

手性类卟啉 N₄ 配体与锰络合物氧化动力学拆分消旋芳香环亚砜杨金闯^{a,b} 李国松^b 吕成伟^a 安 悅^{*,a} 高 爽^{*,b}(^a辽宁师范大学化学化工学院 大连 116029)(^b中国科学院大连化学物理研究所国家清洁能源实验室 大连 116023)

摘要 以手性类卟啉 N₄ 配体与金属锰原位络合化合物作为催化剂, 环境友好型氧源 H₂O₂ 作为氧化剂, 金刚烷甲酸作为添加剂, 对消旋芳香环亚砜进行了氧化动力学拆分。应用该催化体系对芳基烷基和芳基苄基类亚砜底物进行拓展, 最高可获得手性亚砜产率为 40%, 对映体选择性为 100%。与此同时, 亚砜的进一步氧化产物砜的产率最高可达到 72%。通过富电子亚砜与缺电子亚砜底物的竞争实验, 发现此催化氧化体系更倾向于富电子亚砜。另外, 克级规模的氧化动力学拆分的成功也说明了此类拆分方法在方法学上具有一定的实际应用价值。

关键词 N₄ 配体; 锰; 氧化动力学拆分; 芳基亚砜; 砜

Oxidation Kinetics Resolution of Racemic Aromatic Sulfoxides by Chiral Porphyrin-Inspired N₄ Ligand with Manganese Complex

Yang, Jinchuang^{a,b} Li, Guosong^b Lü, Chengwei An, Yue^{*,a} Gao, Shuang^{*,b}(^aDalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)(^bCollege of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029)

Abstract Oxidative kinetics resolution of racemic aromatic sulfoxide was studied by using chiral porphyrin-inspired N₄ ligands and manganese *in situ* complex as catalyst, environment-friendly H₂O₂ as oxidant and adamantanecarboxylic acid as additive. The arylalkyl and arylbenzyl sulfoxide substrates were extended by this catalytic system. A maximum yield of chiral sulfoxide was 40% and the enantioselectivity was 100%. In the meantime, the yield of sulfone a further oxidation products of sulfoxide, was up to 72%. It was found that the catalytic oxidation system is more prone to electron-rich sulfoxide through the competition experiment between electron-rich sulfoxide and electron-deficient sulfoxide substrates. In addition, the success of gram-scale oxidation kinetic resolution also shows that this method has a certain practical value in methodology.

Keywords ligand N₄; manganese; oxidative kinetic resolution; aromatic sulfoxides; sulfone

酶催化体系和非酶金属催化体系是动力学拆分消旋亚砜的普遍方法^[1]。由于酶催化体系存在酶菌培养条件苛刻、价值昂贵不能重复使用等缺点, 所以金属催化体系成为最实用的方法。消旋亚砜的拆分产物—手性亚砜的合成研究历史悠久, 1984 年, Kagan 等^[2]使用改良的 Sharpless 环氧化催化剂, 首次实现了亚砜的氧化动力学拆分。此后, 研究者们^[3]对这一领域进行了深入广泛的研究。具有单一对映体结构的手性亚砜由于本身具有较强的不对称诱导能力、稳定的立体构型、参与反应后易分离等优点^[4], 在有机合成反应中常被用作手性助剂、

手性配体和手性中间体^[5], 同时也能被用于合成具有生物活性基团的市场热销药品, 例如埃索美拉唑、莫达非尼等^[5,6]。因此, 对于高效地合成高对映选择性的亚砜已经引起了众多化学家的广泛关注。

截止到目前, 虽然硫醚不对称催化氧化方法仍然是手性获得光学活性亚砜最有效的途径之一^[2,7], 但是由于消旋亚砜的合成工艺越来越简便^[8], 我们能够在市场上以相对低廉的价格购买到消旋亚砜, 所以如何将消旋亚砜转化为非消旋亚砜具有很高的研究价值。在传统的硫醚不对称催化氧化过程中, 我们发现会有少量的砜类

* Corresponding authors. E-mail: anyue_11@163.com; sgao@dicp.ac.cn

Received May 16, 2018; revised June 19, 2018; published online July 5, 2018.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21403100) and the Education Research Program of the Education Department of Liaoning Province (No. L2014421).

国家自然科学基金(No. 21403100)、辽宁省教育厅高等教育研究基金(No. L2014421)资助项目。

物质生成^[9]。砜类物质常常被用在药物中间体、除草剂、塑料等基础有机合成和一些工业生产中。迄今为止，在有机合成中除了硫醚的过氧化方法外，砜类物质的合成案例被开发的相对较少^[10]。氧化动力学拆分是一种能够同时合成非消旋亚砜和砜类物质极佳的方法。所以开发一种高效的氧化动力学拆分方法去获得高对映选择性的亚砜和高产率的砜具有重要的意义。目前文献报道的涉及消旋亚砜的氧化动力学拆分金属催化体系主要包括：钛-salen^[11]，钒-salen^[12]，铁-salen^[13]，铝-salen^[14]，铜-salen^[15]等金属，与环境友好型氧化剂过氧化氢的催化体系，并且也取得了高对映选择性的手性亚砜(*ee* > 99%)^[16]。但是上述报道中存在一个共同的缺点，对于高产率的砜类物质未进行提取，对于资源造成了极大的浪费。

基于本实验组之前开发的双手性类卟啉 N₄ 配体与金属锰原位络合物催化体系^[17]，根据该体系对硫醚不对称催化的良好效果^[18a]以及高立体选择性和化学选择性^[18b]，我们将其应用到消旋芳香环亚砜的氧化动力学拆分反应中。在这里报道了关于金属锰-Salen 催化体系，H₂O₂ 为氧化剂，金刚烷甲酸为添加剂，二氯甲烷为溶剂，在 0 °C 条件下对多种芳香环亚砜进行了氧化动力学拆分，其反应过程仅有 0.5 h，大大提高了反应效率，手性亚砜产率最高可达 40%，*ee* 值最高可达 100%。另外，我们也对亚砜的氧化产物砜进行提取，产率最高可达 72%。此外，克级别底物的氧化动力学拆分证明了该催化体系具有较好的实际应用价值。

