碳酸银催化 *N*-氟代二苯磺酰亚胺与丙炔酸衍生物的氢胺化反应

任海平 田再文 李 柯 张万轩*

(湖北大学有机化工新材料湖北省协同创新中心 有机功能分子合成与应用教育部重点实验室 武汉 430062)

摘要 *N*-氟代二苯磺酰亚胺(NFSI)的胺化反应已成为制备胺类化合物的重要方法,但利用它制备 *N*-烯基磺酰亚胺的方法不多.在磷酸氢二钠存在下,碳酸银和1,10-菲啰啉衍生物共同催化 NFSI 与丙炔酸酯或丙炔酰胺发生氢胺化反应,高选择性地生成顺式 *N*-烯基二苯磺酰亚胺类化合物,产率为 35%~71%.

关键词 碳酸银; *N*-氟代二苯磺酰亚胺; *N*-烯基二苯磺酰亚胺; 丙炔酸酯; 丙炔酰胺

Hydroamination of Propiolic Derivatives with *N*-Fluorobenzene-sulfonimide Catalyzed by Silver Carbonate

Ren, Haiping Tian, Zaiwen Li, Ke Zhang, Wanxuan*

(Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organic Chemical Material, Key Laboratory for the Synthesis and Application of Organic Functional Molecules, Ministry of Education, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract Amination using *N*-fluorobenzenesulfonimide (NFSI) as nitrogen source has become an important route to prepare amines. However, there are few methods to prepare *N*-vinyl sulfonimides using NFSI as nitrogen source. In the presence of Na_2HPO_4 , the hydroamination of propiolates or propiolamides with *N*-fluorobenzenesulfonimide (NFSI) was realized, where Ag_2CO_3 and 1,10-phenanthroline derivatives were added as catalysts. It leads to *N*-vinyl dibenzenesulfonimides in high selectivity of *Z* isomers in the yields of 35%~71%.

Keywords silver carbonate; *N*-fluorobenzenesulfonimide; *N*-vinyl dibenzenesulfonimide; propiolate; propiolamide

N-氟代二苯磺酰亚胺(NFSI)作为胺化反应的氮源,已应用于多种胺化反应中,在铜、钨、铁或二苯二硒醚等存在下, NFSI 可以对饱和碳上氢或芳环上氢进行取代胺化^[1],也可以对碳碳双键或叁键进行加成胺化反应,生成 *N*-烷基或 *N*-芳基磺酰胺或磺酰亚胺^[2].由于烯胺类化合物在有机合成中用途广泛,所以利用 NFSI 制备 *N*-烯基磺酰亚胺引起了人们的关注.据文献报道,在催化剂存在下, NFSI 能够与碳碳双键加成,再经过消去或重排反应,生成 *N*-烯基磺酰亚胺类化合物,如 NFSI 与 α,α -二苯基乙烯、二乙烯基酮、乙烯基硫醚、烯丙醇衍生物反应^[2h,2k,3],能有效制备 *N*-烯基磺酰亚胺;在没有催化剂情况下, NFSI/PhSeSePh 能与炔发生加成反应,生成含 *N*-烯基磺酰亚胺结构的苯硒醚^[4];此外,在 Cu(I)催化下,以 NFSI 作为氮源,可以实现炔的加成胺化,生成 *N*-烯基磺酰亚胺结构,同时引入氯、醛基^[5].尽管已发展

了以上制备 *N*-烯基磺酰亚胺方法,但各种方法只适用于各自特定结构的底物,所以发展新的制备 *N*-烯基磺酰亚胺的方法仍然具有重要意义.最近我们研究发现在 Ag_2CO_3 催化下, NFSI 可以和丙炔酸酯或丙炔酰胺的碳碳叁键发生氢胺化反应,得到高立体选择性产物顺式 *N*-烯基磺酰亚胺.

1 结果与讨论

1.1 反应条件研究

首先以丙炔酸苯酯 **1a** 和 NFSI 的反应为例,对反应条件进行了探讨(表 1).发现没有碳酸银作为催化剂时,此反应不能发生(表 1, Entry 1),而在 5 mol%碳酸银催化下,加入 Na_2HPO_4 作为添加剂,可以得到氢胺化产物 **2a** (表 1, Entry 2),反应 24 h 后,分离出 **2a**,产率为 46%.由于 1,10-菲啰啉可以和银离子形成较稳定的络合物^[6],

* Corresponding author. E-mail: zhangwx@hubu.edu.cn

Received December 1, 2019; revised January 9, 2020; published online January 21, 2020.

