碳酸钠促进的羧酸对 α,β -不饱和酮的 Oxa-Michael 加成合成酯王兴予^a 朱雪庆^b 姜 炜^a 高亚茹^{*,b}^(a) 西北工业大学附属中学 西安 710072)^(b) 西北大学化学与材料科学学院 西安 710069)

摘要 酯键普遍存在于各类精细化学品、医药、农药和功能材料中,酯键的形成在复杂产物合成中往往是最具挑战性的步骤。oxa-Michael 加成反应是一类重要的形成碳-氧键的反应,醇作为亲核试剂对 α,β -不饱和酮的 oxa-Michael 加成已被广泛而深入地研究,但使用有机酸为亲核试剂对 α,β -不饱和酮的 oxa-Michael 加成反应由于其内在的挑战性而研究得很少。迄今为止,还没有一例普遍适用的有机酸对 α,β -不饱和酮的 oxa-Michael 加成反应报道。这里,报道了一个碳酸钠水溶液促进的有机酸对 α,β -不饱和酮的 oxa-Michael 加成反应。本反应的底物范围非常广泛,具有很好普适性,反应条件温和,成本低廉,绿色环保,可以用于制备很多类型酯化物,是一类较普遍适用的酯类化合物的合成方法。

关键词 酯; oxa-Michael 加成; 有机酸; α,β -不饱和酮; 碳酸钠水溶液

Synthesis of Esters via Sodium Carbonate Promoted Oxa-Michael Addition of Acids to α,β -Unsaturated KetonesWang, Xingyu^a Zhu, Xueqing^b Jiang, Wei^a Gao, Yaru^{*,b}^(a) Middle School Attached to Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)^(b) Department of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi'an 710069)

Abstract Ester bonds are found widely in various fine chemicals, medicines, pesticides and functional materials. Despite the apparent simplicity, the construction of ester bonds often constitutes the most challenge in the synthesis of complex molecular containing ester functionality. Oxa-Michael addition represents an important class of organic reactions in carbon-heteroatom bond formation. The use of alcohol donors in oxa-Michael additions is well known. However, the use of carboxylic acid as the donor in the reaction is difficult due to the low activity of acid and a more pronounced reversibility of the reaction. To date, there is no general oxa-Michael addition of acids to α,β -unsaturated ketones reported. Herein, an efficient sodium carbonate promoted oxa-Michael addition of acids to α,β -unsaturated ketones to synthesize esters is reported. With a broad substrate scope, a well-common catalyst and simple operation, the approach provides a facile, practicable, economical, and environmentally benign method for the synthesis of esters.

Keywords esters; oxa-Michael addition; acids; α,β -unsaturated ketones; sodium carbonate aqueous solution

酯类化合物是一类重要的有机化合物^[1]。在生物学领域,酯类化合物与生物代谢密切相关^[2];酯键尤其是许多一级脂类代谢产物关键的连接单元;在许多二级代谢产物中,它也是一类熟知的功能团,如大环内酯化合物(图 1)。酯键也普遍存在于各类精细化学品、医药、农药和功能材料中。酯键尽管看起来简单,但是酯键的形成在复杂的天然产物合成中往往是最具挑战性的步

骤^[2,3]。自然界中酯键的形成主要在一系列酶催化反应的后期,该策略已被化学家模仿用于大环内酯的合成^[4]。自然界也利用酮的 Baeyer-Villiger 型的氧化来构筑酯键,但该方法很难借鉴于结构复杂、富含官能团的复杂分子的合成中。目前,在人工的有机合成中,酯键的形成主要是通过相应的酸和醇或其二者的衍生物在酸性或碱性条件下反应生成^[5]。一般该方法需要多步来制备相

* Corresponding author. E-mail: gyaru@nwu.edu.cn

Received December 20, 2018; revised January 25, 2019; published online February 19, 2019.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21702162), and the Scientific Research Program Funded by Shaanxi Provincial Education Department (No. 17JK0788).

国家自然科学基金(No. 21702162)、陕西省教育厅科学基金(No. 17JK0788)资助项目。

图1 天然酯类化合物例子
Figure 1 Examples of natural esters

应的反应前体, 而且有些反应使用强酸(如浓硫酸)^[5a]和高温(如, 162 °C)^[5b], 因此反应条件比较苛刻. 因而, 发展一类操作简便、反应条件温和的酯键形成的新方法是很有意义的.

Oxa-Michael 加成反应是一类重要的形成碳-杂原子键的反应^[6]. 使用醇作为亲核试剂对 α,β -不饱和酮的 oxa-Michael 加成已经被广泛而深入地研究, 具有较多的文献报道^[7]. 但使用酸作为亲核试剂对 α,β -不饱和酮的 oxa-Michael 加成反应研究得很少^[8], 这主要源于两方面的挑战^[8h]: (1) 酸的亲核性; (2) 反应的可逆性. 关于该反应的文献, 早期 Weisleder 等^[8c]研究了高活性的卤代乙酸对甲基(或乙基)乙烯基酮加成的反应动力学, 其中乙酸不能反应; 后来 Kirchanov 等^[8d]报道了硫酸催化的脂肪酸对己基乙烯基酮和庚基乙烯基酮的 oxa-Michael 加成反应; Hosokawa 和 Murahashi 等^[8f]报道了 $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ 催化的乙酸对苯基烯基酮的加成反应, 但仅两底物例子; Horiuchi 等^[8g]报道了 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 催化的乙酸对 α,β -不饱和酮的 oxa-Michael 加成反应, 其中乙酸为溶剂, 且对非末端的烯基酮收率一般不超过 30%; 最近, Easwar 等^[8h]报道了脯氨酸(0.5 equiv.)促进的酸对甲基乙烯基酮的 oxa-Michael 加成反应, 其中绝大多数例子收率小于 50%. 可见, 这些报道的例子底物范围较窄, 试剂较贵[如 $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ ^[8f]、脯氨酸(0.5 equiv.)^[8h]], 而且反应收率普遍较低. 迄今为止, 还没有一例普遍适用的有机酸对 α,β -不饱和酮的 oxa-Michael 加成反应报道. 这里, 我们报道一个碳酸钠水溶液促进的有机酸对 α,β -不饱和酮的 oxa-Michael 加成反应, 其特征在于: 底物范围宽泛, 具有很好普适性, 反应条件温和, 成本低廉, 绿色环保.

1 结果与讨论

1.1 反应条件优化

本研究始于乙酸对苯基乙烯基酮(**1a**)的 oxa-Michael 加成反应. 通过研究发现该反应在碳酸钠水溶液的条件下可以进行, 生成化合物 **3aa**. 进而我们对反应条件进行了优化(表 1). 碳酸钠水溶液的浓度对反应有较大影响(表 1, Entries 1~7), 随着浓度的增加, 反应收率明显提高. 当浓度为 0.20 mol/L 时, 收率达 91%; 当浓度再增大时, 收率有所下降. 接着, 筛选了碳酸钠水溶液的用量(表 1, Entries 8~10), 发现 0.5 mL 是最佳用量. 然后, 考察了反应温度对反应的影响(表 1, Entries 11~13), 40 °C 时, 反应收率有微弱的增加, 更高温度, 反应尽管加快, 但副反应增多, 反应收率显著下降. 使用其它碱代替碳酸钠, 没能得到较好的收率(表 1, Entry 14). 因此, 最佳的反应条件是化合物 **1a** (1.0 mmol), 乙酸 **2a** (2.0 mmol), Na_2CO_3 水溶液(0.2 mol/L, 0.5 mL), 室温反应 12 h.