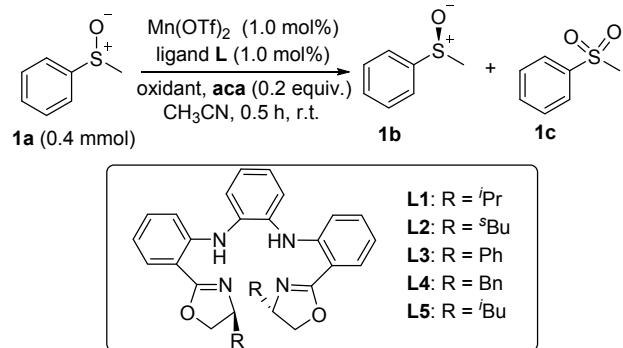
1 结果与讨论

首先，选用消旋苯基甲基亚砜作为反应底物，以 Mn(OTf)₂ 为金属前体，L1 为配体，金刚烷甲酸(aca)为添加剂，乙腈为溶剂。25 °C 下对氧源的影响进行考察，发现 1 equiv. 的过氧化氢异丙苯、叔丁基过氧化氢和 H₂O₂ 作为氧化剂时，H₂O₂ 作为氧化剂所取得的结果明显优于其它两种氧化剂，获得的手性亚砜产率为 58%，*ee* 值为 39%(表 1, Entries 1~3)。当以 0.5 equiv. H₂O₂ 作为氧化剂时，对其它配体进行了筛选。L2 为配体时，产率和*ee* 值均有所提高，得到 60% 的产率和 40% 的*ee* 值。因此，确定配体 L2 为最佳配体(表 1, Entries 4~7)。

当温度降为 0 °C 时，反应产率没有明显变化，但是立体选择性明显提高，可得到 61% 的产率和 44% 的*ee* 值(表 2, Entry 1)。当 H₂O₂ 的量增加到 0.8 equiv. 时，尽管产率有所下降，但是对映体选择性有了大幅度的提高，可获得 38% 的产率和 80% 的*ee* 值(表 2, Entry 2)。之后对溶剂进行了筛选，确定 CH₂Cl₂ 为最佳溶剂，虽然产率没有明显变化，但立体选择性有所提高，可获得 39% 的产率和 87% 的*ee* 值(表 2, Entries 3, 4)。通过对其它羧酸类

表 1 反应条件的考察^a

Table 1 Screening of reaction condition



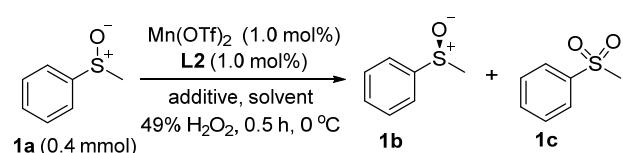
Entry	Ligand	H ₂ O ₂ /equiv.	Yield ^b /%	<i>ee</i> ^c /%
1 ^d	L1	—	79	14
2 ^e	L1	—	60	26
3	L1	0.5	58	39
4	L2	0.5	60	40
5	L3	0.5	67	26
6	L4	0.5	68	28
7	L5	0.5	72	26

^a Reaction conditions: CH₃CN as solvent, aca as additive, room temperature.

^b The yield were determined by GC and nitrobenzene as interior label. ^c The *ee* values were determined by chiral HPLC. ^d Cumyl hydroperoxide (0.5 equiv.). ^e *tert*-Butyl hydroperoxide (0.5 equiv.).

表 2 反应条件的考察^a

Table 2 Screening of reaction condition



Entry	Solvent	Additive	H ₂ O ₂ /equiv.	Yield ^b /%	<i>ee</i> ^c /%
1	CH ₃ CN	aca	0.5	61	44
2	CH ₃ CN	aca	0.8	38	80
3	CH ₂ Cl ₂	aca	0.8	39	87
4	CH ₃ OH	aca	0.8	68	32
5	CH ₂ Cl ₂	AcOH	0.8	51	57
6 ^d	CH ₂ Cl ₂	—	0.8	42	83
7 ^e	CH ₂ Cl ₂	—	0.8	40	84
8	CH ₂ Cl ₂	aca	0.9	30	98
9	CH ₂ Cl ₂	aca	1.0	27	100

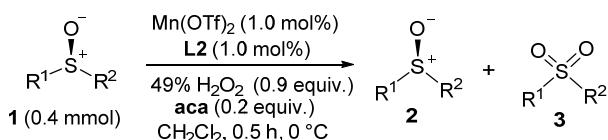
^a Reaction condition: 0 °C. ^b The yield were determined by GC and nitrobenzene as interior label. ^c The *ee* values were determined by chiral HPLC.

^d Pivalic acid. ^e Cyclo-hexane carboxylic acid.

添加剂的考察，如乙酸、三甲基乙酸、环己烷羧酸，发现其拆分效果均不如金刚烷甲酸(表 2, Entries 5~7)。最后，进一步确定 H₂O₂ 的用量为 0.9 equiv. 达到最理想拆分效果(表 2, Entries 8, 9)。因此，确定最佳反应条件为：Mn(OTf)₂ (1.0 mol%)/L2 (1.0 mol%)/49% H₂O₂ (0.9 equiv.)/aca (0.2 equiv.)/CH₂Cl₂, 0.5 h, 0 °C。

在确定了最佳的反应条件之后，我们对于该催化氧化体系的底物范围进行了拓展，结果见表 3。

表 3 亚砜的氧化动力学拆分的底物范围
Table 3 Substrate scope of oxidative kinetic resolution of sulfoxides



Entry	R ¹	R ²	2			3	
			Product	Yield ^a /%	ee ^b /%(conf.)	Product	Yield ^a /%
1	C ₆ H ₅	CH ₃	2a	30	98 (R) ^c	3a	67
2	2-ClC ₆ H ₄	CH ₃	2b	38	88 (R)	3b	60
3	2-BrC ₆ H ₄	CH ₃	2c	33	96 (R)	3c	64
4	2-MeOC ₆ H ₄	CH ₃	2d	38	96 (R)	3d	58
5	2-ClC ₆ H ₄	CH ₃	2e	31	100 (R)	3e	66
6	2-BrC ₆ H ₄	CH ₃	2f	29	100 (R)	3f	67
7	4-ClC ₆ H ₄	CH ₃	2g	40	80 (R)	3g	57
8	4-BrC ₆ H ₄	CH ₃	2h	30	100 (R)	3h	67
9	4-FC ₆ H ₄	CH ₃	2i	35	100 (R)	3i	62
10	4-O ₂ NC ₆ H ₄	CH ₃	2j	26	100 (R)	3j	72
11	4-MeC ₆ H ₄	CH ₃	2k	40	100 (R)	3k	58
12	4-MeOC ₆ H ₄	CH ₃	2l	38	100 (R)	3l	59
13	4-HOCH ₂ C ₆ H ₄	CH ₃	2m	36	98 (R)	3m	60
14	C ₆ H ₅	Et	2n	37	100 (R)	3n	60
15	C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ OMe	2o	32	100 (R)	3o	65
16	C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ OH	2p	39	94 (R)	3p	58
17	C ₆ H ₅	Bn	2q	40	100 (R)	3q	56
18	C ₆ H ₅	iPr	2r	39	97 (R)	3r	57
19	C ₆ H ₅	cyclopropyl	2s	33	91 (R)	3s	64

^a Isolated yield. ^b The ee values were determined by chiral HPLC. ^c Assigned by HPLC elution order with known literature data.

