铁卟啉类化合物催化乙烯基硫醚和重氮化合物间的环丙烷化和 C—S 键断裂的竞争反应

闫晓静^a 李 畅^{*,b} 靳智雄^a 徐孝菲^a 陈维伟^a 潘远江^{*,a}^(a) 浙江大学化学系 杭州 310027)^(b) 浙江中医药大学生命科学学院 杭州 310053)

摘要 建立了一种能够选择性地发生环丙烷化反应和 C—S 键断裂反应的催化体系. 对于乙烯基苯基硫醚和重氮乙腈(通过原位策略制备)间的反应, 在氯化血红素的催化作用下, 可得到环丙烷化反应产物; 在铁酞菁的催化作用下, 则得到 C—S 键断裂反应产物. 该反应体系无需惰性气体保护、无需高温、室温下搅拌 1 h 即可以中等到优秀的产率获得对应的目标产物.

关键词 氯化血红素; 重氮化合物; 硫叶立德; 环丙烷化反应; C—S 键断裂反应

Iron Porphyrin Complexes Catalyzed Cyclopropanation Reactions and C—S Bond Cleavage Reactions for Phenyl Vinyl Sulfides and Diazoareagents

Yan, Xiaojing^a Li, Chang^{*,b} Jin, Zhixiong^a Xu, Xiaofei^aChen, Weiwei^a Pan, Yuanjiang^{*,a}^(a) Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)^(b) College of Life Science, Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 310053)

Abstract A catalytic system capable of selectively promoting the cyclopropanation reaction and C—S bond cleavage reaction was established. For the reactions between phenyl vinyl sulfide and diazoacetone nitrile (generated by *in situ* method), the cyclopropanation reaction products were obtained under the catalysis of hemin chloride, and the C—S bond cleavage reaction products were generated in the presence of FePc. All the reactions were operated without inert gas protection or high temperature, and the target products were obtained by stirring at room temperature for 1 h in moderate to excellent yields.

Keywords hemin; diazo compound; sulfonium ylide; cyclopropanation reaction; C—S bond cleavage reaction

硫醚类化合物是一类重要的有机硫化物, 在材料科学、化学化工和生物医疗等方面^[1]发挥着巨大的作用, 例如用于治疗哮喘的粉吸入剂 Advair Diskus、用于治疗糖尿病的 Actos 和用于治疗精神疾病的 Seroquel 等(图 1). 统计信息表明, 2009 年美国前十种畅销药品中有七种是硫醚类化合物及其衍生物^[1].

乙烯基硫醚化合物中既含有硫原子也含有碳碳双键, 因此它能发挥双重作用. 一方面, 硫原子可以被氧

化生成亚砷或者砷类化合物^[2], 得到很多药物的重要前体^[3]; 另一方面, 碳碳双键可以被改造, 已有很多相关反应被报道(图 2). Kobayashi 等发现, 在不同的条件下乙烯基硫醚可以与席夫碱发生 Diels-Alder (D-A) 反应, 生成噻啉产物^[4]; 另外, 碳碳双键还可以与卤代烃发生偶联反应^[5]、马氏加成反应^[6]和反马氏加成反应^[7]. 不仅如此, 碳碳双键还可以和强吸电子的烯烃发生偶联反应, 实现碳链的增长^[8]; 同时, Zard 课题组^[9]报道, 乙

* Corresponding authors. E-mail: panyuanjiang@zju.edu.cn; lichang@zju.edu.cn

Received June 21, 2020; revised August 9, 2020; published online August 18, 2020.

Dedicated to the 40th anniversary of Chinese Journal of Organic Chemistry.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21532005, 21502168) and the National Key R&D Program of China (No. 2016YFF0200503).

国家自然科学基金(Nos. 21532005, 21502168)和国家重点研发(No. 2016YFF0200503)资助项目.

图1 2009年美国畅销药品中的部分硫化物^[11]

Figure 1 Some top selling drugs in the USA in 2009 contain sulfur.

Figures in italics are total retail sales in dollars

烯基硫醚类化合物可通过自由基烷基化作用, 得到新的碳碳双键上含四取代的乙烯基硫醚产物. 除了上述过程

外, 苯基乙烯基硫醚也是材料科学不可缺少的重要组成部分, 可作为聚合物单体与苯乙烯发生碳碳双键的加聚反应, 将硫原子引入到高分子材料中, 增加其应用价值, 例如增大聚合物材料的折射率等^[10]. 随着重氮化合物的普及, 乙烯基硫醚类化合物与重氮化合物的反应也引起了学者的关注, 两者反应可生成环丙烷化反应产物^[11]、含氮氧杂环的产物^[12]和 C—H 键插入反应的产物^[13](图 2). 例如, Fasan 课题组报道, 在金属蛋白的作用下, 苯基乙烯基硫醚化合物可与重氮乙腈发生反应, 生成具有高度手型选择性的环丙烷化产物^[11d-11e] (Scheme 1a).

C—S 键断裂反应也是硫醚转化的重要组成部分^[14], 乙基硫醚、异丙基硫醚和烯丙基硫醚类化合物都曾被报道可以发生 C—S 键断裂反应^[15]. 而对于乙烯基硫醚, 仅有极少量的工作涉及到 C—S 键断裂反应^[16], 并且这些反应往往需要使用贵金属作为催化剂, 或者在高温条件下才能进行(Scheme 1b). 另外, 尽管乙基硫醚类化合物作为化学反应中重要的合成子, 能够发生多样的化学反应, 但是过去的研究工作并不能调控其化学反应的方

图2 已报道的乙烯基硫醚相关反应

Figure 2 Some reported works about vinyl sulfides

向.

