物的一种有效途径. 但是, 亲核试剂与 MBH 酯反应时, 烯丙基烷基化和 S_N2' 反应均有可能发生, 两者之间存在竞争(Scheme 1). 通

图 1 一些具有生物活性的 2-巯基嘧啶 S-烷基化衍生物
Figure 1 Some biologically active S-alkylated 2-thiopyrimidine derivatives

常情况下, 较易发生 S_N2' 反应而得到 S_N2' 产物. 目前,

* Corresponding author. E-mail: yangjy@nwnu.edu.cn

Received February 14, 2017; revised March 24, 2017; published online April 13, 2017.

Project supported by the National Nature Science Foundation of China (Nos. 21362034, 21462038) and the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (No. 20136203120005).

国家自然科学基金(Nos. 21362034, 21462038)和高等学校博士学科点专项科研基金(No. 20136203120005)资助项目.

虽然 MBH 酯参与的 C -^[13]、 N -^[14]、 O -^[15]和 P -烯丙基烷基化^[16]反应研究较为成熟, 但 S -烯丙基烷基化反应报道则较少。其中, 烷基硫醇与碳酸 MBH 酯的 S -烯丙基烷基化已经报道^[17], 而芳基硫醇与 MBH 加合物的反应报道大都得到 S_N2' 产物^[18], 只有 Rezgui 等^[19]报道了苯硫酚与环状碳酸 MBH 酯或环状 MBH 溴化物的 S -烯丙基烷基化反应, 但需要至少 1 equiv. 的 NaH 或三乙胺。

图式 1 碳酸 MBH 酯的两种反应途径
Scheme 1 Reaction pathways of MBH carbonates

通常, 反应的化学选择性和区域选择性取决于所使用的碱、底物和溶剂^[12b]。另外, 由已报道反应机理可知, Lewis 碱催化碳酸 MBH 酯的烯丙基烷基化反应可看作是一个 S_N2' - S_N2' 串联反应(Scheme 2)。基于对反应机理和面临挑战的充分理解, 我们报道一种温和条件下 DABCO 催化 2-巯基嘧啶与碳酸 MBH 酯的化学选择性和区域选择性 S -烯丙基烷基化反应。

图式 2 Lewis 碱催化的烯丙基烷基化反应
Scheme 2 Lewis base-catalyzed allylic alkylation reaction

1 结果与讨论

为了得到最佳反应条件, 我们以碳酸 MBH 酯 **1a** 和 2-巯基嘧啶(**2**)为模板反应在室温下进行反应条件优化(表 1)。首先以三氯甲烷为溶剂, 对碱进行筛选(Entries 1~8)。采用有机碱 DBU、DMAP、DABCO 和 TMG 作催化剂, 均表现出较好的催化活性(Entries 1~4)。其中, 使用 DBU、DMAP 和 TMG, 能以中等到高的产率得到 S -烯丙基烷基化产物 **3a**, 但同时也生成少量 S_N2' 产物 **4a**, 区域选择性不理想。而在 DABCO 存在下, 反应只需 15 min 就能以 98% 的分离产率区域选择性专一地得到目标产物 **3a** (Entry 3)。相反, 不加碱或加入无机碱时, 根本不发生反应(Entries 5~8)。接下来, 我们在 5 mol% DABCO 存在下, 就溶剂对反应的影响进行了考察(Entries 9~17)。结果表明, 在二氯甲烷中也能得到与三氯甲烷中类似的结果, 只是产率略有下降(Entry 9)。而以乙酸乙酯、乙腈、丙酮、THF、1,4-二氧六环或甲苯作溶剂, 虽然也能得到目标产物 **3a**, 但产率不如在氯仿

中, 且伴有 **4a** 生成, 区域选择性较差(Entries 10~15)。此外, 在乙醇中反应时, 只能检测到痕量的目标产物(Entry 16)。有意思的是, 当以 DMF 为溶剂时, 只选择性地得到 S_N2' 产物 **4a** (Entry 17)。因此, 确立的最优反应条件为: 5 mol% 的 DABCO 作碱, 以三氯甲烷为溶剂, 室温下反应。

表 1 反应条件优化^a

Table 1 Optimization of the reaction conditions

Entry	Base	Solvent	Yield ^b / % of 3a	3a : 4a ^c
1	DBU	CHCl ₃	60	20 : 1
2	DMAP	CHCl ₃	85	20 : 1
3	DABCO	CHCl ₃	98	>99 : 1
4	TMG	CHCl ₃	56	17 : 1
5	—	CHCl ₃	NR ^d	—
6	K ₂ CO ₃	CHCl ₃	NR	—
7	Cs ₂ CO ₃	CHCl ₃	NR	—
8	KOH	CHCl ₃	NR	—
9	DABCO	CH ₂ Cl ₂	92	>99 : 1
10	DABCO	EtOAc	80	20 : 1
11	DABCO	MeCN	70	15 : 1
12	DABCO	Acetone	72	18 : 1
13	DABCO	THF	40	20 : 1
14	DABCO	1,4-Dioxane	20	20 : 1
15	DABCO	Toluene	60	20 : 1
16	DABCO	EtOH	Trace	n.d. ^e
17	DABCO	DMF	86 ^f	<1 : 98