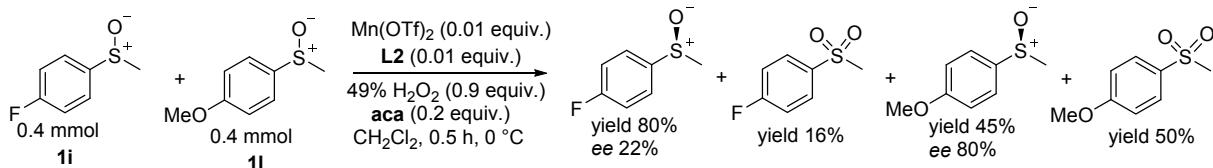


图 1 1i 和 1l 竞争实验
Figure 1 Competitive experiment between 1i and 1l

从表中结果可以看出，各种芳基甲基类消旋亚砜底物的氧化动力学拆分反应均能顺利的进行，最高可以获得手性亚砜 40% 的产率和 100% 的 ee 值(表 3, Entries 1~13)。底物上的取代基如卤素、硝基羟甲基和甲氧基对反应的结果影响较小，都能取得较为可观的产率和 ee 值。当芳基甲基类消旋亚砜中的甲基被官能团羟乙基、甲氧乙基替代时，仍可获得较好的产率和立体选择性(表 3, Entries 15, 16)。值得我们高兴的是，当芳基甲基类消旋亚砜中的甲基被长链烷烃乙基取代时，仍然能够获得较好的效果，手性亚砜产率为 37%，ee 值为 100%，相应砜的产率为 60%(表 3, Entry 14)。为进一步拓宽底物的范围，将该催化体系应用到芳基苄基类消旋亚砜的氧化动力学拆分反应中，可以获得 40% 产率，100% ee 值的手性亚砜，56% 产率的砜(表 3, Entry 17)。最后，特别令我们

欣慰的是，当芳基甲基类消旋亚砜中的甲基被支链烷烃如异丙基或环丙基取代时，仍然能够获得较好的效果，最高可获得产率为 39%，ee 值为 97% 的手性亚砜，产率为 64% 的砜类物质(表 3, Entries 18, 19)。

在底物范围的筛选过程中，发现当取代基位置相同时，富电子亚砜的拆分效果优于缺电子亚砜，因此，选择缺电子亚砜 1i 与富电子亚砜 1l 在同体系内进行反应(图 1)。在最佳的反应条件下，结果发现，在该催化体系下富电子亚砜与缺电子亚砜相比在收率和对映选择性方面显示出明显的优势。由此我们可以准确的推断出该催化体系的动力学拆分富电子亚砜更具有倾向性。

为了评价该拆分方法的实用性，随机选用两组底物做克级规模的拆分实验(图 2)。在最优的反应条件下，成功地完成了 1d 和 1q 的克级规模的拆分反应，ee 值和产

率较微量反应略有下降，我们推测可能是由于反应器没有改变，反应体系空间较小，导致反应物接触不均匀使反应不完全。

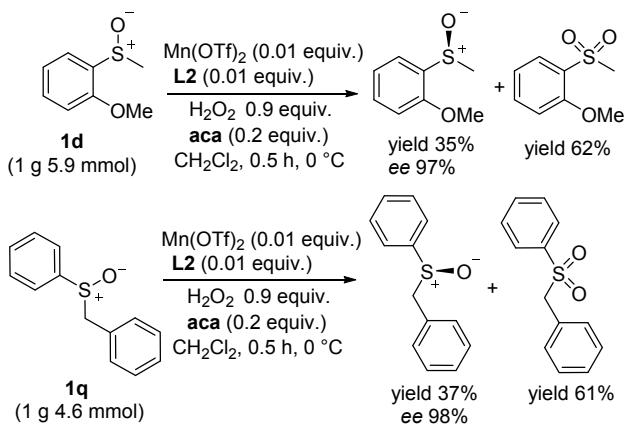


图 2 1d 和 1q 的克级规模拆分实验

Figure 2 Gram-scale oxidative kinetic resolution of sulfoxides 1d and 1q

2 结论

成功地将新型类卟啉结构的 N₄ 配体应用于锰催化的芳香环消旋亚砜的氧化动力学拆分反应中。发展出一种以配体 L2 与 Mn(OTf)₂ 原位络合物为催化剂, H₂O₂ 为氧化剂, 金刚烷甲酸为添加剂的芳香环消旋亚砜的氧化动力学拆分方法。此方法具有宽泛的使用范围, 实现了多种芳基烷基类消旋亚砜的拆分, 最高可获得 40% 产率, 100% ee 值的手性亚砜。并且根据该催化体系良好的化学选择性, 对另一种高产率的产物——砜进行了提取, 产率最高为 72%, 提高了反应附加值, 更具有实际应用意义。此外, 通过竞争实验证明, 该催化体系是亲电子的, 克级规模的拆分实验说明具有较强的实际应用性。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

气相色谱: Agilent GC-7890A 气相色谱仪, 气相色谱条件, HP-5 毛细柱, 15 m × 530 μm × 0.32 μm; FID(离子火焰检测器), 250 °C。进样口温度: 260 °C, 载气: 高纯氮气, 载气流量: 20 mL/min。检测条件: 6 °C 保持 3 min, 每分钟 15 °C 升至 230 °C, 保持 5 min。气相色谱/质谱联用仪: Agilent 7890A GC/5975C MS; 液相色谱: Agilent 1200 高效液相色谱仪; Chiralcel OD-H. ¹H NMR 和 ¹³C NMR 核磁共振: Bruker DRX 400 核磁仪, 化学位移在 CDCl₃ 中测定, 以四甲基硅烷(TMS)为基准。薄层层析(Thin Layer Chromatography): Sigma-Aldrich 硅胶 60F200, 254 nm 波长紫外光。柱层析硅胶: 160 目 SDZP

硅胶。产物定性分析: 所有目标产物的定性分析采用 NMR 和 GC-MS 确定。产物定量分析: 除条件筛选产物采用气相色谱测定, 其余反应所有产物采用分离收率来定量分析。

