一种 1,1-二氯烯烃化合物的新合成方法

任新锋^{*,b} 宋小平^a 马影超^b 李 亚^{*,b}^(a) 海南师范大学 省部共建-热带药用植物化学教育部重点实验室 海口 570100)^(b) 上海工程技术大学化学化工学院 上海 201620)

摘要 1,1-二氯烯烃结构存在于许多天然产物中, 同时也是一类重要的合成中间体, 广泛应用于炔烃、卤代炔烃以及芳烃化合物的合成. 报道了一个新的 1,1-二氯烯烃化试剂: 二氯甲基(2-吡啶基)砒. 以叔丁醇钾作为碱, 二氯甲基(2-吡啶基)砒与芳香醛顺利反应, 以良好的产率制备得到了 1,1-二氯烯烃化合物. 该方法实验操作简便、试剂易得且纯化方便.

关键词 二氯甲基砒; 1,1-二氯烯烃; 芳香醛

Method for the Synthesis of 1,1-Dichloroalkenes

Ren, Xinfeng^{*,b} Song, Xiaoping^a Ma, Yingchao^b Li, Ya^{*,b}^(a) Key Laboratory of Tropical Medicinal Plant Chemistry of Ministry of Education, Hainan Normal University, Haikou 570100)^(b) College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620)

Abstract The 1,1-dichloroalkene structural unit is found in many natural products. 1,1-Dichloroalkenes are important intermediates, which have been widely used in the synthesis of alkynes, halogenated acetylenes and aromatic compounds. In this paper, a new dichloroolefinating reagent, dichloromethyl 2-pyridyl sulfone, was reported. 1,1-Dichloroalkenes can be conveniently obtained from the reaction of dichloromethyl 2-pyridyl sulfone with aromatic aldehydes using *t*-BuOK as base. This method has the advantage of operational simplicity, usage of easily available reagents and easy purification, which may find applications in organic synthesis.

Keywords dichloromethyl sulfone; 1,1-dichloroalkenes; aromatic aldehydes

氯原子在天然产物中普遍存在, 目前已发现超过 3500 个含有氯原子取代的天然产物. 1,1-二氯烯烃结构存在于许多天然产物分子中, 比如对捕食蚁有很高的驱避活性的 Sigillin(图 1)^[1]. 另外, 1,1-二氯烯烃是重要的有机合成子, 比如 1,1-双(氯苯基)-2,2-二氯乙烯是合成一些农药的关键中间体. 在有机合成上, 1,1-二氯烯烃能够在金属催化下发生与有机金属试剂的偶联反应, 得到结构多样的炔烃、卤代炔烃以及芳烃化合物^[2]. 有报道 1,1-二氯烯烃在氢氟酸的作用下, 可以转化为重要的含三氟甲基的生物活性分子^[3]. 除此之外, 1,1-二氯烯烃可与多种单体共聚生成一系列有重要用途的新产品, 如聚偏二氯乙烯(PVDC)是一种高阻断性材料, 具有无毒无味、耐油、耐化学品腐蚀和优异的防霉作用, 可直接与食品接触, 同时具有优良的印刷性能.

图 1 具有 1,1-二氯烯烃结构的天然产物 sigillin

Figure 1 Natural products sigillin with 1,1-dichloroalkene skeleton

由于该类化合物的重要性, 其合成方法一直受到化

* Corresponding authors. E-mail: renxf@sues.edu.cn; ya.li@sues.edu.cn

Received October 25, 2019; revised December 8, 2019; published online January 3, 2020.

Project supported by the Key Laboratory of Tropical Medicinal Plant Chemistry of Ministry of Education, Hainan Normal University (No. 2013-6).
海南师范大学省部共建-热带药用植物化学教育部重点实验室开放基金(No. 2013-6)资助项目.