(a) Fasan's work

(b) Schmink's work

(c) This work

图式 1 C—S 键相关转化的策略

Scheme 1 Strategies involving C—S bond transformation

本课题组前期的研究表明, 氯化血红素(hemin)作为一种结构简单、生物相容性好的铁卟啉类化合物, 能够高效地催化重氮化合物参与一些重要的化学反应, 比如 N—H 键插入反应^[17]、[2,3]-Sigmatropic 重排反应^[18]、Intercepted [2,3]-Sigmatropic 重排反应^[15c]、Sommelet-Hauser 重排反应^[19]和[1,2]-Steven 重排^[19]反应。上述催化体系具有条件温和(不高于 40 °C、水相体系、无需惰性气体保护)、底物普适性广、产物产率高同时操作简便等特点。陆续报道的有关氯化血红素作为催化剂^[20]或者以血红素(heme)作为催化中心的反应^[21]进一步证实了这类化合物具有高效的催化性能。在本工作中, 我们将继续采用氯化血红素作为催化剂, 探究其在乙烯基硫醚类化合物和重氮化合物反应中的催化活性。研究发现, 苯基乙烯基硫醚可以与重氮乙腈^[22]通过原位策略, (即 *in situ* 策略)制备顺利地发生反应, 并且两种不同的铁卟啉类催化剂能够调控其反应的发展方向: 当以氯化血红素作为催化剂时主要得到环丙烷化反应的产物; 而当以铁酞菁(FePc)作为催化剂时则主要得到 C—S 键断裂反应的产物(Scheme 1c)。

2 结果与讨论

以苯基乙烯基硫醚(**1a**, 0.2 mmol)和重氮乙腈(**2a**, 8 equiv.), 通过原位策略^[23]制备。作为反应的模板底物, 使用氯化血红素作为催化剂, 探究两者之间的化学反应。最后以 90%和 10%的收率分别得到环丙烷化反应产物(**3a**)和 C—S 键断裂反应产物(**4a**), 如 Scheme 2 所示。

图式 2 氯化血红素催化的乙烯基硫醚和重氮乙腈的反应

Scheme 2 Reaction of vinyl sulfide with diazoacetonitrile catalyzed by hemin

对反应条件进一步优化的结果如表 1 所示。当不使用任何催化剂时, 反应不能发生(Entry 1)。不使用任何溶剂时(本身反应体系内有 1 mL 的水), 反应可顺利进行, **3a** 的产率可达 60% (Entry 2)。在 Entry 2 的基础上向体系中加入 20 mol%的曲拉通 X-100 后, **3a** 产率增至

表 1 环丙烷化反应条件优化^a

Table 1 Optimization of the cyclopropanation reaction conditions

Entry	2a/1a	Cat. (mol%)	Solvent ^c /mL	Time/h	T/°C	Yield ^b /%
1	5	—	—	10	40	0
2	5	Hemin (10)	—	10	40	60
3	5	Hemin (10)	CHCl ₃	10	40	85
4	5	Hemin (10)	DCM	10	40	75
5	5	Hemin (1)	CHCl ₃	10	40	36
6	5	Hemin (2.5)	CHCl ₃	10	40	60
7	5	Hemin (5)	CHCl ₃	10	40	68
8	5	Hemin (20)	CHCl ₃	10	40	88
9	1	Hemin (10)	CHCl ₃	10	40	23
10	2	Hemin (10)	CHCl ₃	10	40	48
11	4	Hemin (10)	CHCl ₃	10	40	62
12	8	Hemin (10)	CHCl ₃	10	40	92
13	8	Hemin (10)	CHCl ₃	10	0	60
14	8	Hemin (10)	CHCl ₃	10	r.t.	91
15	8	Hemin (10)	CHCl ₃	1	r.t.	90
16	8	Hemin (10)	CHCl ₃	3	r.t.	91
17	8	Hemin (10)	CHCl ₃	6	r.t.	90
18	8	Cu(II) protoporphyrin IX (10)	CHCl ₃	10	r.t.	0
19	8	FeCl ₃ ·6H ₂ O (10)	CHCl ₃	10	r.t.	0
20	8	FePc (10)	CHCl ₃	10	r.t.	0
21	8	FeTPPCL (10)	CHCl ₃	10	r.t.	0

^a Reaction conditions: 0.2 mmol of **1a**, diazoacetonitrile (generated by *in situ* method) and catalyst were dissolved in 1 mL of H₂O and different solvents at ambient temperature with stirring. ^b Yields were determined by ¹H NMR analysis of the crude reaction mixtures. For product **3a**, *dr* = 1: 1, without *ee* value.

^c For the solvent, except for CHCl₃ and DCM are 100 μL, the volume of other solvent is 1.25 mL.

78%, 这个结果再次证实了曲拉通 X-100 能够抑制氯化血红素的聚集同时增加反应的催化效率^[15b-15c,17-18]. 当使用二氯甲烷(DCM)作为溶剂时, **3a** 的产率为 75% (Entry 4), 而当使用三氯甲烷(CHCl_3)作为溶剂时, 环丙烷化产物的产率可增至 85% (Entry 3), 高于使用其它有机溶剂时的产率, 例如, *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲亚砜(DMSO)、乙酸乙酯(EA)、乙腈(MeCN)、丙酮(Actone)、甲醇(MeOH)和甲苯(Toluene)等, 因此选择 CHCl_3 为最优溶剂进行下一步条件筛选.

考察了氯化血红素的量(Entries 5~8)、重氮乙腈的量(Entries 9~12)、反应的温度(Entries 13, 14)和反应的时间(Entries 15~17)等条件, 得到上述参数各自最优的数值. 对反应的催化剂也进行了优化. 使用 $\text{Cu(II)protoporphyrinIX}$ (Entry 18)和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Entry 19)作为催化剂时, 不能得到任何环丙烷化反应的产物和 C—S 键断裂反应的产物; 而使用 FePc 和四苯基卟啉氯化铁(FeTPPcI)作为催化剂时, 能够专一地获得 C—S 键断裂反应的产物 **4a**, 产率分别为 92% (Entry 20)和 60% (Entry 21).

综上所述, 确定了氯化血红素催化苯基乙烯基硫醚和重氮乙腈反应生成环丙烷化产物的最优反应条件: 催化剂的用量为 10 mol%、重氮乙腈为 8 equiv.、反应温度为室温、溶剂为 CHCl_3 、反应时间 1 h、无需惰性气体保护, 同时用于原位方式制备重氮化合物的水也无需脱气, 目标产物的产率高达 90% (Entry 15).

另一方面, 选择 FePc 作为催化剂, 对乙烯基苯基硫醚与重氮乙腈间的 C—S 键断裂反应进行优化, 结果如表 2 所示. 考察了反应的溶剂(Entries 1~5)、催化剂用量(Entries 6~9)、重氮乙腈用量(Entries 10~14)、反应时间(Entries 15~17)和反应温度(Entries 18~20), 最终得到了最优的反应条件: FePc 的最优用量为 2.5 mol%、重氮乙腈为 5 equiv.、反应的温度为室温、反应时间仅需 1 h、无需惰性气体保护, 同时用于原位制备重氮乙腈的水无需脱气, 此时目标产物的产率高达 95% (Entry 15).