原料及试剂除了注明外, 均为商品化试剂; 试剂除特别说明外, 均参照标准方法处理。

3.2 实验通法

向 25 mL 的圆底烧瓶中依次加入配体 L2 (2.0 mg, 0.004 mmol) 和 Mn(OTf)₂ (1.4 mg, 0.004 mmol), 在 1.5 mL CH₂Cl₂ 中室温下搅拌 3 h, 然后加入底物(0.4 mol)和 aca (15.6 mg, 0.2 mmol)。冷却至 0 °C, 滴加 49% H₂O₂ (0.36 mmol), 在此温度下反应 0.5 h, 终止反应。反应液依次用 10% aq. Na₂S₂O₃ 溶液和水洗涤, CH₂Cl₂ 分离有机层, 无水硫酸钠干燥, 减压蒸去溶剂, 硅胶柱层析法得到目标产物。

(R)-甲基苯基亚砜(2a)^[20]: 洗脱液: V(EtOAc) : V(CH₃OCH₃) = 1 : 5, 无色油状, 16.8 mg, 30% 产率, 98% ee. HPLC: DAICEL OD-H 柱, λ 为 220 nm, 流动相: V(正己烷) : V(异丙醇) = 90 : 10, v = 0.5 mL/min; t_r = 14.52, 17.47 min. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.57 (s, 2H), 7.44 (s, 3H), 2.64 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 145.64 (s), 131.01 (s), 129.33 (s), 123.44 (s), 43.93 (s).

苯基甲基亚砜(3a)^[21]: 洗脱液: V(EtOAc) : V(CH₃OCH₃) = 1 : 10, 白色固体 43.2 mg, 67% 产率. m.p. 84~86 °C (lit.^[21] 85~87 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.94 (d, J=7.3 Hz, 2H), 7.65 (t, J=7.4 Hz, 1H), 7.56 (t, J=7.6 Hz, 2H), 3.04 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 140.57 (s), 133.73 (s), 129.39 (s), 127.35 (s), 44.50 (s).

(R)-2-氯苯基甲基亚砜(2b)^[22]: 洗脱液: V(EtOAc) : V(CH₃OCH₃) = 1 : 5, 黄色油状 26.5 mg, 38% 产率, 88% ee. HPLC: DAICEL OD-H 柱, λ 为 220 nm, 流动相: V(正己烷) : V(异丙醇) = 90 : 10, v = 0.5 mL/min; t_r = 19.83, 21.132 min. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.91 (d, J=7.7 Hz, 1H), 7.49 (t, J=7.0 Hz, 1H), 7.40 (t, J=7.6 Hz, 1H), 7.35 (d, J=7.1 Hz, 1H), 2.77 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 143.59 (s), 131.99 (s), 129.75 (d, J=1.8 Hz), 128.15 (s), 125.28 (s), 41.66 (s).

2-氯苯基甲基亚砜(3b)^[21b,23]: 洗脱液: V(EtOAc) : V(CH₃OCH₃) = 1 : 10, 白色固体 45.6 mg, 60% 产率. m.p. 89~91 °C (lit.^[21b] 93~94 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.15 (d, J=8.9 Hz, 1H), 7.62~7.52 (m, 2H), 7.51~7.42 (m, 1H), 3.27 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 138.01 (s), 134.82 (s), 132.57 (s), 131.92 (s), 130.82 (s), 127.54 (s), 42.76 (s).

(R)-2-溴苯基甲基亚砜(2c)^[22]: 洗脱液: V(EtOAc) :

$V(\text{CH}_3\text{OCH}_3)=1:5$, 无色油状 28.9 mg, 产率 33%, ee 96%. HPLC: DAICEL OD-H 柱, λ 为 220 nm, 流动相: $V(\text{正己烷}) : V(\text{异丙醇}) = 90 : 10$, $v = 0.5$ mL/min; $t_r = 20.76, 22.689$ min. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.94 (dd, $J=7.8, 1.6$ Hz, 1H), 7.64~7.49 (m, 2H), 7.37 (t, $J=6.8$ Hz, 1H), 2.81 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 145.37 (s), 132.94 (s), 132.29 (s), 128.76 (s), 125.70 (s), 118.43 (s), 41.92 (s).

2-溴苯基甲基亚砜(**3c**)^[24]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc}) : V(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 1 : 10$, 白色固体 60.1 mg, 64%产率. m.p. 109~112 °C (lit.^[24] 108~108.5 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.19 (d, $J=11.7$ Hz, 1H), 7.77 (d, $J=4.9$ Hz, 1H), 7.60~7.37 (m, 2H), 3.29 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 139.72 (s), 135.46 (s), 134.76 (s), 131.18 (s), 128.14 (s), 120.71 (s), 42.40 (s).

(R)-2-甲氧基苯基甲基亚砜(**2d**)^[25]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc}) : V(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 1 : 5$, 无色油状 25.9 mg, 38%产率, 96% ee. HPLC: DAICEL OD-H 柱, λ 为 220 nm, 流动相: $V(\text{正己烷}) : V(\text{异丙醇}) = 70 : 30$, $v = 0.5$ mL/min; $t_r = 10.934, 11.804$ min. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.78 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.51~7.32 (m, 1H), 7.15 (t, $J=7.1$ Hz, 1H), 6.89 (d, $J=8.7$ Hz, 1H), 3.85 (s, 3H), 2.73 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 154.79 (s), 133.06 (s), 131.96 (s), 124.56 (s), 121.66 (s), 110.59 (s), 55.70 (s), 41.22 (s).

2-甲氧基苯基甲基亚砜(**3d**)^[21a,21b]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc}) : V(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 1 : 10$, 白色固体 43.2 mg, 58%产率. m.p. 88~90 °C (lit.^[21b] 88~90 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.96 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.59 (t, $J=7.9$ Hz, 1H), 7.18~6.93 (m, 2H), 3.99 (s, 3H), 3.21 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 157.20 (s), 135.62 (s), 129.66 (s), 128.24 (s), 120.72 (s), 112.33 (s), 56.31 (s), 42.93 (s).

(R)-3-氯苯基甲基亚砜(**2e**)^[22]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc}) : V(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 1 : 5$, 黄色油状 21.6 mg, 31%产率, >99%的 ee 值. HPLC: DAICEL OD-H 柱, λ 为 220 nm, 流动相: $V(\text{正己烷}) : V(\text{异丙醇}) = 95 : 5$, $v = 0.5$ mL/min; $t_r = 40.8$ min. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.63 (s, 1H), 7.44 (t, $J=6.6$ Hz, 3H), 2.71 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 147.84 (s), 135.69 (s), 131.18 (s), 130.60 (s), 123.61 (s), 121.62 (s), 44.03 (s).