学家的重视. 合成 1,1-二氯烯烃的经典方法主要有两种: 一是利用醛酮与 CHCl_3 或 CCl_4 的 Wittig 反应; 二是利用 α -(三氯甲基)醇衍生物的金属还原脱氯消除反应. Wittig 反应条件比较剧烈(需要回流), 并且需要用到等物质的量的磷试剂, 试剂毒性较大. α -(三氯甲基)醇衍生物的金属还原脱氯消除反应, 通常需经过多步合成反应制备原料, 并且需要用到等物质的量的较为昂贵的金属试剂, 操作较繁, 应用性较差^[4].

近几年也有几例新的 1,1-二氯烯烃的合成方法报道^[5,6], 比如 Yan 等^[5]利用 Ti-Mg-二氯甲基复合物与醛酮的反应得到 1,1-二氯烯烃化合物(Scheme 1a). Balenkova 等^[7]发展了醛与水合肼反应得到腙, 然后用铜金合金或氯化铜催化消除一分子氮气, 继而与 CCl_4 或 CBrCl_3 反应得到 1,1-二氯烯烃化合物(Scheme 1b). 此方法用到金属催化剂, 应用性受到一定影响.

图式 1 1,1-二卤代烯烃化合物的合成方法
Scheme 1 Synthesis of 1,1-dihalogenated olefins

最近我们研究了以氯仿、 TMSCCl_3 以及 TMSCCl_2H 为原料, 成功实现了 α -(三氯甲基)胺、 α -(二氯甲基)胺以及 2-氯代氮杂环丙烷的合成^[8]. 同时, 受到胡金波课题

组^[9]报道的利用二氯甲基(2-吡啶基)砜与醛、酮发生 Julia-Kocienski 反应合成 1,1-二氯烯烃化合物工作的启发(Scheme 1c), 本文研究了二氯甲基(2-吡啶基)砜与醛、酮进行反应合成 1,1-二氯烯烃化合物的方法.

1 结果与讨论

借鉴二氯甲基-2-苯基砜的合成方法, 以 2-巯基吡啶为原料, 经过简便的反应即可合成二氯甲基(2-吡啶基)砜, 产率 51.8%, 如 Scheme 2 所示^[10].

图式 2 二氯甲基-(2-吡啶基)砜的合成
Scheme 2 Preparation of dichloromethyl 2-pyridyl sulfone

我们以叔丁醇为碱, 尝试二氯甲基(2-吡啶基)砜和对氯苯甲醛的反应. 0 °C 下, 向二氯甲基(2-吡啶基)砜和对氯苯甲醛的 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)溶液中缓慢加入叔丁醇钾, 反应 30 min, 然后加入 1 mL 饱和氯化铵溶液和 1 mL 3 mol/L 稀盐酸进行淬灭, 经常规处理和纯化后得到产物 1-(2',2'-二氯乙烯基)-4-氯苯, 产率 25.8%(表 1, Entry 1). 因此, 此方法可以很便利地合成 1,1-二氯烯烃化合物. 我们对该方法进行了条件优化, 见表 1.

降低反应的温度至 -30 °C (Entry 2)或 -50 °C (Entry 3), 能够提高反应的产率(分别为 34.5%, 39.3%). 当烯烃化反应在 -50 °C 反应 0.5 h, 加入氯化铵和稀盐酸淬灭, 然后升至室温反应 0.5 h, 在这样的反应条件下, 增加醛的比例至 1.2 equiv.时, 反应产率提升至 46.2%(表 1, Entry 4). 而当叔丁醇钾的用量增加至 1.8