^a 反应条件: **1a** (0.5 mmol), **2** (0.6 mmol, 1.2 equiv), 碱 (5 mol%), 溶剂 (3.0 mL), r.t., 15 min.; ^b 分离产率; ^c 经粗产物的 ¹H NMR 测定; ^d NR = no reaction; ^e n.d. = not determined; ^f **4a** 的分离产率。

为了考察方法对底物的适用性, 我们在最优条件下, 选用一系列的碳酸 MBH 酯与 2-巯基嘧啶反应, 结果见表 2。该反应对于带有不同取代基的碳酸 MBH 酯 **1a**~**1v** 表现出很好的底物耐受性, 能以 55%~98% 的产率得到相应的 S -烯丙基烷基化产物 **3a**~**3v**。具体地, 当底物为碳酸 MBH 酯 **1i** (R^2 为甲基, R^1 为邻硝基苯基)时, 仅以 55% 的产率得到目标产物 **3i**, 产率最低。这可能是由于硝基强的吸电子效应和空间位阻效应所致。其它碳酸 MBH 酯, 无论 R^2 是甲基(**3a**~**3h**, **3j**~**3n**)、乙基(**3o**~**3q**)还是正丁基(**3r**, **3s**), R^1 苯环上取代基没有明显影响。欣喜的是, 含有杂芳基的碳酸 MBH 酯 **1t** 和 **1u** 对建立

表 2 DABCO 催化 2-巯基嘧啶与碳酸 MBH 酯的 *S*-烯丙基烷基化反应^a
 Table 2 DABCO-catalyzed *S*-allylic alkylation of 2-thiopyrimidine with MBH carbonates

^a Reaction conditions: **1** (0.5 mmol), **2** (0.6 mmol), DABCO (5 mol%), CHCl₃ (3.0 mL), r.t., 15 min. Isolated yields of product are reported.

的最佳反应条件也同样适用, 高产率地得到了目标产物 **3t** 和 **3u**. 并且, 当 R¹ 为烷基时, 能以 65% 的产率得到相应目标产物 **3v**. 另外, 我们通过 X 射线单晶衍射进一步确定了产物 **3f** 的结构(图 2),^[20] 这也进一步明确了该反应的化学选择性和区域选择性. 需要说明的是, 在所有反应中均未观察到 *N*-烯丙基烷基化产物.

为进一步考察反应的适用性, 我们对其它巯基化合物也进行了考察, 结果见 Scheme 3. 其中对溴苯硫酚(**5**)与碳酸 MBH 酯 **1j** 在最佳反应条件下反应 20 min, 以 80% 的分离产率得到相应 *S*-烯丙基烷基化产物 **6**. 但是, 2-巯基吡啶(**7**)和甲硫咪唑(**9**)与碳酸 MBH 酯 **1a** 反应, 则只得到相应 S_N2' 产物 **8** 和 **10**.

我们对部分产物的进一步转化作了研究, 结果见 Scheme 4. 使 *S*-烯丙基烷基化产物 **3j** 和 **3h** 分别与对溴苯硫酚(**5**)和 3-氰基咪唑(**11**)在 DABCO 存在下于二氯甲

图 2 产物 **3f** 的 X 射线晶体结构
 Figure 2 X-ray crystal structure of **3f**

图式 3 碳酸 MBH 酯与其它巯基化合物的反应

Scheme 3 Reactions of MBH carbonates with other sulfhydryl compounds

图式 4 S-烯丙基烷基化产物的转化

Scheme 4 Transformation of the S-allyl alkylated products

烷中反应, 没有发生预期的硫杂或氮杂 Michael 加成反应, 而是发生了 $\text{S}_{\text{N}}2'$ 反应, 得到相应衍生物 **12** 和 **13**. 这也说明 2-巯基嘧啶是一个好的离去基团.

2 结论

我们发展了一种 DABCO 催化 2-巯基嘧啶与碳酸 MBH 酯的选择性 S-烯丙基烷基化反应. 以 5 mol% 的 DABCO 作碱, 一系列碳酸 MBH 酯与 2-巯基嘧啶于室温下在三氯甲烷中反应 15 min 就可完成, 以 55%~98% 的产率得到 S-烯丙基烷基化产物. 具有专一的 S-化学选择性和优异的区域选择性. 催化剂用量少, 反应时间短, 反应条件温和, 底物适用广泛.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Agilent Technologies DD2 核磁共振仪(美国 Agilent

公司); Thermo Orbitrap Elite 高分辨质谱仪(美国热电公司); Bruker APE II CCD X 射线单晶衍射仪(美国 Bruker 公司); XT-4 型双目显微熔点仪(北京泰克仪器有限公司), 温度计未经校正.