确定最优的反应条件后, 对氯化血红素催化的环丙烷化反应的底物活性进行拓展, 结果如表 3 所示. 此催化体系可以包容绝大部分芳香硫醚底物. 当苯环上的取代基为卤素(**1b**~**1f**)、三氟甲基(**1g**)、甲氧基(**1h**~**1j**)、烷基(**1k**~**1o**)和酯基(**1p**)时, 对应的底物都能被兼容, 并且得到中等到优秀的环丙烷化产率(67%~92%).

同时, 取代基位置对此环丙烷化反应的进行没有明显的影响, 苯环上邻位、间位和对位上的氢原子分别被氯原子或者甲氧基取代时, 对应的底物都能以优秀的产率得到目标产物(**1b**~**1d**, 80%~91%; **1h**~**1j**, 84%~

表 2 C—S 键断裂反应条件优化^a
Table 2 Optimization of the C—S cleavage reaction conditions

Entry	2a/1a	Cat. (mol%)	Solvent ^c /mL	Time/h	$T/^\circ\text{C}$	Yield ^b /%
1	5	FePc (10)	—	10	r.t.	70
2	5	FePc (10)	DCM	10	r.t.	96
3	5	FePc (10)	DMF	10	r.t.	94
4	5	FePc (10)	EA	10	r.t.	41
5	5	FePc (10)	MeOH	10	r.t.	27
6	5	FePc (1)	DCM	10	r.t.	88
7	5	FePc (2.5)	DCM	10	r.t.	96
8	5	FePc (5)	DCM	10	r.t.	97
9	5	FePc (20)	DCM	10	r.t.	97
10	2	FePc (2.5)	DCM	10	r.t.	56
11	4	FePc (2.5)	DCM	10	r.t.	87
12	6	FePc (2.5)	DCM	10	r.t.	95
13	8	FePc (2.5)	DCM	10	r.t.	95
14	10	FePc (2.5)	DCM	10	r.t.	96
15	5	FePc (2.5)	DCM	1	r.t.	95
16	5	FePc (2.5)	DCM	3	r.t.	96
17	5	FePc (2.5)	DCM	6	r.t.	96
18	5	FePc (2.5)	DCM	1	0	77
19	5	FePc (2.5)	DCM	1	40	94
20	5	FePc (2.5)	DCM	1	80	95

^a Reaction conditions: 0.2 mmol of **1a**, diazoacetonitrile (generated by *in situ* method) and FePc were dissolved in 1 mL of H_2O and different solvents at ambient temperature with stirring. ^b Yields were determined by ^1H NMR analysis of the crude reaction mixtures. ^c For the solvent, except for CHCl_3 and DCM are 100 μL , the volume of other solvent is 1.25 mL.

88%). 另外, 取代基的电子效应对于整个反应的进行也没有影响, 含有给电子基团(**1h**~**1p**)和吸电子基团(**1b**~**1g**)的底物都能很好地适用于此反应体系.

在最优的反应条件下, 我们对 FePc 催化的 C—S 键断裂反应的底物进行了拓展. 结果如表 4 所示. 这个催化体系也能很好的包容环丙烷化反应中的硫醚底物, 以中等到优秀的产率得到对应的目标产物(68%~95%). 同时对于所考察的硫醚底物, 苯环上的取代基也无明显的位置效应和电子效应. 苯环上邻位、间位和对位上的氢原子分别被氯原子或者甲氧基取代时, 对应的目标产物的产率无显著差异(**1b**~**1d**, 75%~81%; **1h**~**1j**, 69%~85%). 另外, 含吸电子取代基(如卤素原子和三氟甲基等)和给电子取代基(如烷基和甲氧基等)的底物都能够顺利地发生反应.

对于 FePc 催化的 C—S 键断裂反应, 考察了重氮底物在此体系中的反应活性, 结果见表 5. 在最优的反应条件下, 4 个通过原位方法制备的重氮化合物: 重氮乙酸甲酯(**2b**)、重氮乙酸乙酯(**2c**)、重氮乙酸叔丁酯(**2d**)

表3 考察环丙烷化反应中不同取代的硫醚的反应活性^{a,b}

Table 3 Investigation of diverse substituted sulfides for the cyclopropanation reaction

^a Reaction conditions: 0.2 mmol of sulfide, diazoacetone (8.0 equiv., generated by *in situ* method) and hemin (13 mg, 10 mol%) were dissolved in 1 mL of H₂O at ambient temperature with stirring for 1 h. ^b Yields were determined by ¹H NMR analysis of the crude reaction mixtures. Values in the parentheses are isolated yields. For all products, *dr* = 1: 1, without *ee* value.

和重氮三氟乙烷(2e), 均能顺利地与苯基乙烯基硫醚发生反应, 最终以 55%~86%的产率得到对应的 C—S 键断裂的反应产物(55%~86%)。

最后, 对上述反应的机理进行了初步推断。如 Scheme 3 所示, 重氮化合物与这两种铁卟啉催化剂分别形成对应的金属卡宾中间体 **I**^[24], 并释放出一分子的氮气。然后, 在这两种催化剂的分别作用下, 底物乙烯基硫醚(1a)与金属卡宾中间体沿两条不同路径转化。对于氯化血红素催化的环丙烷化反应, 如路径 a 所示, 经过协同插入过程^[11e], 经由中间体 **II**, 最后得到环丙烷化的目标产物 3a。对于 FePc 催化的 C—S 键断裂反应, 如路径 b 所示, 乙烯基硫醚与金属卡宾先形成硫叶立德中间体^[25], 此中间体进一步被溶液中的氯离子捕获^[14c,15c], 经过亲核进攻, 经过中间体 **III**, 发生 C—S 键断裂反应, 最终得到目标产物 4a。

表4 考察 C—S 键断裂反应中不同取代的硫醚的反应活性^{a,b}

Table 4 Investigation of diverse substituted sulfides for the C—S bond cleavage reaction

^a Reaction conditions: 0.2 mmol of sulfide, diazoacetone (5.0 equiv., generated by *in situ* method) and FePc (3.7 mg, 2.5 mol%) were dissolved in 1 mL of H₂O and 100 μL DCM at ambient temperature with stirring for 1 h. ^b Yields were determined by ¹H NMR analysis of the crude reaction mixtures. Values in the parentheses are isolated yields.

表5 C—S 键断裂反应中重氮化合物的拓展^{a,b}

Table 5 Investigation of diverse various diazo esters for the C—S bond cleavage reaction

^a Reaction conditions: 0.2 mmol of sulfide, diazoesters (5.0 equiv., generated by *in situ* method) and FePc (2.5 mol%) were dissolved in 1 mL of H₂O and 100 μL DCM at ambient temperature with stirring for 1 h. ^b Yields were determined by ¹H NMR analysis of the crude reaction mixtures. Values in the parentheses are isolated.