表 1 1,1-二氯烯烃化反应条件优化
Table 1 Optimization of 1,1-dichloroolefination reaction

Entry	Base	1 : 2 : base	Condition	Solvent	Yield ^a /%
1	<i>t</i> -BuOK	1 : 1 : 1.2	0.5 h at -0 °C, then 0.5 h at r.t. after quenching	DMF	25.8
2	<i>t</i> -BuOK	1 : 1 : 1.2	0.5 h at -30 °C, then 0.5 h at r.t. after quenching	DMF	34.5
3	<i>t</i> -BuOK	1 : 1 : 1.2	0.5 h at -50 °C, then 0.5 h at r.t. after quenching	DMF	39.3
4	<i>t</i> -BuOK	1 : 1.2 : 1.2	0.5 h at -50 °C, then 0.5 h at r.t. after quenching	DMF	46.2
5	<i>t</i> -BuOK	1 : 1.2 : 1.8	0.5 h at -50 °C, then 0.5 h at r.t. after quenching	DMF	62.5
6	<i>t</i> -BuOK	1 : 1.2 : 1.8	0.5 h at -50 °C, then 0.5 h at r.t. after quenching	THF	45.8
7	NaHMDS	1 : 1.2 : 1.8	0.5 h at -50 °C, then 0.5 h at r.t. after quenching	DMF	47.1
8	LiHMDS	1 : 1.2 : 1.8	0.5 h at -50 °C, then 0.5 h at r.t. after quenching	THF	0
9	<i>t</i> -BuOK	1 : 1.2 : 1.8	0.5 h at -50 °C, then 0.5 h at 60 °C after quenching	DMF	73.8

^a Isolated yield.

equiv.时, 反应产率增加至 62.5%(表 1, Entry 5), 更换反应溶剂为 THF, 反应产率为 45.8%(表 1, Entry 6). 使用 NaHMDS/DMF 和 LiHMDS/THF 进行反应时, 反应产率分别为 47.1%和 0%(表 1, Entry 7, 8). 以 *t*-BuOK 为碱, DMF 为溶剂, 淬灭后反应混合物升温至 60 °C 反应 0.5 h, 产率增加到 73.8%(表 1, Entry 9).

经过条件优化, 最终反应条件确定为二氯甲基(2-吡啶基)砜: 醛: 叔丁醇钾的比例为 1:1.2:1.8, 反应混合物在-50 °C 反应 0.5 h, 淬灭后升温至 60 °C 反应 0.5 h (Entry 9).

利用优化好的反应条件, 探索了此反应的底物适用范围. 如表 2 所示, 各种芳香醛均能和二氯甲基(2-吡啶基)砜反应得到 1,1-二氯烯炔化合物, 产率均能中等甚至优秀(63.4%~95.7%). 反应兼容烷基(4d~4f)、烷氧基(4g~4j)、胺基(4k)、羟基(4l)、卤素(4m~4p)、硝基(4q)、腈基(4r)、三氟甲基(4s)以及酯基(4t). 从反应结果可以看出, 连有给电子基团的芳香醛(4d~4l)比连有吸电子基团的醛的产率高(4m~4t). 在各种给电子基取代醛中, 2,5-二甲氧基苯甲醛以及 4-羟基苯甲醛与试剂 1 进行反应, 能够以 94.2%和 95.7%的产率得到产物 4j 和 4l. 同时尝试了 2-呋喃甲醛、脂肪族醛以及芳香酮与二氯甲基(2-吡啶基)砜进行的反应, 遗憾的是, 这些底物没能得到相应的产物. 可能是因为氯原子体积较大, 由于位阻效应的影响, 使得二氯甲基(2-吡啶基)砜在碱性条件下产生相应的碳负离子, 其亲核性减弱, 导致反应不能够顺利发生.

我们推测, 该反应与二氟烯炔化反应的机理类似, 可能的机理如 Scheme 3 所示. 二氯甲基(2-吡啶基)砜与醛在碱性条件下缩合形成 5, 继而重排生成中间体 7, 7 酸化后生成中间体 8, 8 分解生成产物 4. 而中间体 8 分解过程需要较高的温度, 因此淬灭反应酸化后升温, 能够提高反应产率.

图式 3 可能的反应机理
Scheme 3 Proposed reaction mechanism

表 2 1,1-二氯烯炔化反应的适用范围
Table 2 Substrate scope of 1,1-dichloroolefination reaction

^a For all cases, the molar ratio of reactants was 1:3: *t*-BuOK = 1.0:1.2:1.8, reaction condition: 0.5 h at -50 °C, then 0.5 h at 60 °C after quenching;
^b Isolated yield.