碳酸 MBH 酯 **1a**~**1v** 参考文献[17a, 21]合成; DABCO、2-巯基嘧啶、对溴苯硫酚、2-巯基吡啶和甲硫咪唑购自萨恩化学技术(上海)有限公司; 其余试剂均为国产市售分析纯.

3.2 实验方法

3.2.1 巯基化合物与碳酸 MBH 酯的反应

在 25 mL 的 Schlenk 反应管中依次加入碳酸 MBH 酯 **1** (0.5 mmol)、巯基化合物(0.6 mmol, 1.2 equiv.)、DABCO (2.8 mg, 0.025 mmol, 5 mol%)、 CHCl_3 (3 mL). 室温下搅拌 15 min, 薄层色谱(TLC)检测反应完全. 用 CH_2Cl_2 (10 mL)稀释, 饱和食盐水(5 mL)洗涤, 收集有

机相, 无水 Na_2SO_4 干燥, 减压浓缩, 硅胶柱层析分离得化合物 **3a~3v**、**6**、**8** 和 **10**[装柱子时先用 $\text{PE}/\text{Et}_3\text{N}$ ($V:V=20:1$) 洗柱子, 使其变成碱性柱后, 再用 $\text{PE}/\text{EtOAc}/\text{Et}_3\text{N}$ ($V:V:V=20:5:1$) 过柱, 单独说明除外]。

2-[苯基(噻啉-2-基硫代)甲基]丙烯酸甲酯(**3a**): 淡黄色固体, 产率 98%. m.p. $85\sim 87\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.48 (d, $J=4.8\text{ Hz}$, 2H), 7.46 (d, $J=7.8\text{ Hz}$, 2H), 7.31 (t, $J=7.2\text{ Hz}$, 2H), 7.24 (t, $J=7.2\text{ Hz}$, 1H), 6.94 (t, $J=4.8\text{ Hz}$, 1H), 6.42 (s, 1H), 6.19 (s, 1H), 6.13 (s, 1H), 3.73 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 171.0, 166.4, 157.3, 140.3, 138.7, 128.5, 127.5, 126.9, 116.8, 52.1, 49.1; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 287.0849, found 287.0848.

2-[(4-溴苯基)(噻啉-2-基硫代)甲基]丙烯酸甲酯(**3b**): 淡黄色固体, 产率 96%. m.p. $82\sim 84\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.49 (d, $J=4.8\text{ Hz}$, 2H), 7.43 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 2H), 7.34 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 2H), 6.97~6.94 (m, 1H), 6.43 (s, 1H), 6.13 (s, 1H), 6.09 (s, 1H), 3.74 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 170.7, 166.1, 157.3, 139.9, 138.1, 131.6, 130.2, 127.3, 121.5, 116.9, 52.2, 48.5; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 364.9954, found 364.9953.

2-[(4-氯苯基)(噻啉-2-基硫代)甲基]丙烯酸甲酯(**3c**): 淡黄色油状物, 产率 96%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.45 (d, $J=4.8\text{ Hz}$, 2H), 7.38 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 2H), 7.25 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 2H), 6.92 (t, $J=4.8\text{ Hz}$, 1H), 6.41 (s, 1H), 6.13 (s, 1H), 6.08 (s, 1H), 3.71 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 170.6, 166.1, 157.3, 139.9, 137.5, 133.3, 129.9, 128.6, 127.2, 116.9, 52.2, 48.4; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 321.0459, found 321.0459.

2-[(噻啉-2-基硫代)(对甲苯基)甲基]丙烯酸甲酯(**3d**): 白色固体, 产率 85%. m.p. $117\sim 119\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.48 (d, $J=4.8\text{ Hz}$, 2H), 7.34 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 2H), 7.12 (d, $J=7.8\text{ Hz}$, 2H), 6.93 (t, $J=4.8\text{ Hz}$, 1H), 6.41 (s, 1H), 6.15 (s, 1H), 6.13 (s, 1H), 3.73 (s, 3H), 2.31 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 171.1, 166.4, 157.3, 140.5, 137.2, 135.6, 129.2, 128.4, 126.7, 116.7, 52.1, 48.8, 21.1; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 301.1005, found 301.1003.

2-[(4-甲氧基苯基)(噻啉-2-基硫代)甲基]丙烯酸甲酯(**3e**): 白色固体, 产率 90%. m.p. $107\sim 109\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.47 (d, $J=4.8\text{ Hz}$, 2H), 7.36 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 2H), 6.92 (t, $J=4.8\text{ Hz}$, 1H), 6.83 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 2H), 6.39 (s, 1H), 6.12 (s, 2H), 3.76 (s, 3H), 3.72 (s,

3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 171.1, 166.4, 158.9, 157.3, 140.5, 130.5, 129.6, 126.5, 116.7, 113.9, 55.2, 52.1, 48.6; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 317.0954, found 317.0952.