图式3 反应机理

Scheme 3 Plausible mechanism

3 结论

本工作使用两种不同的铁卟啉类化合物作为催化剂,促使芳基乙烯基硫醚和重氮化合物在几乎相同的条件下选择性地生成不同的产物.以氯化血红素作为催化剂时,主要得到环丙烷化反应的产物;以铁酞菁作为催化剂时主要得到 C—S 键断裂反应的产物.两种催化剂均表现出较高的催化活性,能以中等到优秀的产率得到对应的目标产物.同时两种体系均无需高温和惰性气体保护,在室温下反应 1 h 即可完成,兼具低能耗和高效率的优势.

4 实验部分

4.1 仪器与试剂

核磁共振仪型号为 Bruker ARX-400(其中 ^1H NMR 为 400 MHz, ^{13}C NMR 为 100 MHz); 高分辨质谱(HR-MS)有 Shimadzu LC/MS IT-TOF 和 Waters Micromass GCT Premier 两种.实验中所用到的溶剂或试剂均为分析纯,购买后未对它们做进一步处理,直接使用.实验过程中通过薄层色谱法监测实验的进度,分离化合物使用的硅胶为 200~300 目,生产厂家为青岛海洋化工.注射泵为国产(欣卡电子科技,三通道).制备硫醚底物所用的硫酚和苯基乙烯基硫醚(**1a**)均为商业购买.

4.2 实验方法

4.2.1 苯基乙烯基硫醚的制备

乙烯基硫醚底物参考文献[26]合成.向装有硫酚(421 μL , 1 equiv., 4 mmol)、无水醋酸钠(NaOAc , 10 mg, 3 mol%, 0.12 mmol)和催化剂 $[\text{IrCl}(\text{cod})_2]$ (28 mg, 1 mol%, 0.04 mmol)的甲苯(4 mL)溶液中加入乙酸乙酯(736

μL , 2 equiv., 8 mmol),然后将整个反应瓶密封,使用惰性气体进行保护,接着在 100 $^\circ\text{C}$ 下反应 24 h.反应完成后加入少量乙醚进行淬灭,减压蒸馏浓缩,最后使用硅胶柱对粗产物进行分离得到最终产物,洗脱剂为 V (石油醚): V (乙酸乙酯)=100:1.

4.2.2 血红素催化苯基乙烯基硫醚类化合物与重氮乙腈间的环丙烷化反应

在一个 15 mL 的反应瓶中一次性放入底物乙烯基硫醚(0.2 mmol)、氨基乙腈盐酸盐(151 mg, 8.0 equiv.)、氯化血红素(13.1 mg, 10 mol%)、 CHCl_3 (100 μL)和水(1.0 mL),然后将反应瓶封口后置于室温下磁力搅拌,待搅拌均匀后,通过注射泵向反应体系中加入 0.4 mL 的亚硝酸钠溶液($c=4.8$ mol/L, 9.6 equiv., 132.5 mg, 时间 4 h).滴加完成后,再反应 1 h.反应结束后用乙酸乙酯(2 mL)和等体积饱和食盐水萃取 2~3 次,无水硫酸钠干燥有机相,然后减压蒸馏浓缩,最后使用硅胶柱对粗产物进行分离得到最终产物,洗脱剂为 V (石油醚): V (乙酸乙酯)=20:1.

4.2.3 FePc 催化苯基乙烯基硫醚与重氮乙腈的 C—S 键断裂反应

在一个 15 mL 的反应瓶中一次性放入底物乙烯基硫醚(0.2 mmol)、氨基乙腈盐酸盐(94 mg, 5.0 equiv.)、FePc (3.7 mg, 2.5 mol%)、DCM (100 μL)和水(1.0 mL),然后将反应瓶封口后置于室温下磁力搅拌,待搅拌均匀后,通过注射泵向反应体系中加入 0.25 mL 的亚硝酸钠溶液($c=4.8$ mol/L, 6.0 equiv., 82.8 mg, 时间 2.5 h).反应结束后使用乙酸乙酯(2 mL)和等体积饱和食盐水萃取 2~3 次,有机相用无水硫酸钠进行干燥,然后减压蒸馏浓缩,最后使用硅胶柱对粗产物进行分离得到最终产物,洗脱剂为 V (石油醚): V (乙酸乙酯)=10:1.

4.3 产物数据

1-乙腈基-2-(苯硫基)环丙烷(**3a**): 无色液体. 30.1 mg, 分离产率 86%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.38~7.32 (m, 4H), 7.27~7.24 (m, 1H), 2.86~2.82 (m, 1H), 1.73~1.68 (m, 1H), 1.64~1.58 (m, 1H), 1.39~1.34 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 135.3, 129.4, 128.1, 126.8, 119.8, 22.3, 16.1, 8.0. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NS}$ 175.0456, found 175.0457.

1-乙腈基-2-(4-氯苯硫基)环丙烷(**3b**): 浅黄色液体. 32.2 mg, 分离产率 77%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.34~7.29 (m, 2H), 7.28~7.24 (m, 2H), 2.83~2.78 (m, 1H), 1.73~1.68 (m, 1H), 1.64~1.56 (m, 1H), 1.37~1.32 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 133.7, 132.8, 129.5, 129.4, 119.5, 22.2, 16.1, 7.9. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClNS}$ 209.0066, found 209.0064.

1-乙腈基-2-(3-氯苯硫基)环丙烷(**3c**): 浅黄色液体. 34.7 mg, 分离产率 83%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.33~7.29 (m, 1H), 7.29~7.25 (m, 1H), 7.24~7.18 (m, 2H), 2.87~2.79 (m, 1H), 1.77~1.72 (m, 1H), 1.69~1.59 (m, 1H), 1.39~1.34 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 137.4, 135.2, 130.5, 127.5, 126.8, 125.7, 119.5, 21.7, 16.2, 8.0. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClNS}$ 209.0066, found 209.0065.

1-乙腈基-2-(2-氯苯硫基)环丙烷(**3d**): 浅黄色液体. 35.5 mg, 分离产率 85%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.45~7.40 (m, 1H), 7.39~7.35 (m, 1H), 7.34~7.28 (m, 1H), 7.20~7.14 (m, 1H), 2.83~2.79 (m, 1H), 1.80~1.74 (m, 1H), 1.67~1.60 (m, 1H), 1.44~1.37 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 135.1, 132.1, 129.9, 127.7, 127.4, 127.2, 119.6, 21.0, 15.9, 7.9. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClNS}$ 209.0066, found 209.0067.