Project supported by the Key Laboratory for the Synthesis and Application of Organic Functional Molecules, Ministry of Education (No. KLSAOFM1912).
有机功能分子合成与应用教育部重点实验室资助项目(No. KLSAOFM1912).

尝试加入 10 mol% 的 1,10-菲咯啉(L₁)作为配体,发现反应明显加快(12 h 结束),**2a** 产率也明显提高(表 1, Entry 3). 若反应中不加入磷酸氢二钠,只检测到痕量产物 **2a** (表 1, Entry 4); 用硝酸银代替碳酸银,所得 **2a** 产率与用碳酸银催化时产率接近,但反应变慢(表 1, Entries 3, 5).

1a 和 NFSI 的反应中,加入 5 mol% 碳酸银和 L₁ 作为催化剂,磷酸氢二钠作为氢供体,在乙腈中回流是较好的反应条件,降低反应温度,对反应不利(表 1, Entries 3, 6, 7); 若把溶剂换为二氯甲烷、*N,N*-二甲基甲酰胺或二噁烷,只有微量或没有产物 **2a** 生成(表 1, Entries 8~10); 用磷酸二氢钾或乙酸、乙醇代替 Na₂HPO₄ 也能得到 **2a**(表 1, Entries 11~13),但产率较低;将配体 L₁ 换为 L₃,产率有所提高(表 1, Entry 15). 因此该反应的适宜条件是以 5 mol% 碳酸银和 10 mol% L₃ 作为催化剂,以磷酸氢二钠作为添加剂,在乙腈中回流反应.

表 1 反应条件的优化^a

Table 1 Optimization of reaction conditions

1a + (PhSO₂)₂NF $\xrightarrow[\text{solvent}]{\text{Ag}^+/\text{L}, \text{additives}}$ **2a**

L = **L₁** **L₂** **L₃**

Entry	Ligand (mol%)	Additive	Solvent	Temp.	t/h	Yield ^b /%
1 ^c	—	Na ₂ HPO ₄	CH ₃ CN	Reflux	12	None
2	—	Na ₂ HPO ₄	CH ₃ CN	Reflux	24	46
3	L ₁ (10)	Na ₂ HPO ₄	CH ₃ CN	Reflux	12	63
4	L ₁ (10)	—	CH ₃ CN	Reflux	24	Trace
5 ^d	L ₁ (10)	Na ₂ HPO ₄	CH ₃ CN	Reflux	17	62
6	L ₁ (10)	Na ₂ HPO ₄	CH ₃ CN	50 °C	32	54
7	L ₁ (10)	Na ₂ HPO ₄	CH ₃ CN	25 °C	12	Trace
8	L ₁ (10)	Na ₂ HPO ₄	CH ₂ Cl ₂	Reflux	12	Trace
9	L ₁ (10)	Na ₂ HPO ₄	DMF	120 °C	16	None
10	L ₁ (10)	Na ₂ HPO ₄	Dioxane	Reflux	12	None
11	L ₁ (10)	KH ₂ PO ₄	CH ₃ CN	Reflux	24	60
12	L ₁ (10)	CH ₃ COOH	CH ₃ CN	Reflux	30	34
13	L ₁ (10)	EtOH	CH ₃ CN	Reflux	14	62
14	L ₂ (10)	Na ₂ HPO ₄	CH ₃ CN	Reflux	24	53
15	L ₃ (10)	Na ₂ HPO ₄	CH ₃ CN	Reflux	12	68

^a The reaction was performed using **1a** (1.0 equiv., 0.7 mmol), NFSI (1.6 equiv., 1.12 mmol) and additives (1.6 equiv., 1.12 mmol) in 4 mL of solvent under N₂ atmosphere; 5 mol% of Ag₂CO₃ was added except Entries 1 and 5.
^b Isolated yield. ^c Ag₂CO₃ was absent. ^d 10 mol% of AgNO₃ was added in the place of Ag₂CO₃.

1.2 丙炔酸酯和丙炔酰胺与 NFSI 的反应

在以上优化的反应条件下,研究了多种丙炔酸酯和丙炔酰胺分别与 NFSI 的反应.从表 2 可以看出,丙炔酸酯(**1a**~**1k**)都能和 NFSI 反应,产物 **2a**~**2k** 的产率为 36%~68%. 丙炔酰胺 **1l**~**1q** 也能够发生此类反应,产物 **2l**~**2q** 的产率为 35%~71%,但反应比丙炔酸酯慢(约 24 h),并且 *N*-烷基取代的丙炔酰胺 **1r** 和 **1s** 在相同条件下反应,得到非常复杂的混合物,难以分离出相应产物 **2r** 和 **2s**. 值得注意的是,产物 **2a**~**2q** 都是 *Z*-式产物.