3-氯苯基甲基亚砜(**3e**)^[26]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc}) : V(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 1 : 10$, 白色固体 50.1 mg, 66%产率. m.p. 106~109 °C (lit.^[26] 105.2~106.4 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.93 (s, 1H), 7.83 (d, $J=8.8$ Hz, 1H),

7.63 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.52 (t, $J=7.9$ Hz, 1H), 3.06 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 142.21 (s), 135.62 (s), 133.92 (s), 130.78 (s), 127.59 (s), 125.53 (s), 44.45 (s).

(R)-3-溴苯基甲基亚砜(**2f**)^[22]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc}) : V(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 1 : 5$, 黄色油状 25.4 mg, 29%产率, >99%的 ee 值. HPLC: DAICEL OD-H 柱, λ 为 220 nm, 流动相: $V(\text{正己烷}) : V(\text{异丙醇}) = 90 : 10$, $v = 0.5$ mL/min; $t_r = 25.138$ min. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.77 (s, 1H), 7.58 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 7.50 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.36 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 2.70 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 148.01 (s), 134.09 (s), 130.85 (s), 126.44 (s), 123.58 (s), 122.09 (s), 44.07 (s).

3-溴苯基甲基亚砜(**3f**)^[27]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc}) : V(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 1 : 10$, 白色固体 63.0 mg, 67%产率. m.p. 102~104 °C (lit.^[27] 99~101 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.08 (s, 1H), 7.88 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.46 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 3.07 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 142.34 (s), 136.85 (s), 130.97 (s), 130.44 (s), 125.98 (s), 1238 (s), 44.49 (s).

(R)-4-氯苯基甲基亚砜(**2g**)^[22,28]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc}) : V(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 1 : 5$, 白色固体 27.9 mg, 40%产率, 80%的 ee 值. m.p. 47~49 °C (lit.^[28] 45.0~46.3 °C); HPLC: DAICEL OD-H 柱, λ 为 220 nm, 流动相: $V(\text{正己烷}) : V(\text{异丙醇}) = 95 : 5$, $v = 0.5$ mL/min; $t_r = 39.883, 42.655$ min. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.55 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 2.68 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 144.24 (s), 137.19 (s), 129.63 (s), 124.97 (s), 44.05 (s).

4-氯苯基甲基亚砜(**3g**)^[21b,21c]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc}) : V(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 1 : 10$, 白色固体 43 mg, 57%产率. m.p. 97~99 °C (lit.^[21c] 96~98 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.87 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.53 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 3.04 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 140.45 (s), 139.01 (s), 129.73 (s), 128.93 (s), 44.54 (s).

(R)-4-溴苯基甲基亚砜(**2h**)^[22,29]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc}) : V(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 1 : 5$, 黄色油状 26.3 mg, 30%产率, >99%的 ee 值. HPLC: DAICEL OD-H 柱, λ 为 220 nm, 流动相: $V(\text{正己烷}) : V(\text{异丙醇}) = 90 : 10$, $v = 0.5$ mL/min; $t_r = 43.165$ min. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.65 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 2.70 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 144.87 (s), 132.59 (s), 125.47 (s), 125.16 (s), 44.01 (s).

4-溴苯基甲基亚砜(**3h**)^[24a,30]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc}) : V(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 1 : 10$, 白色固体 63.0 mg, 67%产率. m.p. 99~102 °C (lit.^[30] 97~100 °C); ^1H NMR (400 MHz,

CDCl_3) δ : 7.81 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 3.05 (s, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 139.56 (s), 132.73 (s), 129.02 (d, $J=3.4$ Hz), 44.54 (s).

(*R*)-4-氟苯基甲基亚砜(**2i**)^[22]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc})$: $V(\text{CH}_3\text{OCH}_3)=1:5$, 黄色油状 22.2 mg, 35%产率, >99%的 *ee* 值. HPLC: DAICEL OD-H 柱, λ 为 220 nm, 流动相: $V(\text{正己烷})$: $V(\text{异丙醇})=90:10$, $v=0.5$ mL/min; $t_r=23.198$ min. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.63 (dd, $J=8.8, 5.1$ Hz, 2H), 7.19 (t, $J=8.6$ Hz, 2H), 2.69 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 165.55 (s), 163.05 (s), 141.14 (s), 125.89 (s), 116.80 (s), 116.58 (s), 44.15 (s).

4-氟苯基甲基砜(**3i**)^[31]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc})$: $V(\text{CH}_3\text{OCH}_3)=1:10$, 白色固体 43.2 mg, 62%产率. m.p. 78~80 °C (lit.^[31] 76 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.98 (dd, $J=8.9, 5.0$ Hz, 2H), 7.26 (t, $J=8.6$ Hz, 2H), 3.07 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 167.05 (s), 164.51 (s), 136.67 (s), 130.35 (s), 116.81 (s), 116.58 (s), 44.67 (s).

(*R*)-4-硝基苯基甲基亚砜(**2j**)^[22]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc})$: $V(\text{CH}_3\text{OCH}_3)=1:5$, 浅黄色固体 19.3 mg, 26%产率, >99%的 *ee* 值. m.p. 149~151 °C (lit.^[22] 150~152 °C); HPLC: DAICEL OD-H 柱, λ 为 220 nm, 流动相: $V(\text{正己烷})$: $V(\text{异丙醇})=90:10$, $v=0.5$ mL/min; $t_r=50.449$ min. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.38 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.83 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 2.79 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 153.25 (s), 149.50 (s), 124.59 (d, $J=17.7$ Hz), 43.88 (s).

4-硝基苯基甲基砜(**3j**)^[21b]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc})$: $V(\text{CH}_3\text{OCH}_3)=1:10$, 浅黄色固体 57.9 mg, 72%产率. m.p. 138.4~140.1 °C (lit.^[21b] 139~141 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.42 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 8.16 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 3.12 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 150.88 (s), 145.95 (s), 129.00 (s), 124.66 (s), 107.57 (s), 44.31 (s).

(*R*)-4-甲基苯基甲基亚砜(**2k**)^[20]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc})$: $V(\text{CH}_3\text{OCH}_3)=1:5$, 黄色油状 27.4 mg, 40%产率, 99%的 *ee* 值. HPLC: DAICEL OD-H 柱, λ 为 220 nm, 流动相: $V(\text{正己烷})$: $V(\text{异丙醇})=90:10$, $v=0.5$ mL/min; $t_r=21.744, 24.592$ min. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.54~7.42 (m, 2H), 7.26 (t, $J=10.6$ Hz, 2H), 2.62 (s, 3H), 2.35 (d, $J=14.3$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 142.45 (s), 141.49 (s), 130.02 (s), 123.52 (s), 43.98 (s), 21.39 (s).