2 结论

本文报道了一种新的合成 1,1-二氯烯炔化合物的方法. 以二氯甲基(2-吡啶基)砜作为一种新型 1,1-二氯烯炔化试剂, 在叔丁醇钾作用下与芳香醛反应, 可以简洁高效地合成 1,1-二氯烯炔化合物, 均能达到中等以上产率. 该方法实验操作简便, 试剂易得, 纯化方便, 可以应用在 1,1-二氯烯炔化合物的合成中.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

实验所用溶剂和试剂除说明外, 均是从试剂公司购买并直接使用. DMF 经 CaH_2 蒸馏除水, 加入分子筛保存. 四氢呋喃经金属钠除水, 加入分子筛保存. 熔点在 WRS-1B 型数字熔点仪上测定(温度计未校正). IR 用 Nicolet AVATER 370 傅立叶变换红外光谱仪测定. ^1H NMR, ^{13}C NMR 用 400 MHz 核磁共振谱仪测定, ^1H NMR 化学位移使用 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (δ 0) 或 CDCl_3 (δ 7.26) 作为内标, ^{13}C NMR 化学位移使用 CDCl_3 (δ 77) 作为内标. 高分辨质谱数据使用 Waters Micromass GCT Premier 进行测定(EI).

3.2 二氯甲基(2-吡啶基)砜(1)的合成

将 4.995 g (45 mmol) 2-巯基吡啶加入 500 mL 茄形瓶, 加入 5% 的 NaOH 溶液 100 mL 和甲醇 100 mL 溶解 2-巯基吡啶, 将反应液放入冰水浴中进行冷却, 然后缓慢滴加入 10 mL 30% 双氧水, 滴加结束后撤去冰水浴, 在室温下搅拌 5~10 min, 减压蒸馏除去体系中的甲醇和水, 残留物中加入 16.73 g (140 mmol) 三氯甲烷, 再加入 5% 的 NaOH 水溶液 100 mL, 回流反应 5 h 后, 冷却至室温, 加入 20 mL 水, 分液, 用三氯甲烷萃取(30 mL $\times$ 3), 用无水硫酸钠干燥有机相, 过滤干燥剂后减压蒸馏除去溶剂, 重结晶 [$V(\text{乙酸乙酯})/V(\text{正己烷})=1:10$], 即得二氯甲基(2-吡啶基)砜(1) 5.24 g, 产率 51.8%. 白色固体, m.p. 75~78 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.81 (d, $J=4.4$ Hz, 1H), 8.21 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 8.06 (td, $J=7.6, 1.6$ Hz, 1H), 7.68~7.66 (m, 1H), 6.91 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 153.19, 150.95, 138.55, 128.71, 125.21, 77.77; 3451, 2940, 1581, 1425, 1351, 1171, 1112, 795, 732, 681, 578, 532, 459 cm^{-1} . HRMS calcd for $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}$ 224.9418, found 224.9419.

3.3 芳香醛 1,1-二氯烯炔化反应:

在充满氮气的反应瓶中, 加入二氯甲基(2-吡啶基)砜(1 mmol)和芳香醛(1.2 mmol), 无水 DMF 3 mL. 将反应溶液冷却到 -50 $^\circ\text{C}$, 缓慢加入叔丁醇钾(1.8 mmol), 在 -50 $^\circ\text{C}$ 反应 30 min, 然后向反应中加入 1 mL 饱和氯化铵溶液和 1 mL 3 mol/L 稀盐酸进行淬灭, 反应混合物升温至 60 $^\circ\text{C}$ 反应 30 min. 冷至室温后, 分出有机层, 水层用乙酸乙酯萃取(5 mL $\times$ 3). 合并有机相, 饱和氯化钠洗涤(5 mL $\times$ 3), 有机相用无水硫酸钠干燥. 滤去干燥剂, 减压蒸馏除去溶剂, 快速柱层析后得到 1,1-二氯烯炔化合物. 所分离化合物的数据, 均与文献报道相符.