表 2 一些丙炔酸衍生物与 NFSI 反应结果^a

Table 2 Results for the reactions of derivatives of propiolic acid with NFSI

1 + (PhSO₂)₂NF $\xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN, reflux}]{\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{L}_3, \text{Na}_2\text{HPO}_4}$ **2**

X = O, NH

2a R' = H, 68%	2f 62%
2b R' = Me, 54%	
2c R' = <i>t</i> -Bu, 52%	
2d R' = Cl, 40%	
2e R' = NO ₂ , 37%	
2g 48%	2h R = Me, 36%
2i R = Et, 43%	2j R = PhCH ₂ , 63%
2k R = PhCH ₂ CH ₂ , 47%	
2l 54%	2m 40%
2n 65%	2o 58%
2p 71%	2q 35%
2r	2s

^a Reaction conditions: **1** (0.7 mmol), NFSI (1.6 equiv.), Ag₂CO₃ (5 mol%), L₃ (10 mol%), Na₂HPO₄ (1.6 equiv.) in 4 mL CH₃CN under reflux in N₂ atmosphere for 12~24 h (monitored by TLC).

此外,我们还尝试了丁-2-炔酸苯酯、丁炔二酸二乙酯在以上条件下与 NFSI 的反应,发现都不能发生反应,说明丙炔酸端位的炔基连有取代基时,阻碍了反应发

生; 苯乙炔和对硝基苯乙炔也不能发生以上氢胺化反应。

1.3 反应机理的探讨

据文献报道, 在铜催化下^[24,5], NFSI 与炔的反应为自由基反应。为了研究丙炔酸衍生物在银催化下与 NFSI 反应是否按自由基机理进行, 进行了以下实验: 向 **1a** (0.7 mmol) 与 NFSI (1.12 mmol) 的反应中, 加入 Na_2HPO_4 (1.12 mmol) 作为添加剂, 加入自由基清除剂 2, 2,6,6-四甲基-1-哌啶氧化物(TMPO, 1.12 mmol) 在 5 mol% 碳酸银和 10 mol% **L**₁ 催化下, 在乙腈中回流反应得到产物 **2a**, 产率为 60%, 与不加 TMPO 的产率接近(表 1, Entry 3), 说明此反应不是自由基机理。另一方面, 文献报道在 Ag^+/NFSI 参与的情况下, 经过高价银离子(Ag^{3+} , Ag^{2+})催化的反应不能实现^[7a,7b], 需要采用氧化能力更强的氟试剂 Selectfluor 代替 NFSI, 将 Ag^+ 氧化为高价银离子^[7]。因此, 碳酸银催化 NFSI 与丙炔酸衍生物的胺化反应可能未经历高价银离子催化过程。为了进一步了解反应机理, 按照文献制备了二苯磺酰亚胺的银盐^[8], 用它代替 NFSI 和碳酸银与 **1a** 反应: **1a** (0.7 mmol), $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Ph})_2$ (1.12 mmol), Na_2HPO_4 (1.12 mmol) 和 1,10-菲罗啉(**L**₁, 0.07 mmol) 混合于乙腈中(4 mL), 在氮气保护下回流 12 h, 以 62% 产率得到产物 **2a**。说明在碳酸银催化的 **1a** 与 NFSI 的氢胺化反应中, 可能生成了二苯磺酰亚胺的银盐, 考虑到自由基机理已排除, 则此反应可能是通过二苯磺酰亚胺负离子对炔的亲核加成进行, 推测反应机理如 Scheme 1 所示。

图式 1 反应机理推测

Scheme 1 Proposed mechanism for the reactions

银离子 Ag^+L 与 NFSI 作用, 生成二苯磺酰亚胺银盐 **A**, 同时氟带着正电荷脱去; 银离子也可以和丙炔酸衍生物络合, 生成环状中间体 **B**; **A** 中的二苯磺酰亚胺负离子 $\text{N}(\text{SO}_2\text{Ph})_2$ 从银离子对面进攻 **B** 的碳碳叁键, 生成中间体 **C**, **C** 从添加剂(如 Na_2HPO_4)中得到一个质子, 生成顺式异构体 **2**。值得注意的是, NFSI 失去带正电荷的氟, 并不意味着反应混合物中存在氟正离子, 而是 NFSI

对反应混合物中一些物质的氧化, 使氟带着带正电荷离去^[9]。由于 NFSI 在加热情况下氧化能力很强, 因此包括原料 **1** 和产物 **2** 在内的反应混合物中的物质可能被氧化^[10], 导致此反应产率不高。