2-[(噻啉-2-基硫代)(4-三氟甲基)苯基甲基]丙烯酸甲酯(**3f**): 白色固体, 产率 79%. m.p. $101\sim 103\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.50 (d, $J=4.8\text{ Hz}$, 2H), 7.60 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 2H), 7.57 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 2H), 6.97 (t, $J=4.8\text{ Hz}$, 1H), 6.46 (s, 1H), 6.23 (s, 1H), 6.11 (s, 1H), 3.75 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 170.5, 166.0, 157.4, 143.2, 139.7, 128.8, 127.7, 125.4 (q, $J=3.8\text{ Hz}$), 117.0, 52.2, 48.6; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 355.0723, found 355.0723.

2-[(2-溴苯基)(噻啉-2-基硫代)甲基]丙烯酸甲酯(**3g**): 白色固体, 产率 86%. m.p. $147\sim 149\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.49 (d, $J=4.8\text{ Hz}$, 2H), 7.60~7.59 (m, 1H), 7.53~7.51 (m, 1H), 7.27~7.25 (m, 1H), 7.14~7.11 (m, 1H), 6.95 (t, $J=4.8\text{ Hz}$, 1H), 6.56 (s, 1H), 6.47 (s, 1H), 6.01 (s, 1H), 3.74 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 170.7, 166.1, 157.4, 138.9, 137.9, 133.3, 129.7, 129.0, 128.1, 127.4, 124.9, 116.9, 52.2, 49.0; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 364.9954, found 364.9953.

2-[(2-氯苯基)(噻啉-2-基硫代)甲基]丙烯酸甲酯(**3h**): 白色固体, 产率 87%. m.p. $151\sim 153\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.48 (d, $J=4.8\text{ Hz}$, 2H), 7.53~7.52 (m, 1H), 7.40~7.39 (m, 1H), 7.23~7.19 (m, 2H), 6.95 (t, $J=4.8\text{ Hz}$, 1H), 6.59 (s, 1H), 6.46 (s, 1H), 6.01 (s, 1H), 3.74 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 170.7, 166.1, 157.4, 138.9, 136.3, 134.2, 129.9, 129.6, 128.8, 128.0, 126.8, 116.9, 52.2, 46.4; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 321.0459, found 321.0459.

2-[(2-硝基苯基)(噻啉-2-基硫代)甲基]丙烯酸甲酯(**3i**): 淡黄色油状物, 产率 55%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.42 (d, $J=4.8\text{ Hz}$, 2H), 7.88 (d, $J=7.8\text{ Hz}$, 1H), 7.80 (d, $J=7.8\text{ Hz}$, 1H), 7.56~7.54 (m, 1H), 7.40~7.38 (m, 1H), 6.93 (t, $J=4.8\text{ Hz}$, 1H), 6.72 (s, 1H), 6.44 (s, 1H), 5.92 (s, 1H), 3.73 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 170.2, 165.8, 157.4, 149.1, 138.6, 134.2, 132.8, 131.0, 128.3, 128.2, 124.6, 117.1, 52.4, 44.7; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 332.0700, found 332.0698.

2-[(噻啉-2-基硫代)(邻甲苯基)甲基]丙烯酸甲酯(**3j**): 白色固体, 产率 82%. m.p. $117\sim 119\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.49 (d, $J=4.8\text{ Hz}$, 2H), 7.36~7.34 (m, 1H), 7.19~7.15 (m, 3H), 6.94 (t, $J=4.8\text{ Hz}$, 1H), 6.45

(s, 1H), 6.35 (s, 1H), 6.13 (s, 1H), 3.72 (s, 3H), 2.51 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 171.2, 166.5, 157.3, 139.7, 136.6, 136.3, 130.6, 127.9, 127.6, 127.2, 126.1, 116.8, 52.1, 45.8, 19.4; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 301.1005, found 301.1003.

2-[(2-甲氧基苯基)(噻啉-2-基硫代)甲基]丙烯酸甲酯(**3k**): 淡黄色油状物, 产率 80%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.46 (d, $J=4.8$ Hz, 2H), 7.39 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.23 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 6.91~6.88 (m, 3H), 6.51 (s, 1H), 6.39 (s, 1H), 6.07 (s, 1H), 3.85 (s, 3H), 3.70 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 171.5, 166.5, 157.2, 156.9, 139.8, 129.1, 128.8, 126.9, 126.7, 120.4, 116.6, 111.1, 55.8, 52.0, 43.4; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 317.0954, found 317.0952.

2-[(3-溴苯基)(噻啉-2-基硫代)甲基]丙烯酸甲酯(**3l**): 黄色油状物, 产率 88%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.45 (d, $J=4.8$ Hz, 2H), 7.59 (s, 1H), 7.38 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.34 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.15 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 6.93 (t, $J=4.8$ Hz, 1H), 6.42 (s, 1H), 6.13 (s, 1H), 6.08 (s, 1H), 3.71 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 170.5, 166.0, 157.4, 141.3, 139.7, 131.4, 130.6, 130.0, 127.6, 127.2, 122.5, 117.0, 52.2, 48.5; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 364.9954, found 364.9953.