9-(2',2'-二氯乙烯)蒽(4a): 黄色固体, m.p. 95~97 $^\circ\text{C}$ (文献值^[28] 93~95 $^\circ\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz,

CDCl_3) δ : 8.49 (s, 1H), 8.08~8.03 (m, 4H), 7.55~7.53 (m, 5H).

1-(2',2'-二氯乙烯)苯(4b)^[4a]: 无色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.54~7.52 (m, 2H), 7.35~7.25 (m, 3H), 6.86 (s, 1H).

1-(2',2'-二氯乙烯)萘(4c): 白色固体, m.p. 38~41 $^\circ\text{C}$ (文献值^[11] 42 $^\circ\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.94~7.86 (m, 3H), 7.67 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 7.57~7.52 (m, 3H), 7.39 (s, 1H).

1-(2',2'-二氯乙烯)-4-甲基苯(4d)^[4a]: 无色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.43 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.17 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 6.82 (s, 1H), 2.35 (s, 3H).

1-(2',2'-二氯乙烯)-3-甲基苯(4e)^[4a]: 无色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.37~7.31 (m, 2H), 7.24~7.26 (m, 1H), 7.13 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 6.82 (s, 1H), 2.36 (s, 3H).

1-(2',2'-二氯乙烯)-4-乙基苯(4f): 无色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.45 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.19 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.81 (s, 1H), 2.64 (q, $J=8.0$ Hz, 2H), 1.23 (t, $J=8.0$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 144.98, 130.96, 128.79, 128.66, 128.11, 120.20, 28.82, 15.44; IR (film) ν : 2965, 2929, 2868, 1610, 1510, 1454, 909, 864, 832, 819 cm^{-1} . HRMS calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ 200.0160, found 200.0181.

1-(2',2'-二氯乙烯)-4-甲氧基苯(4g)^[4a]: 无色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.45 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.20 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.85 (s, 1H), 2.38 (s, 3H).

1-(2',2'-二氯乙烯)-2-甲氧基苯(4h)^[12]: 无色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.72 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.30 (t, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.08 (s, 1H), 6.97 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 6.88 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 3.84 (s, 3H).

4-(2',2'-二氯乙烯)-1,2-二甲氧基苯(4i)^[13]: 无色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.33 (d, $J=2.8$ Hz, 1H), 7.08 (s, 1H), 6.79~6.86 (m, 2H), 3.80 (s, 3H), 3.78 (s, 3H).

2-(2',2'-二氯乙烯)-1,4-二甲氧基苯(4j): 白色固体, m.p. 40~42 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.16 (d, $J=1.9$ Hz, 1H), 7.09 (dd, $J=8.4, 1.8$ Hz, 1H), 6.86 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.79 (s, 1H), 3.90 (s, 3H), 3.89 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 149.44, 148.87, 128.37, 126.37, 122.24, 119.14, 111.64, 111.10, 56.04; IR (film) ν : 2964, 2835, 1613, 1496, 1440, 1222, 1044, 900, 859, 805 cm^{-1} . HRMS calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2$ 232.0058, found 232.0056.

4-(2',2'-二氯乙烯)-*N,N*-二甲基苯胺(4k): 黄色固体,

m.p. 70~72 °C(文献值^[4a] 70~71 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.47 (d, *J*=8.7 Hz, 2H), 6.72 (s, 1H), 6.68 (d, *J*=8.9 Hz, 2H), 2.98 (s, 6H).

4-(2',2'-二氯乙烯)苯酚(**4l**): 白色固体. m.p. 90~92 °C(文献值^[7b] 92~93 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.81 (d, *J*=4.1 Hz, 1H), 8.22 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 8.05 (td, *J*=7.8, 1.6 Hz, 1H), 7.66~7.68 (m, 1H), 6.91 (s, 1H).

1-氯-4-(2',2'-二氯乙烯)苯(**4m**)^[4i]: 无色液体. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.50 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.37 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 6.84 (s, 1H).