1.2 有机酸底物的拓展

在优化条件下, 我们对反应的普适性进行了调查, 发现该反应具有广泛的底物适用性(表 2). 首先选用不同的酸与化合物 **1a** 反应, 各种脂肪酸(包括丙烯酸和丙炔酸)均得到优良的收率(**3ab**~**3aj**). 对于芳香酸, 不管供电子基团取代还是吸电子基团取代, 不管取代基在邻位、间位还是对位都能顺利反应, 皆以优良的收率得到相应的 oxa-Michael 加成产物(**3ak**~**3ax**).

重要的官能团如卤素(F, Cl, Br, I)、烯基、OMe, CF_3 , NO_2 等都能兼容, 这为产物后续的转化提供了方便. 目

表1 反应条件优化^a

Table 1 Reaction conditions optimization

Entry	Base		Temp./°C	Yield ^b /%
	Conc./mol·L ⁻¹	Vol./mL		
1	0	0.5 ^c	r.t.	trace
2	0.01	0.5	r.t.	20
3	0.05	0.5	r.t.	43
4	0.10	0.5	r.t.	75
5	0.20	0.5	r.t.	91
6	0.50	0.5	r.t.	90
7	1.00	0.5	r.t.	82
8	0.20	0.2	r.t.	76
9	0.20	0.8	r.t.	85
10	0.20	1.0	r.t.	71
11	0.20	0.5	40	92
12	0.20	0.5	60	72
13	0.20	0.5	80	57
14 ^c	Other base	0.5	r.t.	<65

^a Reaction conditions: **1a** (1.0 mmol), acetic acid (2.0 mmol) in an aqueous solution of sodium carbonate at the specified temperature for 12 h.; ^b Isolated yields; ^c 0.5 mL H₂O; ^c Other base: NaOH (34%), NaHCO₃ (7%), pyridine (50%), and Et₃N (62%).

前, 丙二酸作为底物反应复杂, 未能得到相应产物。

1.3 α,β-不饱和酮底物的拓展

以乙酸(**2a**)、苯乙酸(**2g**)和苯甲酸(**2i**)为酸底物, 我们调查了α,β-不饱和酮底物范围(表3)。各种取代的芳基乙烯基酮, 取代基不管是供电子基还是吸电子基, 而且这些取代基不管在邻位、间位还是在对位, 它们均与上述三种酸顺利反应, 以64%~89%的收率得到相应加成产物(**3ba**~**3ia**, **3bg**~**3ig**和**3bi**~**3ii**)。而且, 电子性质差异较大的取代基(如强供电子的OMe和强吸电子的NO₂)所取代的底物(**1h**与**1i**), 反应没有显著差别。萘基乙烯基酮也是合适的底物(**3ja**~**3ji**)。非末端烯基苯基酮(**1k**)也以较好的收率得到想要的产物(**3ka**~**3ki**)。对氯苯基乙烯基酮与对氯苯甲酸和对甲氧基苯甲酸的反应具有相近的反应速率和产率, 进一步说明该反应对底物取代基电子性质的不敏感性(**3fq**, **3fr**)。位阻较大的2'-苯基烯基苯基酮(**1l**)也以中等的收率得到想要的产物(**3la**)。令人高兴的是脂肪族的α,β-不饱和酮, 如乙基乙烯基酮(**1m**)和非末端的4-己烯-3-酮(**1n**)也适合本反应, 与脂肪族苯乙酸和芳香族苯甲酸均能良好反应, 以好的收率得到相应的产物(**3mg**, **3mi**, **3ng**, **3ni**)。其中化合物**3hi**和**3ii**的结构得到了X-ray单晶衍射的确定(图2)。然而, 环状的环己烯酮及3-甲基环己烯酮在当前的反应条件下不发生反应。

表2 有机酸底物的扩展^{a,b}

Table 2 Scope of acids

^a Reaction conditions: **1a** (1.0 mmol), **2** (2.0 mmol) in Na₂CO₃ (aq. 0.2 mol/L, 0.5 mL) at r.t. for 12 h. ^b Isolated yields.

1.4 氨基酸衍生物的 oxa-Michael 加成反应

氨基酸是天然酸最主要的来源, 而且氨基酸衍生的氨基酸酯化物是一类重要的有机化合物, 该结构单元广泛

表3 α,β -不饱和酮底物的扩展^{a,b}
Table 3 Scope of α,β -unsaturated ketone

^a Reaction conditions: **1** (1.0 mmol), **2** (2.0 mmol) in Na₂CO₃ (aq., 0.2 mol/L, 0.5 mL) at r.t. for 12 h. ^b Isolated yields. ^c At 40 °C.

存在于天然产物中^[9], 如图1中 Rapamycin. 因此, 我们想氨基酸是否可以作为酸底物进行该 oxa-Michael 加成反应, 生成氨基酯化物. 为此, 选用了对甲苯磺酰基 (Ts) 氨基保护的甘氨酸、*L*-缬氨酸和 *L*-苯丙氨酸为代表研究了该反应. 发现该反应都能在较低 Na₂CO₃ 水溶液浓度(0.1 mol·L⁻¹)和稍高温(40 °C)下顺利进行, 以良

图2 化合物 **3hi** 和 **3ii** 的 X-ray 单晶衍射
Figure 2 X-ray for compounds **3hi** and **3ii**

好的收率得到氨基酯化物(表 4, **3aw**~**3mw**). 在该反应过程, 氨基酸的手性没受到影响, 完整保存.

表4 氨基酸衍生物的 oxa-Michael 加成反应^{a,b}
Table 4 Oxa-Michael additions of amino acids

^a Reaction conditions: **1** (1.0 mmol), **2** (2.0 mmol) in Na₂CO₃ (aq. 0.1 mol/L, 0.5 mL) at 40 °C for 18 h. ^b Isolated yields.

1.5 反应的机理

对于反应的机理, 我们认为与以前文献报道的机理过程类似^[8a]. 有机酸在碳酸钠的作用下先生成酸负离子; 接着, 酸负离子先对 α,β -不饱和酮的亲核加成, 而后烯醇异构化成酮(Scheme 1).

图式 1 可能的反应机理
Scheme 1 Possible mechanism

2 结论

我们发展了一个高效的碳酸钠水溶液促进的有机酸对 α,β -不饱和酮的 oxa-Michael 加成反应。由于反应体系为较低浓度的碳酸钠水溶液(0.2 mol/L), 反应温度为室温或 40 °C, 因此本反应成本低廉, 绿色环保且条件温和。本反应不仅适用于各种脂肪族酸也适用于各种取代的芳香族; 不仅适用于脂肪族的 α,β -不饱和酮也适用于各种取代芳香族的 α,β -不饱和酮, 可见本反应适用的底物非常广泛, 具有很好普适性。本反应可以用于制备很多类型的酯化物, 是一类较普遍适用的酯类化合物的合成方法。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Bruker Ascend 400 (400 MHz)核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司); Bruker Tensor 27 傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司); Bruker Daltonics Micro ToF-QII 质谱仪(德国 Bruker 公司); Bruker Smart APEX II CCD X-ray 单晶衍射仪(德国 Bruker 公司)。反应中所用起始原料和溶剂购自于北京伊诺凯科技有限公司、北京百灵威试剂公司或韶远化学科技(上海)有限公司。石油醚(PE, 60~90 °C), 乙酸乙酯(EA)为市售分析纯。普通柱层析硅胶(200~300 目)。

3.2 实验步骤

在 10 mL 单颈小烧瓶中加入 Na_2CO_3 水溶液(0.2 mol·L⁻¹, 0.5 mL), 再依次加入 α,β -不饱和酮(1.0 mmol)和有机羧酸(2.0 mmol), 在室温(或稍高温度, 如 40 °C)下搅拌反应 12 h(反应时间和温度由不同的底物决定), 薄层色谱(TLC)板检测反应, 直到原料反应完全。然后加入 30 mL 乙酸乙酯, 依次用水洗, 饱和食盐水洗, 用无水 Na_2SO_4 干燥, 过滤, 减压浓缩, 柱色谱分离得酯产物。

乙酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3aa**): 174.8 mg, 产率 91%。白色固体, m.p. 53~54 °C (Lit.^[10] 54~55 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.96 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.57 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.48 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 4.52 (t, $J=6.3$ Hz,

2H), 3.32 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 2.03 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.0, 171.0, 136.5, 133.4, 128.7, 128.0, 59.6, 37.3, 20.9; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3$ [$\text{M}+\text{H}$]⁺ 193.0859, found 193.0864.