根据以上反应机理, 能够更好地理解 NFSI 与丙炔酸衍生物 **1** 反应的一些现象。由于此反应是亲核加成反应, 碳碳叁键一端的取代基 COXR(表 2, X=O, NH)吸电子能力越强, 反应越易进行, 所以, 丙炔酸酯的反应速度比丙炔酰胺快; 烷基给电子能力较强, 所以 *N*-烷基丙炔酰胺(**1r**, **1s**)几乎不能发生反应; 苯乙炔的碳碳叁键电子密度大于丙炔酸酯和丙炔酰胺, 所以不易发生亲核加成反应; 丁-2-炔酸苯酯和丁炔二酸二乙酯中, 炔的两端都有取代基, 使碳碳叁键的极性变弱, 增加了位阻, 因此亲核加成反应难以进行。配体 **L** 的作用可能是稳定银离子, 从而促进中间体 **A** 离解出二苯磺酰亚胺负离子 $\text{N}(\text{SO}_2\text{Ph})_2$, 有利于对碳碳叁键的亲核加成。由于银离子可以与碳碳叁键和羰基的氧同时络合, 形成环状结构 **B**, 二苯磺酰亚胺负离子只能从环外侧进攻碳碳叁键, 导致产物 **2** 为顺式结构^[3a,3b]。

2 结论

利用碳酸银和 3,4,7,8-四甲基-1,10-菲罗啉作为催化剂, 以磷酸氢二钠作为氢供体, 丙炔酸酯和丙炔酰胺分别与 NFSI 发生氢胺化反应, 得到顺式 *N*-烯基二苯磺酰亚胺类化合物, 为合成 *N*-烯基磺酰亚胺类化合物提供新方法。此反应是通过碳碳叁键的亲核加成进行的, 且具有高度区域选择性和立体选择性。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

安捷伦 LC/MSD TOF 液质联用仪; INOVA 600 MHz 型核磁共振仪(美国瓦里安公司)或 Bruker AV-400 MHz; Nicolet iS 10 FT-IR 红外光谱仪。

丙炔酸甲酯 **1h** 和丙炔酸乙酯 **1i** 购于安耐吉化学公司, 其他丙炔酸酯或丙炔酰胺为自制。乙腈用氢化钙回流干燥; *N,N*-二甲基甲酰胺用 4A 分子筛干燥; 二噁烷用金属钠回流干燥。其他试剂或溶剂均为市售分析纯试剂。

3.2 实验方法

将丙炔酸衍生物 **1** (X=O, NH; 0.7 mmol), NFSI (1.12 mmol, 160 mol%), 碳酸银(0.035 mmol, 5 mol%), 磷酸氢二钠(1.12 mmol, 160 mol%)和 3,4,7,8-四甲基-1,10-菲罗啉(**L**₃, 0.07 mmol, 10 mol%)混合于干燥的乙腈中(4 mL)。在氮气保护下回流, 用薄层色谱监测反应进程。当原料 **1** 消耗完后(丙炔酸酯需要约 12 h, 丙炔酰胺

需要约 24 h), 停止加热; 待反应混合物冷却至室温后, 过滤, 用二氯甲烷洗涤固体. 减压蒸去滤液中的溶剂, 剩下浆状物用柱色谱分离[流动相: $V(\text{石油醚})/V(\text{乙酸乙酯})=4\sim6/1$]提纯得到产物 **2a**~**2q**.

(*Z*)-*N*-2-(苯氧羰基)乙烯基-*N*-苯磺酰基苯磺酰胺(**2a**): 白色固体, 产率 68%. m.p. 112~113 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 8.02 (d, $J=7.8$ Hz, 4H), 7.59 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.48 (t, $J=7.2$ Hz, 4H), 7.30~7.24 (m, 2H), 7.17 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 6.91 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 6.59 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.27 (d, $J=8.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 161.5, 149.9, 139.3, 134.2, 130.5, 129.2, 128.4, 126.8, 126.73, 126.0, 121.5; IR (KBr) ν : 1745, 1646, 1591, 1492, 1448, 1377, 1172, 1090, 922 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NO}_6\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 444.0471, found 444.0576.

(*Z*)-*N*-2-(4-甲氧羰基)乙烯基-*N*-苯磺酰基苯磺酰胺(**2b**): 白色固体, 产率 54%. m.p. 173~174 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 8.02 (d, $J=7.6$ Hz, 4H), 7.61 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.50 (t, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.08 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.78 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.57 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.25 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 2.3 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 161.7, 147.5, 139.2, 135.5, 134.1, 130.2, 129.6, 129.0, 128.3, 126.7, 121.0, 20.9; IR (KBr) ν : 2946, 2867, 1736, 1589, 1449, 1382, 1172, 1085, 909, 754 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{NO}_6\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 458.0732, found 458.0744.