1-氯-2-(2',2'-二氯乙烯)苯(**4n**)^[4i]: 无色液体. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.70~7.66 (m, 1H), 7.42~7.39 (m, 1H), 7.31~7.27 (m, 2H), 7.05 (s, 1H).

1-溴-2-(2',2'-二氯乙烯)苯(**4o**): 无色液体. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.66~7.57 (m, 2H), 7.33 (t, *J*=7.3 Hz, 1H), 7.22~7.15 (m, 1H), 6.99 (s, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 133.99, 132.84, 130.53, 129.95, 128.24, 127.33, 123.84; IR (film) ν: 2923, 2847, 1609, 1464, 1434, 1028, 914, 821, 749, 718 cm⁻¹. HRMS calcd for C₈H₅BrCl₂ 249.8952, found 249.8953.

1-溴-4-(2',2'-二氯乙烯)苯(**4p**)^[14]: 无色液体. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.50 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.40 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 6.79 (s, 1H).

1-(2',2'-二氯乙烯)-4-硝基苯(**4q**): 白色固体, m.p. 91~93 °C(文献值^[4a] 94 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.24 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 7.71 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 6.94 (s, 1H).

4-(2',2'-二氯乙烯)苯腈(**4r**): 白色固体, m.p. 72~74 °C(文献值^[4i] 75~76 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.68~7.62 (m, 4H), 6.88 (s, 1H).

1-(2',2'-二氯乙烯)-3-三氟甲基苯(**4s**): 无色液体. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.78 (s, 1H), 7.71 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.57 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.50 (t, *J*=8.0 Hz, 1H), 6.90 (s, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 134.30, 131.89 (d, *J*=1.0 Hz), 131.21 (q, *J*=32.0 Hz), 129.16, 127.36, 125.56 (q, *J*=4.0 Hz), 125.21 (q, *J*=4.0 Hz), 124.01(q, *J*=271.0 Hz), 123.36; IR (film) ν: 2924, 2856, 1605, 1454, 1330, 1170, 1132, 931, 845, 690 cm⁻¹. HRMS calcd for C₉H₅Cl₂F₃ 239.9720, found 239.9717.

4-(2',2'-二氯乙烯)苯甲酸甲酯(**4t**): 白色固体, m.p. 59~61 °C(文献值^[15] 57~58 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.04 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.60 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 6.90 (s, 1H), 3.93 (s, 3H).