1-乙腈基-2-(4-氟苯硫基)环丙烷(**3e**): 无色液体. 26.1 mg, 分离产率 78%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.39~7.31 (m, 2H), 7.10~7.02 (m, 2H), 2.85~2.75 (m, 1H), 1.70~1.64 (m, 1H), 1.63~1.58 (m, 1H), 1.37~1.31 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 162.24 (d, $J=246.0$ Hz), 131.2 (d, $J=8.0$ Hz), 129.9 (d, $J=3.0$ Hz), 119.7, 116.6 (d, $J=22.0$ Hz), 23.33, 16.14, 7.89. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{FNS}$ 193.0361, found 193.0362.

1-乙腈基-2-(3-氟苯硫基)环丙烷(**3f**): 浅黄色液体. 24.3 mg, 分离产率 63%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.35~7.28 (m, 1H), 7.13~7.08 (m, 1H), 7.07~7.01 (m, 1H), 6.96~6.90 (m, 1H), 2.86~2.80 (m, 1H), 1.78~1.70 (m, 1H), 1.68~1.58 (m, 1H), 1.40~1.33 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 163.0 (d, $J=248$ Hz), 137.7 (d, $J=7.8$ Hz), 130.8 (d, $J=8.6$ Hz), 123.1 (d, $J=3.1$ Hz), 119.5, 114.6 (d, $J=24.0$ Hz), 113.6 (d, $J=21.0$ Hz), 21.7, 16.1, 8.0. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{FNS}$ 193.0361, found 193.0362.

1-乙腈基-2-(4-三氯甲基苯硫基)环丙烷(**3g**): 无色液体. 40.3 mg, 分离产率 83%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.59 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.41 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 2.89~2.82 (m, 1H), 1.83~1.75 (m, 1H), 1.69~1.60 (m, 1H), 1.43~1.35 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 140.9 (d, $J=1.2$ Hz), 128.4 (d, $J=33$ Hz), 126.7, 126.2 (q, $J=3.8$ Hz), 124.1 (q, $J=270.0$ Hz), 119.4, 21.0, 16.0, 8.1. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{F}_3\text{NS}$ 243.0330, found 243.0332.

1-乙腈基-2-(2-甲氧基苯硫基)环丙烷(**3h**): 无色液体. 22.2 mg, 分离产率 62%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)

δ : 7.39~7.29 (m, 2H), 6.93~6.85 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 2.83~2.75 (m, 1H), 1.64~1.55 (m, 2H), 1.35~1.27 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 159.6, 132.4, 124.7, 120.0, 115.1, 55.5, 24.4, 16.1, 7.6. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NOS}$ 205.0561, found 205.0560.

1-乙腈基-2-(3-甲氧基苯硫基)环丙烷(**3i**): 浅黄色液体. 34.4 mg, 分离产率 84%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.25 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.96~6.84 (m, 2H), 6.80~6.75 (m, 1H), 3.81 (s, 3H), 2.86~2.79 (m, 1H), 1.74~1.67 (m, 1H), 1.66~1.56 (m, 1H), 1.38~1.32 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 160.1, 136.5, 130.2, 119.9, 119.7, 113.1, 112.4, 55.4, 21.9, 16.0, 7.9. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NOS}$ 205.0561, found 205.0561.

1-乙腈基-2-(2-甲氧基苯硫基)环丙烷(**3j**): 无色液体. 34.4 mg, 分离产率 84%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.37~7.33 (m, 1H), 7.28~7.20 (m, 1H), 7.02~6.98 (m, 1H), 6.89~6.85 (m, 1H), 3.87 (s, 3H), 2.83~2.78 (m, 1H), 1.69~1.62 (m, 1H), 1.61~1.51 (m, 1H), 1.36~1.29 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 156.6, 128.6, 127.9, 123.4, 121.4, 119.9, 110.6, 55.8, 21.1, 15.9, 7.6. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NOS}$ 205.0561, found 205.0562.

1-乙腈基-2-(2-甲氧基苯硫基)环丙烷(**3k**): 浅黄色液体. 29.5 mg, 分离产率 78%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.28~7.26 (m, 1H), 7.25~7.24 (m, 1H), 7.18~7.14 (m, 2H), 2.85~2.79 (m, 1H), 2.35 (s, 3H), 1.70~1.63 (m, 1H), 1.63~1.58 (m, 1H), 1.38~1.30 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 137.2, 131.2, 130.2, 129.1, 120.0, 23.0, 21.2, 16.2, 7.9. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NS}$ 189.0612, found 189.0614.

1-乙腈基-2-(2,4-二甲基苯硫基)环丙烷(**3l**): 无色液体. 33.7 mg, 分离产率 83%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.28 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.08~7.00 (m, 2H), 2.79~2.73 (m, 1H), 2.32 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 1.72~1.65 (m, 1H), 1.60~1.54 (m, 1H), 1.37~1.31 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 136.9, 136.8, 131.4, 130.7, 128.3, 127.7, 120.0, 22.2, 21.0, 20.2, 16.1, 7.8. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NS}$ 203.0769, found 203.0770.

1-乙腈基-2-(4-异丙基苯硫基)环丙烷(**3m**): 浅黄色液体. 36.0 mg, 分离产率 83%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.33~7.27 (m, 2H), 7.25~7.19 (m, 2H), 2.97~2.86 (m, 1H), 2.86~2.78 (m, 1H), 1.70~1.64 (m, 1H), 1.64~1.56 (m, 1H), 1.37~1.31 (m, 1H), 1.26 (d, $J=6.9$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 148.0, 131.6, 128.9, 127.5, 119.9, 33.8, 24.0, 22.8, 16.0, 7.8. HRMS (EI)

calcd for $C_{11}H_{13}NS$ 191.0769, found 191.0767.

1-乙腈基-2-(4-叔丁基苯硫基)环丙烷(**3n**): 浅黄色液体. 37.9 mg, 分离产率 82%. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.40~7.35 (m, 2H), 7.31~7.27 (m, 2H), 2.85~2.79 (m, 1H), 1.71~1.65 (m, 1H), 1.64~1.58 (m, 1H), 1.38~1.33 (m, 1H), 1.32 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 150.3, 131.4, 128.5, 126.5, 120.0, 31.4, 22.8, 16.1, 8.0. HRMS (EI) calcd for $C_{12}H_{15}NS$ 205.0925, found 205.0927.