4-甲基苯基甲基砜(**3k**)^[21b,28]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc})$: $V(\text{CH}_3\text{OCH}_3)=1:10$, 白色固体 39.4 mg, 58%产率. m.p. 82~85 °C (lit.^[28] 86.1~86.7 °C); ^1H NMR (400 MHz,

CDCl_3) δ : 7.81 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 3.02 (s, 3H), 2.44 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 144.70 (s), 137.70 (s), 129.97 (s), 127.38 (s), 44.62 (s), 21.63 (s).

(*R*)-4-甲氧基苯基甲基亚砜(**2l**)^[20,28]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc})$: $V(\text{CH}_3\text{OCH}_3)=1:5$, 白色固体 25.8 mg, 38%产率, >99%的 *ee* 值. m.p. 45~47 °C (lit.^[28] 42.0~43.6 °C); HPLC: DAICEL OD-H 柱, λ 为 220 nm, 流动相: $V(\text{正己烷})$: $V(\text{异丙醇})=70:30$, $v=0.5$ mL/min; $t_r=1378$ min. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.54 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 6.98 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 3.80 (s, 3H), 2.64 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 161.94 (s), 136.58 (s), 125.43 (s), 114.83 (s), 55.52 (s), 44.00 (s).

4-甲氧基苯基甲基砜(**3l**)^[21b,21c]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc})$: $V(\text{CH}_3\text{OCH}_3)=1:10$, 白色固体 43.9 mg, 59%产率. m.p. 118.1~119.2 °C (lit.^[21c] 118~120 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.85 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 7.01 (d, $J=6.3$ Hz, 2H), 3.87 (s, 3H), 3.02 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 163.73 (s), 132.16 (s), 129.55 (s), 114.54 (s), 55.74 (s), 44.85 (s).

(*R*)-4-甲基亚砜基苯甲醇(**2m**)^[20]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc})$: $V(\text{CH}_3\text{OCH}_3)=1:5$, 黄色油状 24.5 mg, 36%产率, 98%的 *ee* 值. HPLC: DAICEL OD-H 柱, λ 为 220 nm, 流动相: $V(\text{正己烷})$: $V(\text{异丙醇})=70:30$, $v=0.5$ mL/min; $t_r=13.934, 15.565$ min. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.42 (dd, $J=20.7, 8.4$ Hz, 4H), 4.62 (s, 2H), 3.93 (s, 1H), 2.60 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 145.33 (s), 143.46 (s), 127.57 (s), 123.60 (s), 63.93 (s), 43.64 (s).

4-甲砜基苯甲醇(**3m**)^[32]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc})$: $V(\text{CH}_3\text{OCH}_3)=1:10$, 白色固体 44.7 mg, 60%产率. m.p. 83~86 °C (lit.^[32] 81~82 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.87 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.54 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 4.79 (d, $J=5.8$ Hz, 2H), 3.03 (s, 3H), 2.36 (s, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 147.40 (s), 139.26 (s), 127.53 (s), 127.23 (s), 64.09 (s), 44.57 (s).

(*R*)-4-乙基苯基甲基亚砜(**2n**)^[20]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc})$: $V(\text{CH}_3\text{OCH}_3)=1:5$, 黄色油状 22.8 mg, 37%产率, >99% *ee*. HPLC: DAICEL OD-H 柱, λ 为 220 nm, 流动相: $V(\text{正己烷})$: $V(\text{异丙醇})=70:30$, $v=0.5$ mL/min; $t_r=10.505$ min. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.57 (d, $J=6.3$ Hz, 2H), 7.48 (dd, $J=9.2, 3.9$ Hz, 3H), 2.87 (dd, $J=13, 7.4$ Hz, 1H), 2.73 (dd, $J=13, 7.4$ Hz, 1H), 1.15 (t, $J=7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ :

143.26 (s), 130.93 (s), 129.13 (s), 124.16 (s), 50.27 (s), 5.96 (s).

4-乙基苯基甲基砜(3n)^[21]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc}) : V(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 1 : 10$, 白色固体 40.8 mg, 60%产率. m.p. 39~41 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.92~7.72 (m, 2H), 7.58 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.49 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 3.04 (q, $J=7.4$ Hz, 2H), 1.17 (t, $J=7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 138.40 (s), 133.72 (s), 129.27 (s), 128.10 (s), 50.50 (s), 7.39 (s).

(R)-((2-甲氧基乙基)亚磺酰基)苯(2o)^[18,33]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc}) : V(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 1 : 5$, 无色油状 23.6 mg, 32%产率, >99%的 ee 值. HPLC: DAICEL OD-H 柱, λ 为 220 nm, 流动相: $V(\text{正己烷}) : V(\text{异丙醇}) = 95 : 5$, $v = 0.5$ mL/min; $t_r = 11.36$ min. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.34 (d, $J=7.1$ Hz, 2H), 7.24 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.15 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 3.54 (t, $J=6.8$ Hz, 2H), 31 (s, 3H), 3.08 (t, $J=6.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 136.10 (s), 129.37 (s), 128.98 (s), 126.16 (s), 71.11 (s), 58.71 (s), 33.16 (s).

((2-甲氧乙基)磺酰基)苯(3o)^[34]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc}) : V(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 1 : 10$, 无色油状 52.0 mg, 65%产率. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.89 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.63 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.54 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 3.71 (t, $J=6.2$ Hz, 2H), 37 (t, $J=6.2$ Hz, 2H), 3.20 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 139.70 (s), 133.80 (s), 129.20 (s), 128.02 (s), 65.66 (s), 58.73 (s), 56.11 (s).

(R)-2-(苯基亚磺酰基)乙醇(2p)^[18,33]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc}) : V(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 1 : 5$, 无色油状 26.5 mg, 39%产率, 94%的 ee 值. HPLC: DAICEL OD-H 柱, λ 为 220 nm, 流动相: $V(\text{正己烷}) : V(\text{异丙醇}) = 90 : 10$, $v = 0.5$ mL/min; $t_r = 10.014$, 11.229 min. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.69~7.58 (m, 2H), 7.58~7.47 (m, 3H), 3.95 (dt, $J=11.6$, 7.5 Hz, 1H), 3.76~3.52 (m, 1H), 3.27~2.95 (m, 2H), 2.21~1.71 (m, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 142.81 (s), 131.44 (s), 129.52 (s), 123.90 (s), 59.38 (s), 36.69 (s).