2-[(3-氯苯基)(噻啉-2-基硫代)甲基]丙烯酸甲酯(**3m**): 黄色油状物, 产率 90%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.44 (d, $J=4.8$ Hz, 2H), 7.43 (s, 1H), 7.33 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.22~7.17 (m, 2H), 6.91 (t, $J=4.8$ Hz, 1H), 6.42 (s, 1H), 6.14 (s, 1H), 6.08 (s, 1H), 3.70 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 170.5, 166.0, 157.3, 141.1, 139.7, 134.2, 129.7, 128.5, 127.6, 127.5, 126.7, 117.0, 52.2, 48.5; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 321.0459, found 321.0459.

2-[(3-硝基苯基)(噻啉-2-基硫代)甲基]丙烯酸甲酯(**3n**): 黄色油状物, 产率 92%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.45 (d, $J=4.8$ Hz, 2H), 8.29 (s, 1H), 8.04~8.02 (m, 1H), 7.79 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.44 (t, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.95 (t, $J=4.8$ Hz, 1H), 6.45 (s, 1H), 6.22 (s, 1H), 6.09 (s, 1H), 3.69 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 170.0, 165.7, 157.4, 148.2, 141.8, 139.2, 134.6, 129.4, 128.1, 123.4, 122.5, 117.2, 52.3, 48.4; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 332.0700, found 332.0698.

2-[(4-硝基苯基)(噻啉-2-基硫代)甲基]丙烯酸乙酯(**3o**): 黄色油状物, 产率 93%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.42 (d, $J=4.8$ Hz, 2H), 8.07 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.60 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.93 (t, $J=4.8$ Hz, 1H), 6.41 (s,

1H), 6.20 (s, 1H), 6.02 (s, 1H), 4.12~4.09 (m, 2H), 1.14 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 170.0, 165.2, 157.4, 147.1, 147.0, 139.4, 129.3, 127.8, 123.5, 117.2, 61.3, 48.5, 14.0; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 346.0856, found 346.0855.

2-[(4-氟苯基)(噻啉-2-基硫代)甲基]丙烯酸乙酯(**3p**): 黄色油状物, 产率 92%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.45 (d, $J=5.4$ Hz, 2H), 7.42~7.40 (m, 2H), 6.98~6.95 (m, 2H), 6.91 (t, $J=4.8$ Hz, 1H), 6.39 (s, 1H), 6.15 (s, 1H), 6.05 (s, 1H), 4.17~4.14 (m, 2H), 1.19 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 170.8, 165.7, 162.0 (d, $J=244.8$ Hz), 157.3, 140.5, 134.7, 130.1 (d, $J=8.1$ Hz), 126.7, 116.9, 115.3 (d, $J=21.3$ Hz), 61.0, 48.4, 14.0; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{FN}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 319.0911, found 319.0911.

2-[(4-氯苯基)(噻啉-2-基硫代)甲基]丙烯酸乙酯(**3q**): 黄色油状物, 产率 90%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.47 (d, $J=4.8$ Hz, 2H), 7.40 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.27~7.25 (m, 2H), 6.93 (t, $J=4.8$ Hz, 1H), 6.41 (s, 1H), 6.14 (s, 1H), 6.05 (s, 1H), 4.18~4.15 (m, 2H), 1.21 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 170.7, 165.7, 157.3, 140.2, 137.7, 133.2, 129.9, 128.6, 127.0, 116.9, 61.1, 48.5, 14.1; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 335.0616, found 335.0616.

2-[(4-硝基苯基)(噻啉-2-基硫代)甲基]丙烯酸丁酯(**3r**): 黄色油状物, 产率 90%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.48 (d, $J=4.8$ Hz, 2H), 8.13 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.64 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.97 (t, $J=4.8$ Hz, 1H), 6.47 (s, 1H), 6.25 (s, 1H), 6.06 (s, 1H), 4.13~4.10 (m, 2H), 1.57~1.53 (m, 2H), 1.29~1.22 (m, 2H), 0.85 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 170.1, 165.4, 157.4, 147.09, 147.06, 139.4, 129.3, 127.9, 123.6, 117.2, 65.2, 48.5, 30.5, 19.1, 13.6; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 374.1169, found 374.1168.

2-[(3-溴苯基)(噻啉-2-基硫代)甲基]丙烯酸丁酯(**3s**): 黄色油状物, 产率 88%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.44 (d, $J=4.8$ Hz, 2H), 7.59 (s, 1H), 7.37 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.33 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.14 (t, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.91 (t, $J=4.8$ Hz, 1H), 6.42 (s, 1H), 6.13 (s, 1H), 6.04 (s, 1H), 4.13~4.08 (m, 2H), 1.57~1.52 (m, 2H), 1.28~1.24 (m, 2H), 0.85 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 170.6, 165.6, 157.3, 141.5, 140.0, 131.5, 130.5, 130.0, 127.3, 127.1, 122.4, 116.9, 65.0, 48.5, 30.5, 19.1, 13.7; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 407.0423, found 407.0424.