1-乙腈基-2-(4-乙基苯硫基)环丙烷(**3o**): 无色液体. 32.1 mg, 分离产率 79%. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.33~7.26 (m, 2H), 7.21~7.17 (m, 2H), 2.85~2.79 (m, 1H), 2.65 (q, $J=7.6$ Hz, 2H), 1.70~1.63 (m, 1H), 1.63~1.56 (m, 1H), 1.37~1.31 (m, 1H), 1.24 (t, $J=7.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 143.4, 131.5, 129.0, 119.9, 28.6, 22.9, 16.1, 15.6, 7.8. HRMS (EI) calcd for $C_{10}H_{11}NS$ 177.0612, found 177.0611.

乙酸 4-((2-氰基环丙基)硫基)苯酯(**3p**): 无色液体. 41.5 mg, 分离产率 89%. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.38~7.32 (m, 2H), 7.11~7.06 (m, 2H), 2.85~2.78 (m, 1H), 2.30 (s, 3H), 1.72~1.66 (m, 1H), 1.65~1.59 (m, 1H), 1.38~1.31 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 169.4, 149.7, 132.3, 129.4, 122.7, 119.7, 22.5, 21.2, 16.1, 7.9. HRMS (EI) calcd for $C_{12}H_{11}NO_2S$ 233.0510, found 233.0508.

2-苯硫基乙腈(**4a**): 浅黄色液体. 27.1 mg, 分离产率 91%. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.61~7.50 (m, 2H), 7.44~7.34 (m, 3H), 3.57 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 132.6, 132.2, 129.8, 129.2, 116.6, 21.6. HRMS (EI) calcd for C_8H_7NS 149.0299, found 149.0299.

2-(4-氯苯硫基)乙腈(**4b**): 浅黄色液体. 28.5 mg, 分离产率 78%. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.53~7.47 (m, 2H), 7.40~7.34 (m, 2H), 3.55 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 135.7, 134.2, 130.4, 123.0, 116.3, 21.7. HRMS (EI) calcd for C_8H_6ClNS 182.9909, found 182.9908.

2-(3-氯苯硫基)乙腈(**4c**): 浅黄色液体. 26.0 mg, 分离产率 71%. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.54~7.51 (m, 1H), 7.46~7.40 (m, 1H), 7.37~7.30 (m, 2H), 3.60 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 135.3, 134.0, 131.8, 130.8, 130.2, 129.3, 116.2, 21.2. HRMS (EI) calcd for C_8H_6ClNS 182.9909, found 182.9907.

2-(2-氯苯硫基)乙腈(**4d**): 浅黄色液体. 28.5 mg, 分离产率 78%. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.63~7.57 (m, 1H), 7.51~7.45 (m, 1H), 7.36~7.30 (m, 2H), 3.67 (s,

2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 136.7, 133.6, 130.9, 130.5, 130.3, 128.0, 116.0, 19.5. HRMS (EI) calcd for C_8H_6ClNS 182.9909, found 182.9911.

2-(4-氟苯硫基)乙腈(**4e**): 浅黄色液体. 26.1 mg, 分离产率 78%. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.64~7.56 (m, 2H), 7.14~7.06 (m, 2H), 3.51 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 163.7(d, $J=249.0$ Hz), 136.1 (d, $J=9.0$ Hz), 127.1 (d, $J=3.0$ Hz), 117.0 (d, $J=12.0$ Hz), 116.5, 22.5. HRMS (EI) calcd for C_8H_6FNS 167.0205, found 167.0205.

2-(3-氟苯硫基)乙腈(**4f**): 浅黄色液体. 22.4 mg, 分离产率 67%. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.42~7.29 (m, 2H), 7.27~7.21 (m, 1H), 7.11~7.03 (m, 1H), 3.61 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 169.2 (d, $J=249$ Hz), 134.3 (d, $J=8.0$ Hz), 131.1 (d, $J=8.0$ Hz), 127.6 (d, $J=3.0$ Hz), 118.8 (d, $J=22.0$ Hz), 116.2, 116.0, 21.1. HRMS (EI) calcd for C_8H_6FNS 167.0205, found 167.0205.

2-(4-三氟甲基苯硫基)乙腈(**4g**): 浅黄色液体. 27.8 mg, 分离产率 64%. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.68~7.57 (m, 4H), 3.66 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 137.2 (d, $J=1.0$ Hz), 131.0, 130.7 (d, $J=33.0$ Hz), 126.6 (q, $J=4.0$ Hz), 123.9 (q, $J=270.0$ Hz), 116.0, 20.3. HRMS (EI) calcd for $C_9H_6F_3NS$ 217.0173, found 217.0172.

2-(2-甲氧基苯硫基)乙腈(**4h**): 浅黄色液体. 22.2 mg, 分离产率 62%. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.60~7.51 (m, 2H), 6.95~6.88 (m, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.45 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 161.1, 136.2, 122.3, 116.9, 115.3, 55.6, 23.1. HRMS (EI) calcd for C_9H_9NOS 179.0405, found 179.0403.

2-(3-甲氧基苯硫基)乙腈(**4i**): 浅黄色液体. 24.7 mg, 分离产率 69%. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.33~7.27 (m, 1H), 7.14~7.06 (m, 2H), 6.93~6.87 (m, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.58 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 160.2, 133.3, 130.6, 124.3, 117.4, 116.7, 115.0, 55.5, 21.3. HRMS (EI) calcd for C_9H_9NOS 179.0405, found 179.0403.

2-(2-甲氧基苯硫基)乙腈(**4j**): 浅黄色液体. 29.0 mg, 分离产率 81%. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.55~7.49 (m, 1H), 7.42~7.33 (m, 1H), 7.02~6.90 (m, 2H), 3.93 (s, 3H), 3.62 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 159.1, 134.6, 131.0, 121.5, 119.4, 116.8, 111.3, 56.0, 19.2. HRMS (EI) calcd for C_9H_9NOS 179.0405, found 179.0404.

2-(对甲基苯硫基)乙腈(**4k**): 浅黄色液体. 21.8 mg, 分离产率 67%. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.50~7.44 (m, 2H), 7.23~7.17 (m, 2H), 3.51 (s, 2H), 2.37 (s, 3H);

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 139.7, 133.4, 130.5, 128.5, 116.8, 22.1, 21.3. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_9\text{H}_9\text{NS}$ 163.0456, found 163.0458.

2-(2,4-二甲基苯硫基)乙腈(**4l**): 浅黄色液体. 26.6 mg, 分离产率 75%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.49~7.42 (m, 1H), 7.10 (s, 1H), 7.07~7.01 (m, 1H), 3.47 (s, 2H), 2.47 (s, 3H), 2.33 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 141.1, 139.8, 134.2, 131.8, 128.1, 127.6, 116.7, 21.2, 21.1, 20.7. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NS}$ 177.0612, found 177.0611. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NS}$ 177.0612, found 177.0611.