3-溴丙酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3ab**): 232.9 mg, 产率 82%。白色固体, m.p. 57~58 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.00 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.63 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.52 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 4.63 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 3.59 (t, $J=6.8$ Hz, 2H), 3.38 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 2.94 (t, $J=6.8$ Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.9, 170.5, 136.5, 133.5, 128.8, 128.1, 60.2, 37.6, 37.3, 25.9; IR (KBr) ν : 2967, 1726, 1674, 1591, 1357, 1251, 1215, 1182, 970, 746 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrO}_3\text{Na}$ [$\text{M}+\text{Na}$]⁺ 306.9940, found 306.9934.

4-溴丁酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3ac**): 259.3 mg, 产率 87%。白色固体, m.p. 53~54 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.98 (t, $J=10.3$ Hz, 2H), 7.59 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.49 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 4.55 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 3.45 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.33 (t, $J=6.3$ Hz, 3H), 2.49 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 2.21~2.06 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.0, 172.5, 136.6, 133.5, 128.8, 128.1, 59.9, 37.4, 32.7, 32.4, 27.7; IR (KBr) ν : 2961, 1726, 1667, 1597, 1450, 1415, 1366, 1330, 1210, 1130, 973 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{BrO}_3\text{Na}$ [$\text{M}+\text{Na}$]⁺ 321.0097, found 321.0092.

4-戊烯酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3ad**): 197.2 mg, 产率 85%, 无色胶状物。 ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.96 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.58 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.47 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 5.87~5.71 (m, 1H), 5.00 (m, 2H), 4.53 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 3.31 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 2.37 (m, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.0, 173.0, 136.6, 133.4, 128.7, 128.1, 115.5, 59.6, 37.4, 33.4, 28.8; IR (KBr) ν : 2973, 1735, 1687, 1646, 1600, 1448, 1361, 1215, 1172, 996, 919 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}$ [$\text{M}+\text{Na}$]⁺ 255.0992, found 255.0999.

异丁酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3ae**): 201.1 mg, 产率 91%, 无色胶状物。 ¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.99 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.60 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.50 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 4.54 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.33 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 2.54 (dt, $J=14.0, 7.0$ Hz, 1H), 1.15 (m, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.2, 177.1, 136.7, 133.4, 128.7, 128.1, 59.7, 37.4, 33.9, 18.9; IR (KBr): 2974, 1732, 1687, 1599, 1452, 1260, 1193, 1157, 999, 751 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}$ [$\text{M}+\text{Na}$]⁺ 243.0992, found 243.1000.

苯乙酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3af**): 206.4 mg, 产率 77%, 无色胶状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.96 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.60 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.49 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.40~7.21 (m, 5H), 4.58 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 3.63 (s, 2H), 3.31 (t, $J=6.3$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.0, 171.5, 136.5, 133.8, 133.4, 129.2, 128.6, 128.5, 128.0, 127.0, 60.1, 41.1, 37.2; IR (KBr) ν : 2988, 2954, 1738, 1680, 1598, 1453, 1403, 1357, 1331, 1217, 1173, 976, 746, 698 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 291.0992, found 291.1004.

3-甲基-2-丁烯酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3ag**): 204.2 mg, 产率 88%, 无色胶状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.01~7.92 (m, 2H), 7.56 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.46 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 5.68~5.59 (m, 1H), 4.53 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.32 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 2.14 (d, $J=0.9$ Hz, 3H), 1.86 (d, $J=0.9$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.2, 166.5, 157.2, 136.6, 133.3, 128.6, 128.0, 115.7, 58.8, 37.5, 27.3, 20.2; IR (KBr) ν : 2915, 1713, 1690, 1654, 1448, 1378, 1274, 1224, 1148, 1081, 981 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 255.0992, found 255.0998.

肉桂酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3ah**): 162.4 mg, 产率 58%. 白色固体, m.p. 68~69 $^{\circ}\text{C}$ (lit. $^{[11]}$ 68~70 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.00 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.68 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 7.61~7.57 (m, 1H), 7.51~7.47 (m, 4H), 7.40~7.34 (m, 3H), 6.43 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 4.68 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.40 (t, $J=6.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.0, 166.8, 145.0, 136.6, 134.2, 133.4, 130.3, 128.8, 128.6, 128.1, 128.0, 117.7, 59.8, 37.4. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 303.0992, found 303.0988.

丙烯酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3ai**): 153.0 mg, 产率 75%, 无色胶状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.03~7.94 (m, 2H), 7.59 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.48 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.39 (dd, $J=17.3$, 1.3 Hz, 1H), 6.10 (dd, $J=17.3$, 10.4 Hz, 1H), 5.82 (dd, $J=10.4$, 1.3 Hz, 1H), 4.62 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.37 (t, $J=6.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.03, 166.18, 136.61, 133.49, 131.10, 128.76, 128.25, 128.14, 59.86, 37.42; IR (KBr) ν : 2972, 2919, 1979, 1719, 1681, 1619, 1453, 1416, 1192, 1073, 992, 750 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 205.0859, found 205.0856.

丙炔酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3aj**): 157.6 mg, 产率 78%. 白色固体, m.p. 69~70 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.96 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.60 (t, $J=7.3$ Hz, 1H),

7.49 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 4.65 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.38 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 2.92 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.28, 152.56, 136.32, 133.58, 128.75, 128.05, 75.16, 74.47, 61.31, 36.90; IR (KBr) ν : 2968, 2161, 2117, 1709, 1678, 1590, 1450, 1334, 1252, 1208, 995 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 225.0522, found 225.0531.

苯甲酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3ak**): 154.2 mg, 产率 64%. 白色固体, m.p. 55~56 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.99 (d, $J=8.2$ Hz, 4H), 7.65~7.36 (m, 6H), 4.78 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.45 (t, $J=6.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.1, 166.6, 136.7, 133.5, 133.0, 130.1, 129.7, 128.8, 128.4, 128.2, 60.4, 37.6; IR (KBr) ν : 2964, 1717, 1682, 1593, 1448, 1396, 1363, 1316, 1281, 1216, 1111, 972 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 277.0835, found 277.0841.