(*Z*)-*N*-2-(4-叔丁苯氧羰基)乙烯基-*N*-苯磺酰基苯磺酰胺(**2c**): 白色固体, 产率 52%. m.p. 229~230 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 8.02 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 7.61 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.51 (t, $J=7.8$ Hz, 4H), 7.29 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 6.83 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 6.57 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.27 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 1.29 (s, 9H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 161.8, 148.8, 147.6, 139.4, 134.3, 130.4, 129.2, 128.5, 126.9, 126.1, 120.8, 34.6, 31.5; IR (KBr) ν : 2964, 1722, 1449, 1386, 1281, 1246, 1173, 1086, 910, 864 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{NO}_6\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 500.1196, found 500.1173.

(*Z*)-*N*-2-(4-氯苯氧羰基)乙烯基-*N*-苯磺酰基苯磺酰胺(**2d**): 白色固体, 产率 40%. m.p. 144~145 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.02 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.63 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.52 (t, $J=7.6$ Hz, 4H), 7.25 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 6.85 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.61 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.25 (d, $J=8.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 161.3, 148.3, 139.3, 134.3, 131.3, 130.8, 129.2, 129.1, 128.4, 126.2, 122.9; IR (KBr) ν : 1746, 1644, 1487, 1450,

1376, 1356, 1252, 1171, 1088, 911, 763, 721 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ClNO}_6\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 478.0180, found 478.0166.

(*Z*)-*N*-2-(4-硝基苯氧羰基)乙烯基-*N*-苯磺酰基苯磺酰胺(**2e**): 白色固体, 产率 37%. m.p. 148~149 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.18 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 8.02 (d, $J=7.6$ Hz, 4H), 7.65 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.53 (t, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.08 (d, $J=9.2$ Hz, 2H), 6.68 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.27 (d, $J=8.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 160.6, 154.6, 145.3, 139.2, 134.4, 131.6, 129.2, 128.4, 125.3, 125.0, 122.5; IR (KBr) ν : 1744, 1591, 1526, 1449, 1391, 1377, 1348, 1227, 1173, 721 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 489.0421, found 489.0419.

(*Z*)-*N*-2-(2-萘氧羰基)乙烯基-*N*-苯磺酰基苯磺酰胺(**2f**): 白色固体, 产率 62%. m.p. 114~115 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 8.04 (d, $J=7.8$ Hz, 4H), 7.79 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.74 (t, $J=9.6$ Hz, 2H), 7.56 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.48~7.42 (m, 6H), 7.32 (d, $J=1.8$ Hz, 1H), 7.07 (dd, $J=2.4$ Hz, 9.0 Hz, 1H), 6.62 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.31 (d, $J=8.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 161.7, 147.6, 139.5, 134.3, 133.6, 131.6, 130.72, 130.70, 129.2, 128.6, 127.8, 126.8, 126.7, 126.6, 125.8, 121.1, 118.7; IR (KBr) ν : 1744, 1638, 1610, 1512, 1448, 1403, 1375, 1232, 1164, 1084, 1047, 963, 803 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{NNaO}_6\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 516.0552, found 516.0546.

(*Z*)-*N*-2-(3,5-二甲基苯氧羰基)乙烯基-*N*-苯磺酰基苯磺酰胺(**2g**): 白色固体, 产率 48%. m.p. 118~119 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.03 (d, $J=7.6$ Hz, 4H), 7.62 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.51 (t, $J=7.6$ Hz, 4H), 6.80 (s, 1H), 6.56 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.49 (s, 2H), 6.25 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 2.26 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 161.6, 149.8, 139.4, 138.9, 134.1, 130.3, 129.1, 128.5, 127.7, 126.9, 119.0, 21.2; IR (KBr) ν : 2921, 2861, 1752, 1618, 1589, 1449, 1381, 1363, 1172, 1085, 909 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{NO}_6\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 472.0883, found 444.0862.

(*Z*)-*N*-2-(甲氧羰基)乙烯基-*N*-苯磺酰基苯磺酰胺(**2h**): 白色固体, 产率 36%. m.p. 95~96 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.02 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.70 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.57 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.45 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.10 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 3.39 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 163.3, 139.5, 134.1, 129.7, 129.0, 128.4, 127.4, 51.5; IR (KBr) ν : 2955, 1717, 1449, 1434, 1361, 1176, 1086, 916, 732 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for

$C_{16}H_{16}NO_6S_2$ $[M+H]^+$ 382.0414, found 382.0411.