2-[吡啶-3-基(噻啶-2-基硫代)甲基]丙烯酸甲酯(**3t**): 黄色油状物, 产率 86%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.48~8.47 (m, 1H), 8.40 (d, $J=4.8$ Hz, 2H), 7.56~7.54 (m, 1H), 7.48 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.07~7.05 (m, 1H), 6.88 (t, $J=4.8$ Hz, 1H), 6.38 (s, 1H), 6.25 (s, 1H), 6.16 (s, 1H), 3.64 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 171.0, 166.4, 158.6, 157.3, 149.4, 139.2, 136.6, 128.0, 123.0, 122.2, 116.8, 52.0, 50.6; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 288.0801, found 288.0801.

2[(呋喃-2-基(噻啶-2-基硫代)甲基]丙烯酸甲酯(**3u**): 淡黄色油状物, 产率 72%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.46 (d, $J=4.8$ Hz, 2H), 7.32 (s, 1H), 6.94~6.92 (m, 1H), 6.39 (s, 1H), 6.29~6.25 (m, 3H), 6.07 (s, 1H), 3.73 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 170.6, 166.0, 157.3, 151.7, 142.5, 138.2, 128.0, 116.9, 110.5, 108.3, 52.2, 42.3; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 277.0641, found 277.0641.

2-甲叉-3-(噻啶-2-基硫代)壬酸甲酯(**3v**): 用 V (石油醚): V (EtOAc): V (Et_3N)=20:1:1 过柱分离得黄色油状物, 产率 65%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.45 (d, $J=4.8$ Hz, 2H), 6.90 (t, $J=4.8$ Hz, 1H), 6.24 (s, 1H), 5.91 (s, 1H), 4.86 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 3.76 (s, 3H), 1.91~1.86 (m, 2H), 1.32~1.22 (m, 8H), 0.84 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 172.1, 166.7, 157.1, 141.0, 126.0, 116.4, 51.9, 45.0, 34.4, 31.6, 28.8, 27.3, 22.5, 14.0; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 295.1475, found 295.1472.

(*Z*)-3-苯基-2-[(噻啶-2-基硫代)甲基]丙烯酸甲酯(**4a**): 淡黄色油状物, 产率 86%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.42 (d, $J=4.8$ Hz, 1H), 7.85 (s, 1H), 7.50 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.38~7.33 (m, 3H), 6.92 (t, $J=4.8$ Hz, 1H), 4.37 (s, 2H), 3.82 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 172.0, 167.6, 157.1, 142.6, 134.8, 129.6, 129.1, 128.6, 127.1, 116.5, 52.3, 28.7; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 287.0849, found 287.0848.

2-[(4-溴苯基)硫代](邻甲苯基)甲基丙烯酸甲酯(**6**): 无色油状物, 产率 80%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 7.37~7.35 (m, 3H), 7.18~7.17 (m, 3H), 7.14~7.13 (m, 2H), 6.50 (s, 1H), 6.12 (s, 1H), 5.66 (s, 1H), 3.71 (s, 3H), 2.41 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 166.4, 139.0, 136.3, 136.2, 135.4, 131.9, 131.1, 130.7, 128.2, 127.7, 127.6, 126.3, 120.5, 52.2, 48.8, 19.3; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{BrO}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 377.0205, found 377.0205.

(*Z*)-3-苯基-2-[(吡啶-2-基硫代)甲基]丙烯酸甲酯(**8**): 无色油状物, 产率 90%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ :

8.32~8.31 (m, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.50 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.47~7.44 (m, 1H), 7.38~7.33 (m, 3H), 7.17 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 6.97~6.94 (m, 1H), 4.39 (s, 2H), 3.82 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 167.7, 158.7, 149.3, 142.1, 135.9, 134.8, 129.7, 129.0, 128.6, 127.7, 122.2, 119.5, 52.3, 28.0; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 286.0896, found 286.0898.

(*Z*)-2-[(1-甲基-1*H*-咪唑-2-基)硫代]甲基-3-苯基丙烯酸甲酯(**10**): 无色油状物, 产率 88%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.08 (s, 1H), 7.36~7.34 (m, 3H), 7.31~7.30 (m, 2H), 6.62 (d, $J=2.4$ Hz, 1H), 6.59 (d, $J=2.4$ Hz, 1H), 5.03 (s, 2H), 3.78 (s, 3H), 3.59 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 167.3, 162.6, 146.0, 133.6, 129.9, 129.5, 128.9, 125.2, 117.6, 115.2, 52.5, 44.9, 35.0; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 289.1005, found 289.1002.