邻氟苯甲酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3al**): 233.9 mg, 产率 86%, 无色胶状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.00 (d, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.89 (m, 1H), 7.59 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.49 (t, $J=7.6$ Hz, 3H), 7.14 (m, 2H), 4.79 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.47 (t, $J=6.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.0, 164.3, 165.0 ($J_{\text{CF}}=259.0$ Hz), 136.6, 134.6 ($J_{\text{CF}}=9.0$ Hz), 133.5, 132.1, 128.7, 128.1, 123.9 ($J_{\text{CF}}=4.0$ Hz), 118.6 ($J_{\text{CF}}=10.0$ Hz), 117.0 ($J_{\text{CF}}=22.0$ Hz), 60.6, 37.4; IR (KBr) ν : 2960, 1723, 1687, 1610, 1489, 1454, 1330, 1300, 1256, 1221, 1160, 756 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{FO}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 295.0741, found 295.0740.

邻氯苯甲酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3am**): 241.9 mg, 产率 84%, 无色胶状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.00~7.99 (m, 2H), 7.79 (dd, $J=7.7$, 1.5 Hz, 1H), 7.65~7.57 (m, 1H), 7.52~7.48 (m, 2H), 7.46~7.38 (m, 2H), 7.31~7.27 (m, 1H), 4.81 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.48 (t, $J=6.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.9, 165.6, 136.6, 133.8, 133.5, 132.6, 131.5, 131.1, 130.0, 128.8, 128.2, 126.6, 60.8, 37.3; IR (KBr) ν : 2960, 1727, 1688, 1593, 1444, 1292, 1253, 1219, 1129, 1048, 750, 692 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClO}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 311.0445, found 311.0444.

邻溴苯甲酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3an**): 298.8 mg, 产率 90%, 无色胶状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.01~7.99 (m, 2H), 7.79~7.72 (m, 1H), 7.67~7.57 (m, 2H), 7.51~7.48 (m, 2H), 7.37~7.28 (m, 2H), 4.81 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.48 (t, $J=6.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.9, 166.1, 136.6, 134.3, 133.5, 132.6, 132.0,

131.5, 128.8, 128.1, 127.2, 121.7, 60.9, 37.3; IR (KBr) ν : 2962, 1730, 1686, 1591, 1442, 1293, 1251, 1218, 1134, 1035, 692 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{BrO}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 354.9940, found 354.9933.

邻碘苯甲酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3ao**): 262.1 mg, 产率 69%, 无色胶状物。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.01~7.96 (m, 3H), 7.75 (dd, $J=7.8, 1.5$ Hz, 1H), 7.60 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.49 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.37 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.14 (td, $J=7.7, 1.5$ Hz, 1H), 4.80 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 3.48 (t, $J=6.3$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.9, 166.5, 141.4, 136.6, 135.0, 133.6, 132.8, 131.2, 128.8, 128.2, 128.0, 94.2, 61.0, 37.4; IR (KBr) ν : 2924, 1725, 1687, 1457, 1288, 1253, 1133, 1106, 1044, 1014, 744, 690, 573 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{IO}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 402.9802, found 402.9792.

邻三氟甲基苯甲酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3ap**): 247.9 mg, 产率 77%, 无色胶状物。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.97 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.77~7.69 (m, 2H), 7.59~7.55 (m, 3H), 7.46 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 4.80 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.44 (t, $J=6.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.7, 166.7, 136.5, 133.4, 131.8, 131.2, 130.9 ($J_{\text{CF}}=2.0$ Hz), 130.3, 128.7, 128.4, 128.0, 126.6 ($J_{\text{CF}}=2.0$ Hz), 123.4 ($J_{\text{CF}}=272.0$ Hz), 61.1, 36.912; IR (KBr) ν : 2622, 1734, 1688, 1590, 1450, 1362, 1312, 1266, 1218, 1137, 1050, 968, 768 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 345.0709, found 345.0710.

邻硝基苯甲酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3aq**): 275.1 mg, 产率 92%, 白色固体, m.p. 84~85 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.05~7.98 (m, 2H), 7.93 (dd, $J=7.9, 1.2$ Hz, 1H), 7.74 (dd, $J=7.5, 1.7$ Hz, 1H), 7.71~7.58 (m, 3H), 7.50 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 4.82 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.46 (t, $J=6.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.8, 165.5, 148.1, 136.5, 133.6, 133.1, 131.8, 130.0, 128.8, 128.2, 127.8, 124.0, 61.6, 36.9; IR (KBr) ν : 2920, 1732, 1679, 1535, 1500, 1355, 1293, 1213, 1137, 1075, 958, 744 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_5\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 322.0686, found 322.0679.

对苯甲酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3ar**): 220.3 mg, 产率 81%, 白色固体, m.p. 49~50 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.03~7.98 (m, 4H), 7.59 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.48 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.11~7.03 (m, 2H), 4.77 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.45 (t, $J=6.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.0, 165.8 ($J_{\text{CF}}=253.0$ Hz), 165.6, 136.6, 133.5, 132.2 ($J_{\text{CF}}=9.0$ Hz), 128.7, 128.1, 126.3 ($J_{\text{CF}}=3.0$ Hz), 115.5 ($J_{\text{CF}}=22.0$ Hz), 60.4, 37.5; IR (KBr) ν : 2963,

1720, 1686, 1602, 1507, 1452, 1331, 1277, 1221, 1117, 1008, 970, 855 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{FO}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 295.0741, found 295.0741.

对氯苯甲酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3as**): 236.2 mg, 产率 82%, 白色固体, m.p. 52~53 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.99 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.92 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.60 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.49 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 4.77 (t, $J=6.2$ Hz, 2H), 3.46 (t, $J=6.2$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.0, 165.7, 139.5, 136.6, 133.6, 131.1, 128.8, 128.8, 128.5, 128.2, 60.6, 37.5; IR (KBr) ν : 2924, 1718, 1683, 1591, 1449, 1331, 1270, 1170, 1111, 1094, 850, 753 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClO}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 311.0445, found 311.0443.

对甲氧基苯甲酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3at**): 221.5 mg, 产率 78%, 白色固体, m.p. 44~45 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.03 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.98 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.62 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.52 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.92 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 4.78 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.88 (s, 3H), 3.48 (t, $J=6.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.3, 166.3, 163.4, 136.7, 133.5, 131.7, 128.7, 128.2, 122.5, 113.6, 60.1, 55.5, 37.7; IR (KBr) ν : 2928, 1709, 1604, 1510, 1454, 1416, 1330, 1261, 1215, 1109, 1028, 849 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 307.0941, found 307.0940.

间甲基苯甲酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3au**): 190.3 mg, 产率 71%, 无色胶状物。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.03~7.97 (m, 2H), 7.80~7.78 (m, 2H), 7.59 (dd, $J=10.5, 4.5$ Hz, 1H), 7.48 (dd, $J=10.5, 4.5$ Hz, 2H), 7.36~7.27 (m, 1H), 4.77 (t, $J=6.5$ Hz, 2H), 3.46 (t, $J=6.5$ Hz, 2H), 2.37 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.3, 166.8, 138.2, 136.8, 133.9, 133.5, 130.2, 130.0, 128.8, 128.3, 128.2, 126.9, 60.4, 37.7, 21.3; IR (KBr) ν : 2925, 1722, 1690, 1594, 1452, 1279, 1201, 1113, 1078, 971, 747 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 291.0992, found 291.0991.

间三氟甲基苯甲酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3av**): 254.4 mg, 产率 79%, 白色固体, m.p. 43~44 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.24 (s, 1H), 8.17 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 8.02~7.95 (m, 2H), 7.77 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.64~7.40 (m, 4H), 4.81 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.48 (t, $J=6.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.9, 165.2, 136.5, 133.5, 132.9, 131.1 ($J_{\text{CF}}=33.0$ Hz), 130.9, 129.5 ($J_{\text{CF}}=4.0$ Hz), 129.1, 128.7, 128.1, 126.5 ($J_{\text{CF}}=3.0$ Hz), 123.7 ($J_{\text{CF}}=271.0$ Hz), 60.9, 37.3; IR (KBr) ν : 2962, 1724, 1687,

1619, 1455, 1336, 1274, 1162, 1129, 1000, 923, 755, 693 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 345.0709, found 345.0710.