(*Z*)-*N*-2-(乙氧羰基)乙烯基-*N*-苯磺酰基苯磺酰胺 (**2i**): 白色固体, 产率 43%. m.p. 91~92 °C; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.01 (d, $J=7.2$ Hz, 4H), 7.67 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.56 (t, $J=7.8$ Hz, 4H), 6.45 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.09 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 3.91 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 1.02 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 163.1, 139.7, 134.2, 129.4, 129.10, 128.5, 127.7, 61.1, 13.9; IR (KBr) ν : 2938, 1721, 1450, 1435, 1363, 1176, 1084, 915, 731 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $C_{17}H_{18}NO_6S_2$ $[M+H]^+$ 396.0576, found 396.0581.

(*Z*)-*N*-2-(苯甲氧羰基)乙烯基-*N*-苯磺酰基苯磺酰胺 (**2j**): 白色固体, 产率 63%. m.p. 68~69 °C; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.00 (d, $J=7.8$ Hz, 4H), 7.62 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.49 (t, $J=7.8$ Hz, 4H), 7.36~3.30 (m, 3H), 7.28~7.22 (m, 2H), 6.46 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.14 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 4.96 (s, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 162.8, 139.4, 135.3, 134.2, 130.0, 129.0, 128.7, 128.5, 128.4, 128.3, 127.2, 66.7; IR (KBr) ν : 2930, 1736, 1650, 1450, 1385, 1283, 1177, 1084, 911, 809, 764, 730 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $C_{22}H_{19}NNaO_6S_2$ $[M+Na]^+$ 480.0551, found 480.0554.

(*Z*)-*N*-2-(苯乙氧羰基)乙烯基-*N*-苯磺酰基苯磺酰胺 (**2k**): 白色固体, 产率 47%. m.p. 98~100 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.02 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 7.66 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.49 (t, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.31~7.22 (m, 3H), 7.13 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.48 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.10 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 4.05 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 2.71 (t, $J=7.6$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 162.8, 139.6, 137.4, 134.1, 129.7, 129.0, 128.9, 128.52, 128.48, 127.5, 126.6, 65.4, 34.6; IR (KBr) ν : 2934, 1728, 1450, 1386, 1362, 1264, 1240, 1173, 1085, 911, 760 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $C_{23}H_{22}NO_6S_2$ $[M+H]^+$ 472.0883, found 472.0861.

(*Z*)-*N*-2-(苯氨基甲酰基)乙烯基-*N*-苯磺酰基苯磺酰胺 (**2l**): 白色固体, 产率 54%. m.p. 190~191 °C; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.75 (s, 1H), 8.00 (d, $J=7.8$ Hz, 4H), 7.58 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.45 (t, $J=6.6$ Hz, 4H), 7.32 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.27~7.20 (m, 2H), 7.09 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 6.38 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.05 (d, $J=8.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 160.3, 138.0, 137.4, 135.2, 134.7, 129.4, 128.8, 128.5, 124.7, 124.3, 119.8; IR (KBr) ν : 3350, 1670, 1600, 1543, 1492, 1444, 1371, 1321, 1241, 1162, 1082, 903, 815 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $C_{21}H_{19}N_2O_5S_2$ $[M+H]^+$ 443.0735, found 443.0742.

(*Z*)-*N*-2-(2,4,6-三甲基苯氨基甲酰基)乙烯基-*N*-苯磺酰基苯磺酰胺 (**2m**): 白色固体, 产率 40%. m.p. 198~199 °C; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.09 (s, 1H), 8.00 (d, $J=7.8$ Hz, 4H), 7.69 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.56 (t, $J=7.8$ Hz, 4H), 6.82 (s, 2H), 6.47 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.09 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 2.24 (s, 3H), 1.93 (s, 6H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 161.4, 138.3, 137.2, 135.2, 134.8, 134.5, 134.4, 129.5, 129.0, 128.9, 123.4, 21.0, 18.4; IR (KBr) ν : 1672, 1620, 1581, 1518, 1480, 1449, 1374, 1162, 1092, 1084, 953, 710 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $C_{24}H_{25}N_2O_5S_2$ $[M+H]^+$ 485.1205, found 485.1211.

(*Z*)-*N*-2-(4-氯苯氨基甲酰基)乙烯基-*N*-苯磺酰基苯磺酰胺 (**2n**): 淡黄固体, 产率 65%. m.p. 158~159 °C; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.79 (s, 1H), 7.99 (d, $J=7.8$ Hz, 4H), 7.60 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.47 (t, $J=8.4$ Hz, 4H), 7.30~7.25 (m, 2H), 7.22~7.17 (m, 2H), 6.37 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 6.07 (d, $J=8.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 160.3, 138.0, 136.0, 134.9, 134.8, 129.6, 129.5, 128.8, 128.5, 124.6, 121.0; IR (KBr) ν : 3338, 1678, 1597, 1536, 1490, 1448, 1371, 1255, 1162, 1090, 899, 750 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $C_{21}H_{18}ClN_2O_5S_2$ $[M+H]^+$ 477.0340, found 477.0343.