2-(苯基磺酰基)乙醇(3p)^[35]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc}) : V(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 1 : 10$, 无色油状 43.2 mg, 58%产率. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.92~7.82 (m, 2H), 7.62 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.53 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 3.92 (s, 2H), 38~3.26 (m, 2H), 3.20 (s, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 138.99 (s), 134.08 (s), 129.47 (s), 127.92 (s), 58.20 (s), 56.14 (s).

(R)-苄基苯基甲基砜(2q)^[20]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc}) : V(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 1 : 5$, 无色油状 34.6 mg, 40%产率, >

99% ee. HPLC: DAICEL OD-H 柱, λ 为 220 nm, 流动相: $V(\text{正己烷}) : V(\text{异丙醇}) = 90 : 10$, $v = 0.5$ mL/min; $t_r = 17.431$ min. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.49~7.32 (m, 5H), 7.25 (d, $J=7.6$ Hz, 3H), 6.98 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 4.09 (d, $J=12.6$ Hz, 1H), 3.99 (d, $J=12.6$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 142.80 (s), 131.17 (s), 130.37 (s), 129.15 (s), 128.86 (s), 128.46 (s), 128.25 (s), 124.44 (s), 63.61 (s).

苄基苯基砜(3q)^[21a]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc}) : V(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 1 : 10$, 无色油状 52.0 mg, 56%产率. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.61 (dd, $J=14.9$, 6.7 Hz, 3H), 7.45 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.36~7.20 (m, 3H), 7.08 (d, $J=7.1$ Hz, 2H), 4.31 (s, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 137.83 (s), 133.72 (s), 130.83 (s), 128.73 (dd, $J=21.8$, 8.5 Hz), 128.11 (s), 62.91 (s).

(R)-异丙基苯基甲基亚砜(2r)^[33]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc}) : V(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 1 : 5$, 黄色油状 26.3 mg, 39%产率, >99% ee. HPLC: DAICEL OD-H 柱, λ 为 220 nm, 流动相: $V(\text{正己烷}) : V(\text{异丙醇}) = 70 : 30$, $v = 0.5$ mL/min; $t_r = 8.944$, 9.878 min. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.63~7.54 (m, 2H), 7.55~7.44 (m, 3H), 2.82 (dt, $J=13.7$, 6.9 Hz, 1H), 1.21 (d, $J=6.9$ Hz, 3H), 1.13 (d, $J=6.8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 141.69 (s), 130.99 (s), 128.97 (d, $J=17.6$ Hz), 125.02 (s), 54.54 (s), 15.79 (d, $J=16.1$ Hz), 13.95 (s).

异丙基苯基甲基砜(3r)^[21c]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc}) : V(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 1 : 10$, 无色油状 42.0 mg, 57%产率. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.63~7.54 (m, 2H), 7.54~7.40 (m, 3H), 2.82 (dt, $J=13.7$, 6.9 Hz, 1H), 1.22 (d, $J=6.9$ Hz, 3H), 1.13 (d, $J=6.8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 141.77 (s), 130.97 (s), 128.96 (d, $J=18.6$ Hz), 125.01 (s), 54.54 (s), 15.79 (d, $J=16.4$ Hz), 13.94 (s).

(R)-环丙基苯基甲基亚砜(2s)^[33]: 洗脱液: $V(\text{EtOAc}) : V(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 1 : 5$, 黄色油状 22.0 mg, 33%产率, 91%的 ee 值. HPLC: DAICEL OD-H 柱, λ 为 220 nm, 流动相: $V(\text{正己烷}) : V(\text{异丙醇}) = 95 : 5$, $v = 0.5$ mL/min; $t_r = 10.299$, 12.073 min. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.61 (dd, $J=7.7$, 1.9 Hz, 2H), 7.46 (dd, $J=9.2$, 3.3 Hz, 3H), 2.21 (t, $J=7.9$ Hz, 1H), 1.25~1.04 (m, 1H), 1.03~0.95 (m, 1H), 0.94~0.83 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 138.95 (s), 128.81 (s), 126.62 (s), 125.03 (s), 12.14 (s), 8.64 (s).

环丙基苯基甲基砜(3s): 洗脱液: $V(\text{EtOAc}) : V(\text{CH}_3\text{OCH}_3) = 1 : 10$, 无色油状 46.6 mg, 64%产率. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.86 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.60

(t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.51 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 2.49~2.35 (m, 1H), 1.29 (dd, $J=4.8$, 2.1 Hz, 2H), 0.99 (dd, $J=7.9$, 2.1 Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 140.69 (s), 133.39 (s), 129.25 (s), 127.49 (s), 32.87 (s), 5.95 (s).