间硝基苯甲酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3aw**): 263.1 mg, 产率 88%, 无色胶状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.83 (s, 1H), 8.42 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 8.35 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 8.03 (d, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.70~7.58 (m, 2H), 7.52 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 4.86 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 3.53 (t, $J=6.3$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.8, 164.5, 148.3, 136.5, 135.4, 133.7, 131.8, 129.7, 128.9, 128.2, 127.5, 124.7, 61.2, 37.3; IR (KBr) ν : 2922, 1726, 1686, 1532, 1448, 1351, 1293, 1263, 1218, 1138, 752, 720 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_5\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 322.0686, found 322.0687.

3,5-二硝基苯甲酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3ax**): 288.9 mg, 产率 84%. 白色固体, m.p. 124~125 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.20 (s, 1H), 9.11 (s, 2H), 8.00 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.62 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.51 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 4.91 (t, $J=6.0$ Hz, 2H), 3.55 (t, $J=6.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.4, 162.5, 148.7, 136.3, 133.8, 133.7, 129.5, 128.9, 128.1, 122.5, 62.1, 37.1; IR (KBr) ν : 2966, 1719, 1679, 1548, 1461, 1335, 1294, 1215, 1176, 1082, 968, 724 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_7$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 345.0717, found 345.0703.

乙酸 3-氧代-3-邻甲基苯基丙酯(**3ba**): 160.7 mg, 产率 78%, 无色胶状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.65 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.39 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.29~7.24 (m, 2H), 4.47 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 3.23 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 2.51 (s, 3H), 2.02 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 200.8, 171.0, 138.5, 137.1, 132.1, 131.7, 128.6, 125.8, 59.9, 40.0, 21.4, 20.8; IR (KBr) ν : 2966, 2927, 1739, 1688, 1571, 1454, 1368, 1319, 1243, 1040, 976, 758 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 207.1016, found 207.1019.

苯乙酸 3-氧代-3-邻甲基苯基丙酯(**3bg**): 222.8 mg, 产率 79%, 无色胶状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.62 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.42 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.53~7.28 (m, 7H), 4.55 (t, $J=6.2$ Hz, 2H), 3.63 (s, 2H), 3.24 (t, $J=6.2$ Hz, 2H), 2.52 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 200.8, 171.5, 138.5, 137.2, 133.9, 132.1, 131.7, 129.3, 128.7, 128.6, 127.1, 125.8, 60.4, 41.3, 40.0, 21.4; IR (KBr) ν : 2964, 2926, 1736, 1688, 1601, 1571, 1492, 1454, 1254, 1217, 1158, 1078, 976, 757, 723 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 305.1148, found 305.1145.

苯甲酸 3-氧代-3-邻甲基苯基丙酯(**3bi**): 201.0 mg, 产

率 75%, 无色胶状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.03~8.01 (m, 2H), 7.72 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.56 (m, 1H), 7.59~7.55 (m, 3H), 7.32~7.28 (m, 2H), 4.77 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 3.40 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 2.55 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 200.9, 166.5, 138.6, 137.3, 133.1, 132.2, 131.8, 130.1, 129.6, 128.8, 128.4, 125.9, 60.6, 40.3, 21.5; IR (KBr) ν : 2964, 2926, 1719, 1686, 1602, 1453, 1318, 1276, 1115, 1071, 1028, 997, 714 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 291.0992, found 291.0988.

乙酸 3-氧代-3-邻氯苯基丙酯(**3ca**): 187.6 mg, 产率 83%, 无色胶状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.52~7.50 (m, 1H), 7.44~7.28 (m, 3H), 4.47 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 3.31 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 2.03 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 200.0, 170.9, 138.7, 132.2, 131.1, 130.7, 129.2, 127.1, 59.6, 41.7, 20.9; IR (KBr) ν : 2963, 2923, 1740, 1702, 1590, 1466, 1367, 1321, 1241, 1039, 987, 760 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ClO}_3\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 249.0289, found 249.0303.

苯乙酸 3-氧代-3-邻氯苯基丙酯(**3cg**): 229.5 mg, 产率 76%, 无色胶状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.44~7.39 (m, 3H), 7.35~7.26 (m, 6H), 4.52 (t, $J=6.2$ Hz, 2H), 3.62 (s, 2H), 3.30 (t, $J=6.2$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 200.0, 171.4, 138.7, 133.8, 132.1, 131.0, 130.6, 129.3, 129.1, 128.6, 127.1, 127.0, 60.0, 41.6, 41.2; IR (KBr) ν : 2964, 2923, 1736, 1703, 1590, 1496, 1461, 1329, 1251, 1156, 1021, 759, 721, 703 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ClO}_3\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 325.0602, found 325.0594.

苯甲酸 3-氧代-3-邻氯苯基丙酯(**3ci**): 230.4 mg, 产率 80%, 无色胶状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.02~7.99 (m, 2H), 7.58~7.53 (m, 2H), 7.45~7.28 (m, 5H), 4.74 (t, $J=6.2$ Hz, 2H), 3.46 (t, $J=6.2$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 200.1, 166.4, 138.7, 133.1, 132.2, 131.1, 130.7, 129.9, 129.6, 129.2, 128.4, 127.1, 60.1, 41.9; IR (KBr) ν : 2963, 1718, 1591, 1454, 1319, 1276, 1210, 1114, 1070, 1028, 758, 713 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClO}_3\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 311.0445, found 311.0438.

乙酸 3-氧代-3-间溴苯基丙酯(**3da**): 229.4 mg, 产率 85%, 无色胶状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.09 (s, 1H), 7.88 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.71 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.37 (t, $J=7.9$ Hz, 1H), 4.51 (t, $J=6.2$ Hz, 2H), 3.29 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 2.04 (s, 3H), 2.04 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 195.7, 171.0, 138.3, 136.3, 131.2, 130.4, 126.6,

123.1, 59.5, 37.5, 20.9; IR (KBr) ν : 2962, 2922, 1738, 1691, 1566, 1420, 1366, 1324, 1244, 1211, 1041, 998, 778, 683 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrO}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 292.9784, found 292.9786.

苯乙酸 3-氧代-3-间溴苯基丙酯(**3dg**): 269.9 mg, 产率 78%, 无色胶状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.05 (s, 1H), 7.83 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.70 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.36~7.23 (m, 6H), 4.53 (t, $J=6.2$ Hz, 2H), 3.60 (s, 2H), 3.25 (t, $J=6.2$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 195.7, 171.5, 138.3, 136.3, 133.8, 131.2, 130.3, 129.3, 128.6, 127.2, 126.7, 123.1, 60.0, 41.3, 37.4; IR (KBr) ν : 2981, 2956, 2908, 1738, 1685, 1566, 1457, 1415, 1357, 1215, 1174, 1070, 991, 771, 700 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{BrO}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 369.0097, found 369.0076.