2-(4-异丙基苯硫基)乙腈(**4m**): 浅黄色液体. 28.7 mg, 分离产率 75%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.53~7.47 (m, 2H), 7.28~7.22 (m, 2H), 3.52 (s, 2H), 2.92 (hept, $J=6.8$ Hz, 1H), 1.25 (d, $J=6.9$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 150.5, 133.3, 128.8, 127.9, 116.9, 34.0, 23.9, 22.0. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NS}$ 191.0769, found 191.0767.

2-(4-叔丁基苯硫基)乙腈(**4n**): 浅黄色液体. 29.1 mg, 分离产率 71%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.54~7.48 (m, 2H), 7.44~7.38 (m, 2H), 3.53 (s, 2H), 1.32 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 152.7, 132.9, 128.6, 126.8, 116.9, 34.9, 31.3, 21.9. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NS}$ 205.0925, found 205.0927.

2-(4-乙基苯硫基)乙腈(**4o**): 浅黄色液体. 25.5 mg, 分离产率 72%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.53~7.46 (m, 2H), 7.25~7.19 (m, 2H), 3.52 (s, 2H), 2.66 (q, $J=7.6$ Hz, 2H), 1.24 (t, $J=7.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 145.9, 133.3, 129.3, 128.7, 116.8, 28.7, 22.1, 15.4. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NS}$ 177.0612, found 177.0611.

乙酸 4-(2-乙腈-1-乙硫基)苯酯(**4p**): 浅黄色液体. 27.3 mg, 分离产率 66%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.63~7.58 (m, 2H), 7.17~7.11 (m, 2H), 3.55 (s, 2H), 2.32 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 169.2, 151.7, 134.5, 129.2, 123.1, 116.6, 22.1, 21.3. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2\text{S}$ 207.0354, found 207.0353.

2-(苯硫基)乙酸甲酯(**5a**): 无色液体. 30.2 mg, 分离产率 83%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.43~7.37 (m, 2H), 7.33~7.27 (m, 2H), 7.26~7.19 (m, 1H), 3.71 (s, 3H), 3.65 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 170.3, 135.0, 130.0, 129.2, 127.1, 52.7, 36.6. HRMS (EI) calcd for $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{S}$ 182.0402, found 182.0401.

2-(苯硫基)乙酸乙酯(**5b**): 无色液体. 25.6 mg, 分离产率 65%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.44~7.38 (m,

2H), 7.34~7.27 (m, 2H), 7.25~7.20 (m, 1H), 4.16 (q, $J=7.1$ Hz, 2H), 3.64 (s, 2H), 1.22 (t, $J=7.1$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 169.9, 135.1, 130.1, 129.2, 127.1, 61.7, 36.9, 14.2. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{S}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ 197.0631, found 197.0629.

2-(苯硫基)乙酸叔丁酯(**5c**): 无色液体. 33.2 mg, 分离产率 74%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.42~7.39 (m, 2H), 7.32~7.27 (m, 2H), 7.23~7.19 (m, 1H), 3.56 (s, 2H), 1.40 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 168.9, 135.4, 130.0, 129.0, 126.9, 82.0, 37.9, 28.1. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{SNa}$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$ 247.0763, found 247.0747.

(2,2,2-三氟乙基)苯硫醚(**5d**): 无色液体. 19.6 mg, 分离产率 51%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.52~7.45 (m, 2H), 7.37~7.27 (m, 3H), 3.44 (q, $J=9.7$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 133.83, 131.96, 129.41, 128.19, 125.51 (q, $J=275.0$ Hz), 38.28 (q, $J=32$ Hz). HRMS (EI) calcd for $\text{C}_8\text{H}_7\text{F}_3\text{S}$ 192.0221, found 192.0220.

辅助材料(Supporting Information) 产物的核磁数据及谱图, 高分辨质谱数据以及反应装置等. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Nguyen, T. B. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 1066.
(b) Trost, B. M. *Chem. Rev.* **1978**, 78, 363.
(c) Trost, B. M. *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 453.
(d) Ranu, B. C.; Jana, R. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1811.
(e) Peng, H. J.; Cheng, Y. F.; Ni, N. T.; Li, M. Y.; Choudhary, G.; Chou, H. T.; Lu, C. D.; Tai, P. C.; Wang, B. H. *ChemMedChem* **2009**, 4, 1457.
(f) Clayden, J.; MacLellan, P. *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, 7, 582.
(g) Landelle, G.; Panossian, A.; Leroux, F. R. *Curr. Top. Med. Chem.* **2014**, 14, 941.
(h) Screttas, C. G. *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 713.
(i) Yin, J. M.; Pidgeon, C. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5953.
(j) Couch, E. D.; Auvil, T. J.; Mattson, A. E. *Chem.-Eur. J.* **2014**, 20, 8283.
(k) Dai, T. O.; Woo, L. K. *Organometallics* **2017**, 36, 927.
- [2] (a) Ahmed, K.; Saikia, G.; Paul, S.; Baruah, S. D.; Talukdar, H.; Sharma, M.; Islam, N. S. *Tetrahedron* **2019**, 75, 130605.
(b) Rayati, S.; Rezaie, S.; Nejabat, F. J. *Coord. Chem.* **2019**, 72, 1466.
(c) Gogoi, S. R.; Boruah, J. J.; Sengupta, G.; Saikia, G.; Ahmed, K.; Bania, K. K.; Islam, N. S. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 595.
(d) Boruah, J. J.; Das, S. P.; Ankireddy, S. R.; Gogoi, S. R.; Islam, N. S. *Green Chem.* **2013**, 15, 2944.
(e) Tamami, B.; Yeganeh, H. *Eur. Polym. J.* **1999**, 35, 1445.
(f) Batigallia, F.; Zaldini, H. M.; Ferreira, A. G.; Malvestiti, I.; Cass, Q. B. *Tetrahedron* **2001**, 57, 9669.
(g) Ghiron, A. F.; Thompson, R. C. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3647.
- [3] (a) Hock, K. J.; Mertens, L.; Metz, F. K.; Schmittmann, C.; Koenigs, R. M. *Green Chem.* **2017**, 19, 905.
(b) Sun, C.-C.; Xu, K.; Zeng, C.-C. *ACS Sustainable Chem.*