(*Z*)-*N*-2-(3-氯苯氨基甲酰基)乙烯基-*N*-苯磺酰基苯磺酰胺 (**2o**): 淡黄固体, 产率 58%. m.p. 144~146 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.78 (s, 1H), 8.00 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.61 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.49 (t, $J=7.6$ Hz, 4H), 7.43 (s, 1H), 7.16~7.07 (m, 3H), 6.37 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.08 (d, $J=8.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 160.4, 138.3, 137.9, 134.7, 134.6, 134.3, 129.7, 129.4, 128.4, 124.9, 124.6, 119.8, 117.7; IR (KBr) ν : 3347, 1691, 1594, 1535, 1481, 1449, 1380, 1170, 1084, 934, 683 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $C_{21}H_{18}ClN_2O_5S_2$ $[M+H]^+$ 477.0340, found 477.0341.

(*Z*)-*N*-2-(3,5-二氟苯氨基甲酰基)乙烯基-*N*-苯磺酰基苯磺酰胺 (**2p**): 白色固体, 产率 71%. m.p. 141~142 °C; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.08 (s, 1H), 8.01 (d, $J=7.6$ Hz, 4H), 7.75 (s, 2H), 7.61~7.54 (m, 3H), 7.47 (t, $J=8.00$ Hz, 4H), 6.40 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 6.17 (d, $J=8.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 160.9, 138.6, 138.0, 134.8, 134.2 (d, $J=12$ Hz), 132.2 (q, $J=33.4$ Hz), 129.6, 128.5 (d, $J=9.9$ Hz), 125.88 (d, $J=13.5$ Hz), 123.10 (q, $J=278.5$ Hz), 119.4, 117.9; IR (KBr) ν : 3336, 1693, 1582, 1481, 1449, 1381, 1271, 1134, 1170, 1084, 893 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $C_{23}H_{17}F_6N_2O_5S_2$ $[M+H]^+$ 579.0482, found 579.0478.

(*Z*)-*N*-2-(氨甲酰基)乙烯基-*N*-苯磺酰基苯磺酰胺 (**2q**): 白色固体, 产率 35%. m.p. 185~186 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 8.02 (d, *J*=7.4 Hz, 4H), 7.72 (t, *J*=6.2 Hz, 2H), 7.59 (t, *J*=7.4 Hz, 4H), 6.67 (s, 1H), 6.26 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 6.04 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 5.45 (s, 1H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 164.5, 138.3, 134.9, 133.9, 129.5, 128.7, 124.7. IR (KBr) ν: 3364, 3206, 1679, 1593, 1486, 1449, 1374, 1293, 1162, 1085, 984 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for C₁₅H₁₅N₂O₅S₂ [M+H]⁺ 367.0422, found 367.0416.