苯甲酸 3-氧代-3-间溴苯基丙酯(**3di**): 268.9 mg, 产率 81%, 无色胶状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.14 (s, 1H), 8.01 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.92 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.56 (t, $J=7.1$ Hz, 1H), 7.45~7.36 (m, 3H), 4.78 (t, $J=6.2$ Hz, 2H), 3.45 (t, $J=6.2$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 195.8, 166.5, 138.3, 136.3, 133.1, 131.3, 130.4, 129.9, 129.7, 128.4, 126.7, 123.1, 60.1, 37.7; IR (KBr) ν : 2962, 2918, 1719, 1690, 1604, 1566, 1321, 1277, 1212, 1115, 1071, 773, 713, 682 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{BrO}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 354.9940, found 354.9923.

乙酸 3-氧代-3-对氟苯基丙酯(**3ea**): 172.2 mg, 产率 82%. 白色固体, m.p. 83~84 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.03~7.98 (m, 2H), 7.25~7.06 (m, 2H), 4.52 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 3.30 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 2.04 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 195.5, 171.1, 166.0 ($J_{\text{CF}}=254.0$ Hz), 133.1 ($J_{\text{CF}}=3.0$ Hz), 130.8 ($J_{\text{CF}}=10.0$ Hz), 115.9 ($J_{\text{CF}}=22.0$ Hz), 59.6, 37.3, 20.9; IR (KBr) ν : 2983, 2956, 2909, 1735, 1666, 1598, 1511, 1419, 1373, 1243, 1209, 1165, 1045, 972, 862, 796 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{FO}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 233.0584, found 233.0595.

苯乙酸 3-氧代-3-对氟苯基丙酯(**3eg**): 211.6 mg, 产率 74%, 无色胶状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.02~7.91 (m, 2H), 7.37~7.22 (m, 5H), 7.19~7.07 (m, 2H), 4.56 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.62 (s, 2H), 3.28 (t, $J=6.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 195.4, 171.5, 165.9 ($J_{\text{CF}}=253.0$ Hz), 133.8, 133.1 ($J_{\text{CF}}=3.0$ Hz), 130.8 ($J_{\text{CF}}=9.0$ Hz), 129.2, 128.6, 127.1, 115.8 ($J_{\text{CF}}=22.0$ Hz), 60.1, 41.2, 37.2; IR (KBr) ν : 2963, 2923, 1735, 1687, 1598, 1503, 1411, 1332, 1224, 1155, 1016, 984, 844, 716 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{FO}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$

309.0897, found 309.0891.

苯甲酸 3-氧代-3-对氟苯基丙酯(**3ei**): 214.9 mg, 产率 79%. 白色固体, m.p. 82~83 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.08~7.93 (m, 4H), 7.53 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.39 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.13 (t, $J=8.5$ Hz, 2H), 4.76 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.42 (t, $J=6.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 195.4, 166.4, 165.9 ($J_{\text{CF}}=253.0$ Hz), 133.0 ($J_{\text{CF}}=3.0$ Hz), 133.0, 130.7 ($J_{\text{CF}}=9.0$ Hz), 129.9, 129.5, 128.3, 115.8 ($J_{\text{CF}}=22.0$ Hz), 60.2, 37.4. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{FO}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 295.0741, found 295.0734.

乙酸 3-氧代-3-对氯苯基丙酯(**3fa**): 176.3 mg, 产率 78%. 白色固体, m.p. 76~77 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.88 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.42 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 4.48 (t, $J=5.1$ Hz, 2H), 3.27 (t, $J=6.2$ Hz, 2H), 2.01 (d, $J=0.9$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 195.8, 170.9, 139.8, 134.8, 129.5, 129.0, 59.5, 37.3, 20.9; IR (KBr) ν : 2981, 2906, 2795, 1945, 1735, 1666, 1588, 1411, 1372, 1240, 1208, 971, 791 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClO}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 249.0289, found 249.0300.

苯乙酸 3-氧代-3-对氯苯基丙酯(**3fg**): 217.4 mg, 产率 72%. 白色固体, m.p. 67~68 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.84 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.41 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.29~7.22 (m, 5H), 4.52 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 3.58 (s, 2H), 3.23 (t, $J=6.3$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 195.8, 171.5, 139.8, 134.8, 133.7, 129.5, 129.2, 129.0, 128.5, 127.1, 60.0, 41.1, 37.2; IR (KBr) ν : 2953, 2904, 1743, 1678, 1588, 1362, 1326, 1214, 1180, 1093, 983, 791, 706 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ClO}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 325.0602, found 325.0588.

苯甲酸 3-氧代-3-对氯苯基丙酯(**3fi**): 216.0 mg, 产率 75%. 白色固体, m.p. 81~82 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.98 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.91 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.53 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.43~7.37 (m, 4H), 4.75 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.41 (t, $J=6.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 195.8, 166.4, 139.8, 134.8, 133.0, 129.8, 129.5, 129.5, 128.9, 128.3, 60.1, 37.4; IR (KBr) ν : 2856, 2926, 1713, 1678, 1589, 1402, 1327, 1273, 1212, 1177, 1090, 973, 706 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClO}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 311.0445, found 311.0437.

乙酸 3-氧代-3-对甲苯基丙酯(**3ga**): 148.3 mg, 产率 72%. 白色固体, m.p. 68~69 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.90~7.87 (m, 2H), 7.29 (d, $J=6.2$ Hz, 2H), 4.53 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 3.31 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 2.44 (d, $J=6.1$ Hz, 3H), 2.06 (d, $J=6.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100

MHz, CDCl₃) δ : 196.8, 171.2, 144.4, 134.2, 129.4, 128.3, 59.9, 37.3, 21.7, 21.0; IR (KBr) ν : 2922, 1727, 1667, 1608, 1418, 1370, 1328, 1257, 1218, 1047, 969, 838, 788 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for C₁₂H₁₄O₃Na [M+Na]⁺ 229.0835, found 229.0849.

苯乙酸 3-氧代-3-对甲基苯基丙酯(**3gg**): 180.5 mg, 产率 64%, 无色胶状物. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.81 (d, J =8.0 Hz, 2H), 7.27~7.23 (m, 7H), 4.51 (t, J =6.3 Hz, 2H), 3.57 (s, 2H), 3.24 (t, J =6.4 Hz, 2H), 2.39 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 196.7, 171.6, 144.3, 134.2, 133.9, 129.4, 129.3, 128.6, 128.3, 127.1, 60.4, 41.3, 37.2, 21.7; IR (KBr) ν : 2960, 2921, 1736, 1683, 1607, 1496, 1332, 1255, 1221, 1155, 1016, 980, 708 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for C₁₈H₁₈O₃Na [M+Na]⁺ 305.1148, found 305.1148.

苯甲酸 3-氧代-3-对甲基苯基丙酯(**3gi**): 182.2 mg, 产率 68%. 白色固体, m.p. 75~76 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.02 (d, J =7.6 Hz, 2H), 7.91 (d, J =7.4 Hz, 2H), 7.55 (d, J =6.8 Hz, 1H), 7.42 (t, J =7.2 Hz, 2H), 7.29 (d, J =7.4 Hz, 2H), 4.79 (t, J =5.8 Hz, 2H), 3.45 (t, J =5.9 Hz, 2H), 2.43 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 196.7, 166.6, 144.3, 134.2, 133.0, 130.1, 129.6, 129.4, 128.3, 128.3, 60.5, 37.4, 21.7; IR (KBr) ν : 2954, 2915, 1716, 1673, 1604, 1452, 1415, 1331, 1273, 1217, 1117, 971, 792, 705 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for C₁₇H₁₆O₃Na [M+Na]⁺ 291.0992, found 291.0994.