3.2.2 *S*-烯丙基烷基化产物 **3** 的转化

在 25 mL Schlenk 反应管中依次加入化合物 **3j/3h** (0.3 mmol), 对溴苯酚/3-氰基吡啶 (0.45 mmol, 1.5 equiv.), DABCO (3.4 mg, 0.03 mmol, 10 mol%), CH_2Cl_2 (2 mL). 室温下搅拌, TLC 检测反应完成后, 用 CH_2Cl_2 (10 mL) 稀释, 饱和食盐水 (5 mL) 洗涤, 收集有机相, 无水 Na_2SO_4 干燥, 减压浓缩, 硅胶柱层析分离得化合物 **12/13** [洗脱剂: 对溴苯酚反应体系用石油醚/EtOAc ($V:V=6:1$), 3-氰基吡啶反应体系用石油醚/EtOAc ($V:V=4:1$)].

(*Z*)-2-[(4-溴苯基)硫代]甲基-3-(邻甲苯基)丙烯酸甲酯(**12**): 无色油状物, 产率 78%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 7.76 (s, 1H), 7.25~7.23 (m, 3H), 7.19~7.14 (m, 3H), 7.06~7.05 (m, 2H), 3.91 (s, 2H), 3.83 (s, 3H), 2.12 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 167.4, 140.5, 137.1, 134.8, 133.9, 132.4, 131.7, 130.1, 129.1, 128.8, 128.4, 125.8, 120.7, 52.2, 32.0, 19.8; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{BrO}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 377.0205, found 377.0205.

(*Z*)-3-(2-氯苯基)-2-[(3-氰基-1*H*-吡啶基)甲基]丙烯酸甲酯(**13**): 无色油状物, 产率 43%. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 8.08 (s, 1H), 7.69~7.67 (m, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.52 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.40~7.37 (m, 1H), 7.30~7.28 (m, 1H), 7.24~7.19 (m, 2H), 7.15 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 6.98 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 5.08 (s, 2H), 3.79 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 166.2, 141.9, 135.3, 135.1, 133.8, 132.6, 130.9, 130.2, 129.8, 128.5, 127.7, 127.1, 123.7, 122.1, 119.7, 115.8, 110.6, 86.1, 52.6, 43.1; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ClN}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 351.0895, found 351.0894.