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **1**, **4a~4t** 的 ¹H NMR 以及化合物 **1**, **4f**, **4j**, **4o**, **4s** 的 ¹³C NMR、IR、高分辨质谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Schmidt, W.; Schulze, T. M.; Brasse, G.; Nagrodzka, E.; Maczka, M.; Zettel, J.; Jones, P. G.; Grunenberg, J.; Hilker, M.; Trauer-Kizilelma, U.; Braun, U.; Schulz, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54(26), 7698.
- [2] (a) Vinczer, P.; Struhar, S.; Novak, L.; Szantay, C. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33(5), 683.
(b) Yadav, J. S.; Prahlad, V.; Chander, M. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, (2), 137.
(c) McIntosh, M. L.; Johnston, R. C.; Pattawong, O.; Ashburn, B. O.; Naffziger, M. R.; Cheong, P. H.; Carter, R. G. *J. Org. Chem.* **2012**, 77(2), 1101.
(d) Yan, H.; Lu, L. H.; Sun, P.; Zhu, Y.; Yang, H. L.; Liu, D. F.; Rong, G. W.; Mao, J. C. *RSC Adv.* **2013**, 3(2), 377.
(e) Zhu, Y.; Sun, P.; Yang, H. L.; Lu, L. H.; Yan, H.; Creus, M.; Mao, J. C. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, (25), 4831.
(f) Zhou, Z. L.; Fang, T.; Tang, R. Y.; Zhang, X. G.; Deng, C. L.; Synlett **2014**, 25(2), 255.
(g) Ackermann, L.; Kornhaass, C.; Zhu, Y. J.; *Org. Lett.* **2012**, 14(7), 1824.
- [3] Cantet, A.; Gesson, J.; Renoux, B.; Jouannetaud, M. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48(30), 5255.
- [4] (a) Speziale, A. J.; Ratts, K. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84(5), 854.
(b) Seyferth, D.; Marmor, R. S. *J. Organomet. Chem.* **1973**, 59, 237.
(c) Rabinowitz, R.; Marcus, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84(7), 1312.
(d) Burton, D. J.; Greenwald, J. R. *Tetrahedron Lett.* **1967**, 8(16), 1535.
(e) Merz, A. *Angew. Chem.* **1977**, 89(1), 54.
(f) Gajewski, R. P.; Jackson, J. L.; Jones, N. D.; Swartzendruber, J. K.; Deeter, J. B. *J. Org. Chem.* **1989**, 54(14), 3311.
(g) Wang, Z.; Campagna, S.; Xu, G.; Pierce, M. E.; Fortunak, J. M.; Confalone, P. N. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41(21), 4007.
(h) Tanaka, H.; Yamashita, S.; Yamanoue, M.; Torii, S. *J. Org. Chem.* **1989**, 54(2), 444.
(i) Krabbenhoft, H. O. *J. Org. Chem.* **1978**, 43(7), 1305.
(j) Aggarwal, V. K.; Mereu, A. *J. Org. Chem.* **2000**, 65(21), 7211.
(k) Corey, E. J.; Fuchs, P. L. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 13(36), 3769.
- [5] Chien, C. T.; Tsai, C. C.; Tsai, C. H.; Chang, T. Y.; Tsai, P. K.; Wang, Y. C.; Yan, T. H. *J. Org. Chem.* **2006**, 71(11), 4324.
- [6] Newman, S. G.; Brian, C. S.; Perez, D.; Lautens, M. *Synthesis* **2011**, (2), 342.
- [7] (a) Nenajdenko, V. G.; Vasil'kov, A. Y.; Goldberg, A. A.; Muzalevskiy, V. M.; Naumkin, A. V.; Podshibikhin, V. L.; Shastin, A. V.; Balenkova, E. S. *Mendeleev Commun.* **2010**, 20(4), 200.
(b) Nenajdenko, V. G.; Shastin, A. V.; Korotchenko, V. N.; Balenkova, E. S. *Russ. Chem. Bull.* **2001**, 50(6), 1047.
- [8] (a) Li, D. S.; Li, Y.; Chen, Z. Q.; Shang, H. Q.; Li, H. S.; Ren, X. F. *RSC Adv.* **2014**, 4(27), 14254.

- (b) Li, Y.; Huang, H. J.; Wang, Z.; Yang, F.; Li, D. S.; Qin, B.; Ren, X. F. *RSC Adv.* **2014**, 4(2), 969.
- [9] Zhao, Y. C.; Huang, W. Z.; Zhu, L. G.; Hu, J. B. *Org. Lett.* **2010**, 12(7), 1444.
- [10] (a) Kamiyama, T.; Enomoto, S.; Inoue, M. *Chem. Pharm. Bull.* **1988**, 36(7), 2652.
(b) Middelbos, W.; Strating, J.; Zwanenburg, B. *Tetrahedron Lett.* **1971**, 12(4), 351.
(c) Chen, Z. Q.; Bolat, H.; Wan, X.; Li, Y. *Acta Crystallogr.* **2014**, E70, o1272.
- [11] Broquet-Borgel, C. *Ann. Chim.* **1958**, 204.
- [12] Ram, N. R.; Tittal, R. K. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55(31), 4342.
- [13] Takano, S.; Ogasawara, K. *Synth. Commun.* **1976**, 6(5), 349.
- [14] Shastin, A. V.; Korotchenko, V. N.; Nenajdenko, V. G.; Balenkova, E. S. *Tetrahedron* **2000**, 56(35), 6557.
- [15] Liron, F.; Fosse, C.; Pernolet, A.; Roulland, E. *J. Org. Chem.* **2007**, 72(6), 2220.

(Li, L.; Fan, Y.)