乙酸 3-氧代-3-对甲氧基苯基丙酯(**3ha**): 184.3 mg, 产率 83%. 白色固体, m.p. 74~75 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.95 (d, J =8.9 Hz, 2H), 6.95 (d, J =8.9 Hz, 2H), 4.51 (t, J =6.4 Hz, 2H), 3.88 (s, 3H), 3.27 (t, J =6.4 Hz, 2H), 2.03 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 195.6, 171.1, 163.7, 130.4, 129.7, 113.8, 59.9, 55.5, 37.0, 21.0; IR (KBr) ν : 2954, 2911, 2844, 1731, 1665, 1604, 1576, 1510, 1423, 1368, 1264, 1173, 1020, 969, 796 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for C₁₂H₁₄O₄Na [M+Na]⁺ 245.0784, found 245.0793.

苯乙酸 3-氧代-3-对甲氧基苯基丙酯(**3hg**): 241.4 mg, 产率 81%. 白色固体, m.p. 35~36 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.94 (d, J =8.9 Hz, 2H), 7.31~7.26 (m, 5H), 6.95 (d, J =8.9 Hz, 2H), 4.56 (t, J =6.4 Hz, 2H), 3.89 (s, 3H), 3.62 (s, 2H), 3.26 (t, J =6.4 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 195.6, 171.6, 163.8, 133.9, 130.4, 129.8, 129.3, 128.6, 127.1, 113.8, 60.5, 55.5, 41.3, 37.0; IR (KBr) ν : 2961, 2930, 1734, 1677, 1601, 1509, 1457, 1420, 1259, 1223, 1168, 1025, 840, 709 cm⁻¹;

HRMS (ESI) calcd for C₁₈H₁₈O₄Na [M+Na]⁺ 321.1097, found 321.1087.

苯甲酸 3-氧代-3-对甲氧基苯基丙酯(**3hi**): 252.8 mg, 产率 89%. 白色固体, m.p. 79~80 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.00 (t, J =8.2 Hz, 4H), 7.54 (d, J =7.5 Hz, 1H), 7.42 (t, J =7.7 Hz, 2H), 6.96 (d, J =8.8 Hz, 2H), 4.78 (t, J =6.5 Hz, 2H), 3.89 (s, 3H), 3.42 (t, J =6.5 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 195.7, 166.6, 163.8, 133.0, 130.5, 130.1, 129.8, 129.7, 128.4, 113.9, 60.6, 55.6, 37.2; IR (KBr) ν : 2961, 2844, 1719, 1676, 1601, 1511, 1455, 1363, 1319, 1273, 1173, 1115, 1027, 841, 714 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for C₁₇H₁₆O₄Na [M+Na]⁺ 307.0941, found 307.0943. CCDC number for X-ray: 1881782.

乙酸 3-氧代-3-对硝基苯基丙酯(**3ia**): 208.6 mg, 产率 88%. 白色固体, m.p. 61~62 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.34 (d, J =8.5 Hz, 2H), 8.16 (d, J =8.5 Hz, 2H), 4.54 (t, J =6.1 Hz, 2H), 3.42 (t, J =6.2 Hz, 2H), 2.06 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 195.6, 170.9, 150.4, 140.8, 129.1, 123.9, 59.1, 37.8, 20.7; IR (KBr) ν : 2958, 2910, 1726, 1692, 1602, 1524, 1347, 1322, 1252, 1205, 1103, 1045, 911, 861 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for C₁₁H₁₁NO₅Na [M+Na]⁺ 260.0529, found 260.0526.

苯乙酸 3-氧代-3-对硝基苯基丙酯(**3ig**): 256.7 mg, 产率 82%. 白色固体, m.p. 79~80 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.28 (d, J =8.8 Hz, 2H), 8.05 (d, J =8.8 Hz, 2H), 7.28~7.22 (m, 5H), 4.55 (t, J =6.2 Hz, 2H), 3.60 (s, 2H), 3.33 (t, J =6.2 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 195.6, 171.5, 150.4, 140.8, 133.7, 129.2, 129.1, 128.6, 127.2, 123.9, 59.8, 41.2, 37.8; IR (KBr) ν : 2973, 2919, 1736, 1687, 1601, 1522, 1410, 1350, 1322, 1229, 1181, 985, 717 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for C₁₇H₁₅NO₅Na [M+Na]⁺ 336.0842, found 336.0823.

苯甲酸 3-氧代-3-对硝基苯基丙酯(**3ii**): 248.2 mg, 产率 83%. 白色固体, m.p. 106~107 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.31 (d, J =8.2 Hz, 2H), 8.15 (d, J =8.6 Hz, 2H), 7.98 (d, J =7.8 Hz, 2H), 7.54 (d, J =7.2 Hz, 1H), 7.41 (t, J =7.6 Hz, 2H), 4.79 (t, J =6.3 Hz, 2H), 3.52 (t, J =6.3 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 195.6, 166.4, 150.4, 140.8, 133.2, 129.7, 129.6, 129.2, 128.4, 123.9, 59.8, 38.1; IR (KBr) ν : 2954, 2918, 2862, 1711, 1683, 1601, 1528, 1451, 1411, 1322, 1269, 1209, 1114, 974, 713 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for C₁₆H₁₃NO₅Na [M+Na]⁺ 322.0686, found 322.0668. CCDC number for X-ray: 1881781.

乙酸 3-氧代-3-(2-萘基)丙酯(**3ja**): 198.4 mg, 产率

82%. 白色固体, m.p. 72~73 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.50 (s, 1H), 8.06 (dd, $J=8.6, 1.7$ Hz, 1H), 7.99 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.94~7.90 (m, 2H), 7.66~7.57 (m, 2H), 4.61 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.48 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 2.07 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.0, 171.2, 135.8, 134.0, 132.5, 130.0, 129.7, 128.8, 128.7, 127.9, 127.0, 123.7, 59.9, 37.5, 21.0; IR (KBr) ν : 2962, 2921, 1729, 1663, 1466, 1366, 1324, 1248, 1045, 972, 909, 868, 830, 797 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 265.0835, found 265.0838.

苯乙酸 3-氧代-3-(2-萘基)丙酯(**3jg**): 267.1 mg, 产率 84%. 白色固体, m. p. 77~78 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.46 (s, 1H), 8.04 (dd, $J=8.6, 1.7$ Hz, 1H), 7.98 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.91 (dd, $J=8.3, 5.0$ Hz, 2H), 7.66~7.57(m, 2H), 7.33~7.24 (m, 5H), 4.65 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.65 (s, 2H), 3.45 (t, $J=6.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.0, 171.6, 135.7, 133.9, 133.8, 132.4, 130.0, 129.6, 129.2, 128.7, 128.6, 128.5, 127.8, 127.1, 126.9, 123.6, 60.3, 41.2, 37.3; IR (KBr) ν : 2917, 2855, 1737, 1680, 1625, 1460, 1357, 1220, 1170, 1128, 988, 827, 700 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 341.1148, found 341.1136.

苯甲酸 3-氧代-3-(2-萘基)丙酯(**3ji**): 258.4 mg, 产率 85%. 白色固体, m.p. 71~72 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.44 (s, 1H), 8.02~7.99 (m, 3H), 7.90 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 7.83 (t, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.58~7.46 (m, 3H), 7.35 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 4.80 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.52 (t, $J=6.3$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.9, 166.5, 135.6, 133.9, 132.9, 132.37, 130.0, 129.9, 129.5, 128.6, 128.5, 128.3, 127.7, 126.8, 123.6, 60.4, 37.5; IR (KBr) ν : 2958, 2921, 1710, 1685, 1601, 1491, 1361, 1280, 1181, 1119, 989, 712 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 327.0992, found 327.0979.