辅助材料(Supporting Information) 产物 **2a**~**2q** 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:
 - (a) Xiong, T.; Li, Y.; Lv, Y.; Zhang, Q. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6831.
 - (b) Sun, K.; Li, Y.; Xiong, T.; Zhang, J.; Zhang, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1694.
 - (c) Boursalian, G. B.; Ngai, M.-Y.; Hojczyk, K. N.; Ritter, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13278.
 - (d) Ni, Z.-K.; Zhang, Q.; Xiong, T.; Zheng, Y.-Y.; Li, Y.; Zhang, H.-W.; Zhang, J.-P.; Liu, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 1244.
 - (e) Wang, S.; Ni, Z.; Huang, X.; Wang, J.; Pan, Y. *Org. Lett.* **2014**, 16, 5648.
 - (f) Kawakami, T.; Murakami, K.; Itami, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 2460.
 - (g) Wang, X.; Lei, B.; Ma, L.; Jiao, H.; Xing, W.; Chen, J.; Li, Z. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 4284.
 - (h) Yin, Y.; Xie, J.; Huang, F.-Q.; Qi, L.-W.; Zhang, B. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 1037.
 - (i) Xie, J.; Wang, Y.-W.; Qi, L.-W.; Zhang, B. *Org. Lett.* **2017**, 19, 1148.
 - (j) Jin, L.; Zeng, X.; Li, S.; Hong, X.; Qiu, G.; Liu, P. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 3986.
 - (k) Miao, L.; Shao, Z.; Shi, C.; Ma, L.; Wang, F.; Fu, R.; Gao, H.; Li, Z. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 7331.
- [2] For selected examples:
 - (a) Trenner, J.; Depken, C.; Weber, T.; Breder, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 8952.
 - (b) Zhang, H.; Pu, W.; Xiong, T.; Li, Yan.; Zhou, X.; Sun, K.; Liu, Q.; Zhang, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 2529.
 - (c) Zhang, B.; Studer, A. *Org. Lett.* **2014**, 16, 1790.
 - (d) Zheng, G.; Li, Y.; Han, J.; Xiong, T.; Zhang, Q. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 7011.
 - (e) Qiu, S.; Xu, T.; Zhou, J.; Guo, Y.; Liu, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2856.
 - (f) Sun, J.; Zheng, G.; Xiong, T.; Zhang, Q.; Zhao, J.; Zhang, Q.; Li, Y. *ACS Catal.* **2016**, 6, 3674.
 - (g) Xia, X.-F.; Zhu, S.-L.; Liu, J.-B.; Wang, D.; Liang, Y.-M. *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 12482.
 - (h) Weng, S.-S.; Zhang, J.-W. *ChemCatChem* **2016**, 8, 3720.
 - (i) Wang, D.; Wang, F.; Chen, P.; Lin, Z.; Liu, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 2054.
 - (j) Li, D.; Mao, T.; Huang, J.; Zhu, Q. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 3450.
 - (k) Weng, W.-Z.; Sun, J.-G.; Li, P.; Zhang, B. *Chem.-Eur. J.* **2017**, 23, 9752.
 - (l) Reddy, C. R.; Prajapati, S. K.; Ranjan, R. *Org. Lett.* **2018**, 20, 3128.
 - (m) Lei, B.; Wang, X.; Ma, L.; Li, Y.; Li, Z. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, 16, 3109.
 - (n) Lei, B.; Miao, Q.; Ma, L.; Fu, R.; Hu, F.; Nia, N.; Li, Z. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17, 2126.
- [3] (a) Zhang, G.; Zheng, G.; Xu, G.; Zhang, Q.; Xiong, T.; Zhang, Q. *Org. Chem. Front.* **2017**, 4, 1420.
- (b) Yang, Z.; Yang, S.; Haroone, M. S.; He, W.; Xu, J. *Tetrahedron* **2017**, 73, 3338.
- (c) Deng, Z.; Wei, J.; Liao, L.; Huang, H.; Zhao, X. *Org. Lett.* **2015**, 17, 1834.
- [4] (a) Zheng, G.; Zhao, J.; Li, Z.; Zhang, Q.; Sun, J.; Sun, H.; Zhang, Q. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 3513.
- (b) Wang, Y.; Liu, L.; Wang, G.; Ouyang, H.; Ji, L. Y. *Green Chem.* **2018**, 20, 604.
- [5] (a) Wang, W.; Liu, L.; Chang, W.; Li, J. *Chem.-Eur. J.* **2018**, 24, 8542.
- (b) Sun, J.; Zheng, G.; Fu, Y.; Wang, L.; Li, Y.; Zhang, Q. *Org. Lett.* **2018**, 20, 5597.
- [6] Hall, J. R.; Plowman, R. A.; Prest, H. S. *Aust. J. Chem.* **1965**, 18, 1345.
- [7] (a) Zhang, C.; Li, Z.; Zhu, L.; Yu, L.; Wang, Z.; Li, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 14082.
- (b) Li, Z.; Song, L.; Li, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 4640.
- (c) Tang, P.; Furuya, T.; Ritter, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 12150.
- (d) Liang, T.; Neumann, C. N.; Ritter, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 8214.
- [8] Stetter, H.; Hansmann, H. *Chem. Ber.* **1957**, 90, 2728.
- [9] (a) Cartwright, M.; Woolf, A. A. *J. Fluorine Chem.*, **1981**, 19, 101.
- (b) Jing, L.; Jin, H.; Guan, M.; Wu, X.; Wang, Q.; Wu, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, 38, 692 (in Chinese).
- (景丽, 金辉, 管玫, 武潇华, 王乾韬, 吴勇, 有机化学, **2018**, 38, 692.)
- (c) Zhu, W.; Hu, X.; Wang, F.; Yang, X.; Wu, X. *Chin. J. Chem.* **2015**, 33, 220.
- [10] (a) Yang, Z.; Yang, S.; Xu, J. *Tetrahedron* **2017**, 73, 3240.
- (b) Differding, E.; Ofner, H. *Synlett* **1991**, 187.

(Li, L.; Fan, Y.)