辅助材料(Supporting Information) 化合物 L1~L5、2a~2s、3a~3s 的核磁共振氢谱和碳谱。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] (a) Kielbasiński, P.; Mikolajczyk, M.; Zwanenburg, B.; De Laet, R. *C. Phosphorus, Sulfur, Silicon Related Elem.* **1994**, *95*, 495.
(b) Kwiatkowska, M.; Janicki, I.; Kielbasiński, P. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2015**, *118*, 23.
- [2] Pitchen, P.; Dunach, E.; Deshmukh, M.; Kagan, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8188.
- [3] (a) Tang, J.; Yao, P. F.; Xu, X. L.; Li, H. Y.; Huang, F. P.; Nie, Q. Q.; Luo, M. Y.; Yu, Q.; Bian, H. D. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 44154.
(b) Romanowski, G.; Kira, J. *Polyhedron* **2016**, *117*, 352.
(c) Jahier, C.; Touzani, R.; Kadiri, S. E.; Nlate, S. *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *450*, 81.
(d) Zeng, Q. L. *Prog Chem.* **2007**, *19*, 745(in Chinese)
(曾庆乐, 化学进展, **2007**, *19*, 745.)
- [4] Jiang, B.; Huang, H.; Luo, J.; Li, Z. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, *25*, 1542 (in Chinese).
(姜标, 黄浩, 罗军, 李祖义, 有机化学, **2005**, *25*, 1542.)
- [5] (a) Wojaczyńska, E.; Wojaczyński, J. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4303.
(b) Chen, K. Q.; Li, K. *Chin. J. Org. Chem.* **1989**, *9*, 8 (in Chinese).
(陈克潜; 李凯. 有机化学, **1989**, *9*, 8.)
- [6] (a) Fernández, I.; Khiar, N. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3651.
(b) Adrio, J.; Carretero, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7411.
(c) Chen, M. S.; Prabagaran, N.; Labenz, N. A.; White, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6970.
(d) Mariz, R.; Luan, X.; Gatti, M.; Linden, A.; Dorta, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2172.
(e) Bürgi, J. J.; Mariz, R.; Gatti, M.; Drinkel, E.; Luan, X.; Blumentritt, S.; Linden, A.; Dorta, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2768.
(f) Carreno, M. C.; Des Mazery, R.; Urbano, A.; Colobert, F.; Sol-ladié, G. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 297.
- [7] (a) Di Furia, F.; Modena, G.; Seraglia, R. *Synthesis* **1984**, 325.
(b) Furia, F. D.; Modene, G.; Seraglia, R. *Synthesis* **1984**, *15*, 325.
(c) Ligtenbarg, A. G.; Hage, R.; Feringa, B. L. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 89.
- [8] (a) Sturala, J.; Bohacova, S.; Chudoba, J.; Metelkova, R.; Cibulka, R. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 2676.
(b) Hassanpour, A.; Acuña-Parés, F.; Luis, J. M.; Cusso, O.; Morales, d. I. R. S.; Campos-Martín, J. M.; Fierro, J. L.; Costas, M.; Lloret-Fillol, J.; Mas-Ballesté, R. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14992.
(c) Leow, W. R.; Ng, W. K.; Peng, T.; Liu, X.; Li, B.; Shi, W.; Lum, Y.; Wang, X.; Lang, X.; Li, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**.
(d) Zhao, L.; Zhang, H.; Wang, Y. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 129.
(e) Chatterjee, S.; Paine, T. K. *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 7848.
- [9] (a) Rioz-Martínez, A.; de Gonzalo, G.; Pazmiño, D. E. T.; Fraaije, M. W.; Gotor, V. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 6409.
(b) Drago, C.; Caggiano, L.; Jackson, R. F. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7387.
(c) Boruah, J. J.; Ahmed, K.; Das, S.; Gogoi, S. R.; Saikia, G.; Sharma, M.; Islam, N. S. *Mol. Catal. A: Chem.* **2016**, *425*, 21.
- [10] (a) Xu, L.; Cheng, J.; Trudell, M. L. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5388.
(b) Fukuda, N.; Ikemoto, T. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4629.
- (c) Zhao, W.; Yang, C.; Cheng, Z.; Zhang, Z. *Green Chem.* **2016**, *18*, 995.
(d) Fareghi-Alamdar, R.; Zekri, N.; Moghadam, A. J.; Farsani, M. R. *Catal. Commun.* **2017**, *98*.
(e) Shyam, P.; Jang, H. Y. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*.
- [11] Bryliakov, K. P.; Talsi, E. P. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 3369.
- [12] Sun, J.; Zhu, C.; Dai, Z.; Yang, M.; Pan, Y.; Hu, H. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8500.
- [13] Bryliakov, K. P.; Talsi, E. P. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8045.
- [14] Yamaguchi, T.; Matsumoto, K.; Saito, B.; Katsuki, T. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4813.
- [15] O'Mahony, G. E.; Ford, A.; Maguire, A. R. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3288.
- [16] (a) Jia, X.; Li, X.; Xu, L.; Li, Y.; Shi, Q.; Au-Yeung, T. T. L.; Yip, C.; Yao, X.; Chan, A. S. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 723.
(b) Zeng, Q.; Wang, H.; Wang, T.; Cai, Y.; Weng, W.; Zhao, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1933.
- [17] Dai, W.; Li, J.; Li, G.; Yang, H.; Wang, L.; Gao, S. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4138.
- [18] (a) Dai, W.; Li, J.; Chen, B.; Li, G.; Lü, Y.; Wang, L.; Gao, S. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5658.
(b) Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; Perrin, D. R. *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, **1980**.
- [19] Yang, J.; Wang, L.; Lv, Y.; Li, N.; An, Y.; Gao, S. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 156.
- [20] (a) O'Mahony, G. E.; Ford, A.; Maguire, A. R. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3288.
(b) Le, M. P.; Simonneaux, G. *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 6957.
(c) Kelly, P.; Lawrence, S. E.; Maguire, A. R. *Synlett* **2007**, *38*, 1501.
- [21] (a) Voutyritsa, E.; Triandafillidi, I.; Kokotos, C. *Synthesis* **2016**, *49*, 917.
(b) Yang, C.; Jin, Q.; Zhang, H.; Liao, J.; Zhu, J.; Yu, B.; Deng, J. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1401.
(c) Jereb, M. *Green Chem.* **2012**, *44*, 3047.
- [22] (a) Legros, J.; Bolm, C. *Angew. Chem.* **2004**, *42*, 5487.
(b) Legros, J.; Bolm, C. *Chemistry* **2005**, *11*, 1086.
(c) Legros, J.; Bolm, C. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5487.
- [23] Meckler, H.; Herr, R. *J. Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 550.
- [24] (a) Sonopo, M. S.; Pillay, A.; Chibale, K.; Marjanovic-Painter, B.; Donini, C.; Zeevaart, J. R. *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **2016**, *59*, 680.
(b) Emrick, D. D.; Truce, W. E. *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1103.
(c) Gilman, H.; Martin, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *74*, 5317.
- [25] Egami, H.; Katsuki, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8940.
- [26] Hanson, P.; Hendrickx, R. A.; Smith, J. R. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 745.
- [27] Nodiff, E. A.; Lipschutz, S.; Craig, P. N.; Gordon, M. J. *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 60.
- [28] Hanson, P.; Hendrickx, R. A.; Smith, J. R. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 745.
- [29] Shaabani, A.; Soleimani, E. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2006**, *181*, 2475.
- [30] Shaabani, A.; Teimouri, F.; Lee, D. G. *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 1057.
- [31] Supale, A. R.; Gokavi, G. S. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2010**, *185*, 725.
- [32] Greger, J. G.; Yoonmiller, S. J. P.; Bechtold, N. R.; Flewelling, S. A.; Macdonald, J. P.; Downey, C. R.; Cohen, E. A.; Pelkey, E. T. *J. Org. Chem.* **2012**, *43*, 8203.
- [33] Liao, S.; List, B. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2363.
- [34] Ellervik, U.; Jacobsson, M.; Ohlsson, J. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 2421.
- [35] Gogoi, S.; Boruah, J.; Sengupta, G.; Saikia, G.; Ahmed, K.; Bania, K.; Islam, N. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *5*, 595.

(Lu, Y.)