- Eng. **2019**, 7, 2255.
- [4] (a) Kobayashi, S.; Ishitani, H.; Nagayama, S. *Synthesis* **1995**, 1195.
(b) Kobayashi, S.; Komiyama, S.; Ishitani, H. *Biotechnol. Bioeng.* **1998**, 61, 23.
(c) Kouznetsov, V. V. *Tetrahedron* **2009**, 65, 2721.
- [5] Trost, B. M.; Tanigawa, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4743.
- [6] Guo, L.; Tu, H.-Y.; Zhu, S.; Chu, L. L. *Org. Lett.* **2019**, 21, 4771.
- [7] Seath, C. P.; Vogt, D. B.; Xu, Z.; Boyington, A. J.; Jui, N. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 15525.
- [8] (a) Lo, J. C.; Gui, J. H.; Yabe, Y.; Pan, C. M.; Baran, P. S. *Nature* **2014**, 516, 343.
(b) Lo, J. C.; Kim, D.; Pan, C. M.; Edwards, J. T.; Yabe, Y.; Gui, J. H.; Qin, T.; Gutiérrez, S.; Giacoboni, J.; Smith, M. W.; Holland, P. L.; Baran, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 2484.
- [9] Debien, L.; Braun, M. G.; Quiclet, S. B.; Zard, S. Z. *Org. Lett.* **2013**, 15, 6250.
- [10] (a) Liu, J. G.; Ueda, M. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 8907.
(b) Rodygin, K. S.; Ananikov, V. P. *Green Chem.* **2016**, 18, 482.
- [11] (a) Galardon, E.; Le, M. P.; Simonneaux, G. *Tetrahedron* **2000**, 56, 615.
(b) Patil, D. V.; Cavitt, M. A.; Grzybowski, P.; France, S. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10278.
(c) Chawner, S. J.; Cases, T. M. J.; Bull, J. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 5015.
(d) Chandgude, A. L.; Fasan, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 15852.
(e) Tinoco, A.; Wei, Y.; Bacik, J. P.; Carminati, D. M.; Moore, E. J.; Ando, N.; Zhang, Y.; Fasan, R. *ACS Catal.* **2019**, 9, 1514.
- [12] Schmidt, C. D.; Kaschel, J.; Schneider, T. F.; Kratzert, D.; Stalke, D.; Werz, D. B. *Org. Lett.* **2013**, 15, 6098.
- [13] Gryko, D.; Giedyk, M.; Goliszewska, K.; Proinsias, K. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 1389.
- [14] (a) Mehta, V. P.; Modha, S. G.; Van, E. E. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 6870.
(b) Kunchithapatham, K.; Eichman, C. C.; Stambuli, J. P. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 12679.
(c) Empel, C.; Hock, K. J.; Koenigs, R. M. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 338.
(d) Du, B. N.; Wang, W. M.; Wang, Y.; Qi, Z. H.; Tian, J. Q.; Zhou, J.; Wang, X. C.; Han, J. L.; Ma, J.; Pan, Y. *Chem.-Asian J.* **2018**, 13, 404.
(e) Ghosh, P.; Ganguly, B.; Perl, E.; Das, S. *Tetrahedron Lett.* **2017**, 58, 2751.
(f) Majouga, A. G.; Beloglazkina, E. K.; Moiseeva, A. A.; Shilova, O. V.; Manzheliy, E. A.; Lebedeva, M. A.; Davies, E. S.; Khlobystov, A. N.; Zyk, N. V. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 6290.
- (g) Desnoyer, A. N.; Love, J. A. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 197.
- [15] (a) Sun, R.; Du, Y.; Tian, C.; Li, L.; Wang, H.; Zhao, Y. L. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 5684.
(b) Yan, X. J.; Li, C.; Xu, X. F.; He, Q.; Zhao, X. Y.; Pan, Y. J. *Tetrahedron* **2019**, 75, 3081.
(c) Yan, X. J.; Li, C.; Xu, X. F.; Zhao, X. Y.; Pan, Y. J. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 2005.
- [16] (a) Schmink, J. R.; Dockrey, S. A. B.; Zhang, T. Y.; Chebet, N.; Venrooy, A.; Sexton, M.; Lew, S. I.; Chou, S.; Okazaki, A. *Org. Lett.* **2016**, 6360.
(b) Liu, T.; Qiu, R. H.; Zhu, L. Z.; Yin, S. F.; Au, C. T.; Kambe, N. *Chem.-Asian J.* **2018**, 13, 3833.
(c) Matt, C.; Kölblin, F.; Streuff, J. *Org. Lett.* **2019**, 21, 6983.
- [17] Xu, X. F.; Li, C.; Tao, Z. H.; Pan, Y. J. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357, 3341.
- [18] Xu, X. F.; Li, C.; Tao, Z. H.; Pan, Y. J. *Green Chem.* **2017**, 19, 1245.
- [19] Xu, X. F.; Li, C.; Xiong, M. T.; Tao, Z. H.; Pan, Y. J. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 6219.
- [20] Fu, Y.; Zhang, Y. L.; Gao, Z. H.; Wu, Y. Z.; Zhong, F. R. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17, 9994.
- [21] (a) Vargas, D. A.; Tinoco, A.; Tyagi, V.; Fasan, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 9911.
(b) Brandenburg, O. F.; Chen, K.; Arnold, F. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 8989.
(c) Sreenilayam, G.; Fasan, R. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 1532.
(d) Lewis, R. D.; Garcia, B. M.; Chalkley, M. J.; Buller, A. R.; Houk, K. N.; Jennifer Kan, S. B.; Arnold, F. H. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2018**, 115, 7308.
(e) Kan, S. B. J.; Lewis, R. D.; Chen, K.; Arnold, F. H. *Science* **2016**, 354, 1048.
- [22] (a) Curtius, T. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, 31, 2489.
(b) Mykhailiuk, P. K. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 2015, 7235.
(c) Empel, C.; Hock, K. J.; Koenigs, R. M. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, 16, 7129.
- [23] Mykhailiuk, P. K.; Koenigs, R. M. *Chem.-Eur. J.*, **2020**, 26, 89.
- [24] (a) Renata, H.; Lewis, R. D.; Sweredoski, M. J.; Moradian, A.; Hess, S.; Wang, Z. J.; Arnold, F. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 12527.
(b) Li, Y.; Huang, J. S.; Zhou, Z. Y.; Che, C. M.; You, X. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13185.
- [25] (a) Corey, E. J.; Chaykovsky, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1353.
(b) Melvin, L. S. *Sulfur Ylides: Emerging Synthetic Intermediates*, Academic Press, New York, **1975**.
- [26] Okimoto, Y.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1590.

(Li, L.; Fan, Y.)