辅助材料(Supporting Information) 所有产物的核磁共振谱图。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] For selected examples, see: (a) Johnson, M. G.; Gribble, Jr., M. W.; Houze, J. B.; Paras, N. A. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 6248.
(b) Charalampou, D. C.; Kourkoulis, N.; Karanestora, S.; Hadjiarapoglou, L. P.; Dokorou, V.; Skoulouka, S.; Owczarzak, A.; Kubicki, M.; Hadjikakou, S. K. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8322.
- [2] For selected examples, see: (a) Jorgetto, A. D.; Pereira, S. P.; da Silva, R. I. V.; Saeki, M. J.; Martines, M. A. U.; Pedrosa, V. D.; de Castro, G. R. *Acta Chim. Slovaca* **2015**, *62*, 111.
(b) Li, X.; Xie, X.; Deng, S.; Du, G. *Corros. Sci.* **2015**, *92*, 136.
- [3] For selected examples, see: (a) Abdo, N. Y. M. *Acta Chim. Slovaca* **2015**, *62*, 168.
(b) Camargo, M. S.; da Silva, M. M.; Correa, R. S.; Vieira, S. D.; Castelli, S.; D'Anessa, I.; De Grandis, R. A.; Varanda, E. A.; Deflon, V. M.; Desideri, A.; Batista, A. A. *Metallomics* **2016**, *8*, 179.
(c) Fathalla, O. A. E.-F. M.; Ismail, M. A. H.; Anwar, M. M.; Abouzid, K. A. M.; Ramadan, A. A. K. *Med. Chem. Res.* **2013**, *22*, 659.
(d) Elsayed, S. A.; Jean-Claude, B. J.; Butler, I. S.; Mostafa, S. I. *J. Mol. Struct.* **2012**, *1028*, 208.
- [4] For selected example, see: Luqman, A.; Blair, V. L.; Brammananth, R.; Crellin, P. K.; Coppel, R. L.; Andrews, P. C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2738.
- [5] For selected example, see: Saundane, A. R.; Mathada, K. N. *Monatsh. Chem.* **2016**, *147*, 1291.
- [6] For selected example, see: Sondhi, S. M.; Goyal, R. N.; Lahoti, A. M.; Singh, N.; Shukla, R.; Raghubir, R. *Biorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 3185.
- [7] Khedkar, S. A.; Sun, X.; Rigby, A. C.; Feinberg, M. W. *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 1466.
- [8] Prachayasittikul, S.; Worachartcheewan, A.; Nantasenamat, C.; Chinworungsee, M.; Sornsongkham, N.; Ruchirawat, S.; Prachayasittikul, V. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 738.
- [9] Orzeszko, B.; Świtaj, T.; Jakubowska-Mućka, A. B.; Lasek, W.; Orzeszko, A.; Kazimierzczuk, Z. *Z. Naturforsch., B* **2005**, *60*, 471.
- [10] Marysheva, V. V.; Shabanov, P. D. *Pharm. Chem. J.* **2006**, *40*, 251.
- [11] For selected reviews on MBH adducts, see: (a) Le Bras, J.; Muzart, J. *Synthesis* **2011**, 3581.
(b) Basavaiah, D.; Reddy, B. S.; Badsara, S. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5447.
(c) Basavaiah, D.; Rao, A. J.; Satyanarayana, T. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 811.
- [12] For reviews on MBH adducts involving MBH carbonates, see: (a) Xie, P.; Huang, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 8578.
(b) Liu, T.-Y.; Xie, M.; Chen, Y.-C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4101.
- [13] For selected examples, see: (a) Zhao, S.; Zhao, Y.-Y.; Lin, J.-B.; Xie, T.; Liang, Y.-M.; Xu, P.-F. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3206.
(b) Tong, G.; Zhu, B.; Lee, R.; Yang, W.; Tan, D.; Yang, C.; Han, Z.; Yan, L.; Huang, K.-W.; Jiang, Z. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5067.
(c) Chen, G.-Y.; Zhong, F.; Lu, Y. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3955.
(d) Liu, C.; Tan, B.-X.; Jin, J.-L.; Zhang, Y.-Y.; Dong, N.; Li, X.; Cheng, J.-P. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 5838.
(e) Cui, H.-L.; Huang, J.-R.; Lei, J.; Wang, Z.-F.; Chen, S.; Wu, L.; Chen, Y.-C. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 720.
(f) Jiang, K.; Peng, J.; Cui, H.-L.; Chen, Y.-C. *Chem. Commun.* **2009**, 3955.
(g) Cui, H.-L.; Peng, J.; Feng, X.; Du, W.; Jiang, K.; Chen, Y.-C. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1574.
(h) Jiang, Y.-Q.; Shi, Y.-L.; Shi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7202.
(i) van Steenis, D. J. V. C.; Marcelli, T.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Maarseveen, J. H.; Hiemstra, H. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 281.
(j) Cho, C.-W.; Krische, M. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6689.
- [14] For selected examples, see: (a) Yao, L.; Wang, C.-J. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 384.
(b) Chen, L.-Y.; Yu, X.-Y.; Chen, J.-R.; Feng, B.; Zhang, H.; Qi, Y.-H.; Xiao, W.-J. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1381.
(c) Zhan, G.; Zhou, Q.-Q.; Du, W.; Chen, Y.-C. *Synthesis* **2014**, 3383.
(d) Deng, H.-P.; Wei, Y.; Shi, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 1956.
(e) Huang, J.-R.; Cui, H.-L.; Lei, J.; Sun, X.-H.; Chen, Y.-C. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4784.
(f) Cui, H.-L.; Feng, X.; Peng, J.; Lei, J.; Jiang, K.; Chen, Y.-C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5737.
(g) Cho, C.-W.; Kong, J.-R.; Krische, M. J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1337.
- [15] For selected examples, see: (a) Hu, Z.; Cui, H.; Jiang, K.; Chen, Y. *Sci. China, Ser. B: Chem.* **2009**, *52*, 1309.
(b) Feng, X.; Yuan, Y.-Q.; Cui, H.-L.; Jiang, K.; Chen, Y.-C. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 3660.
(c) Trost, B. M.; Brennan, M. K. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3961.
(d) Trost, B. M.; Tsui, H.-C.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3534.
- [16] For selected examples, see: (a) Hong, L.; Sun, W.; Liu, C.; Zhao, D.; Wang, R. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2856.
(b) Sun, W.; Hong, L.; Liu, C.; Wang, R. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3914.
- [17] (a) Lin, A.; Mao, H.; Zhu, X.; Ge, H.; Tan, R.; Zhu, C.; Cheng, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 3301.
(b) Liu, X.-W.; Han, W.-Y.; Liu, X.-L.; Zhou, Y.; Zhang, X.-M.; Yuan, W.-C. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 9191.
- [18] (a) Karnakar, K.; Ramesh, K.; Murthy, S. N.; Nageswar, Y. V. D. *Helv. Chim. Acta* **2013**, *96*, 2276.
(b) Han, E.-G.; Kim, H. J.; Lee, K.-J. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 9616.
(c) Das, B.; Chowdhury, N.; Damodar, K.; Banerjee, J. *Chem. Pharm. Bull.* **2007**, *55*, 1274.
(d) Santhoshi, A.; Mahendar, B.; Mattapally, S.; Sadhu, P. S.; Banerjee, S. K.; Rao, J. V. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, *24*, 1952.
- [19] (a) Erray, I.; Oble, J.; Poli, G.; Rezzgui, F. *J. Sulfur Chem.* **2014**, *35*, 128.
(b) Baioui, N.; Abidi, A.; Rezzgui, F. *Helv. Chim. Acta* **2016**, *99*, 704.
- [20] CCDC 1517223 contains the supplementary crystallographic data for compound **3f**. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.
- [21] Feng, J.; Lu, X.; Kong, A.; Han, X. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6035.

(Zhao, X.)