乙酸 4-氧代-4-苯基-2-丁酯(**3ka**)^[12]: 146.3 mg, 产率 71%, 无色胶状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.05~7.92 (m, 2H), 7.68~7.55 (m, 1H), 7.47 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 5.46 (h, $J=6.3$ Hz, 1H), 3.42 (dd, $J=16.3, 6.5$ Hz, 1H), 3.04 (dd, $J=16.3, 6.5$ Hz, 1H), 2.00 (s, 3H), 1.36 (d, $J=6.3$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.1, 170.4, 136.8, 133.4, 128.7, 128.2, 67.6, 44.6, 21.3, 20.2; IR (KBr) ν : 2983, 2932, 1735, 1686, 1596, 1450, 1372, 1246, 1138, 1058, 1005, 957, 754, 693 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 229.0835, found 229.0843.

乙酸 3-氧代-2,3-二苯基丙酯(**3kg**): 169.2 mg, 产率 60%, 无色胶状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.92

(d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.55 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.45 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.30~7.22 (m, 5H), 5.50~5.45 (m, 1H), 3.55 (s, 2H), 3.40 (dd, $J=16.1, 6.5$ Hz, 1H), 3.01 (dd, $J=16.1, 6.5$ Hz, 1H), 1.34 (d, $J=6.3$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.0, 170.9, 136.8, 134.0, 133.3, 129.2, 128.7, 128.5, 128.2, 127.0, 68.2, 44.5, 41.5, 20.1; IR (KBr) ν : 2981, 2925, 1729, 1685, 1597, 1450, 1374, 1220, 1176, 1135, 1049, 1000, 933, 751 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 305.1148, found 305.1146.

苯甲酸 4-氧代-4-苯基-2-丁酯(**3ki**): 168.8 mg, 产率 63%. 白色固体, m.p. 59~60 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.08~7.96 (m, 4H), 7.66~7.37 (m, 6H), 5.73 (dd, $J=12.7, 6.3$ Hz, 1H), 3.60 (dd, $J=16.1, 6.2$ Hz, 1H), 3.21 (dd, $J=16.1, 6.7$ Hz, 1H), 1.52 (d, $J=6.3$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.1, 165.9, 136.9, 133.4, 132.9, 130.5, 129.6, 128.7, 128.3, 128.3, 68.4, 44.7, 20.3; IR (KBr) ν : 2978, 2928, 1706, 1598, 1450, 1282, 1214, 1145, 1040, 931, 755, 715, 685 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 291.0992, found 291.0990.

对氯苯甲酸 3-氧代-3-对氯苯基丙酯(**3fq**): 251.2 mg, 产率 78%. 白色固体, m.p. 75~76 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.93 (dd, $J=8.5, 3.3$ Hz, 4H), 7.46 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.39 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 4.76 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 3.43 (t, $J=6.3$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 195.8, 165.7, 140.1, 139.6, 134.9, 131.1, 129.6, 129.2, 128.8, 128.4, 60.4, 37.5; IR (KBr) ν : 2960, 2920, 1714, 1680, 1589, 1483, 1398, 1325, 1280, 1206, 1086, 975, 755 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 345.0056, found 345.0040.

对甲氧基苯甲酸 3-氧代-3-对氯苯基丙酯(**3fr**): 257.6 mg, 产率 81%. 白色固体, m.p. 85~86 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.95~7.92 (m, 4H), 7.45 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 6.89 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 4.73 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.85 (s, 3H), 3.41 (t, $J=6.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.1, 166.3, 163.5, 140.0, 135.0, 131.7, 129.6, 129.1, 122.4, 113.7, 60.0, 55.5, 37.7; IR (KBr) ν : 2925, 2849, 1706, 1677, 1602, 1509, 1466, 1403, 1330, 1258, 1020, 843, 766 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ClO}_4\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 341.0551, found 341.0539.

乙酸 3-氧代-2,3-二苯基丙酯(**3la**): 136.7 mg, 产率 51%, 无色胶状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.96 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.50 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.40 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.34~7.23 (m, 5H), 4.95 (dd, $J=8.8, 5.5$ Hz, 1H), 4.83~4.73 (m, 1H), 4.40 (dd, $J=10.8, 5.5$ Hz, 1H), 1.99 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 197.2,

171.0, 136.3, 135.5, 133.3, 129.3, 128.9, 128.7, 128.5, 128.0, 65.6, 52.5, 21.0; IR (KBr) ν : 2924, 2852, 1739, 1683, 1596, 1450, 1365, 1240, 1181, 1042, 756, 699 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 291.0992, found 291.0995.

苯乙酸 3-氧代戊酯(**3mg**): 167.2 mg, 产率 76%. 白色固体, m.p. 34~35 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.39~7.22 (m, 4H), 4.37 (t, $J=6.2$ Hz, 2H), 3.61 (s, 2H), 2.71 (t, $J=6.2$ Hz, 2H), 2.39 (q, $J=7.2$ Hz, 2H), 1.04 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 208.4, 171.4, 133.9, 129.2, 128.6, 127.1, 59.9, 41.3, 40.8, 36.4, 7.5; IR (KBr) ν : 2973, 2932, 2910, 1739, 1711, 1458, 1415, 1364, 1229, 1183, 1117, 980, 704 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 243.0992, found 243.1006.

苯甲酸 3-氧代戊酯(**3mi**): 164.8 mg, 产率 80%, 无色胶状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.00 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.55 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.42 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 4.60 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 2.88 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 2.51 (q, $J=7.3$ Hz, 2H), 1.09 (t, $J=7.3$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 208.4, 166.4, 133.0, 130.0, 129.6, 128.4, 60.0, 41.1, 36.4, 7.6; IR (KBr) ν : 2975, 2939, 1719, 1602, 1454, 1377, 1276, 1174, 1114, 970, 714 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 229.0835, found 229.0843.

苯乙酸 4-氧代-2-己酯(**3ng**): 159.1 mg, 产率 68%, 无色胶状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.40~7.19 (m, 4H), 5.33~5.31 (m, 1H), 3.59 (s, 2H), 2.76 (dd, $J=16.1, 7.2$ Hz, 1H), 2.53 (dd, $J=16.1, 5.7$ Hz, 1H), 2.36 (dd, $J=7.3, 3.3$ Hz, 2H), 1.28 (d, $J=6.3$ Hz, 3H), 1.00 (t, $J=7.3$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 208.2, 170.8, 134.1, 129.3, 128.6, 127.1, 67.9, 48.2, 41.7, 36.6, 20.1, 7.6; IR (KBr) ν : 2978, 2941, 1741, 1707, 1599, 1362, 1326, 1243, 1161, 1103, 979, 813 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 257.1148, found 257.1156.

苯甲酸 4-氧代-2-己酯(**3ni**): 140.8 mg, 产率 64%, 无色胶状物. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.04~7.96 (m, 2H), 7.57 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.45 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 5.56 (dd, $J=12.8, 6.4$ Hz, 1H), 2.97 (dd, $J=16.2, 6.8$ Hz, 1H), 2.70 (dd, $J=16.2, 6.1$ Hz, 1H), 2.50 (q, $J=7.3$ Hz, 2H), 1.43 (d, $J=6.3$ Hz, 3H), 1.07 (t, $J=7.3$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 208.3, 165.9, 133.0, 130.4, 129.6, 128.4, 68.0, 48.4, 36.6, 20.3, 7.7; IR (KBr) ν : 2979, 2933, 1718, 1604, 1454, 1275, 1174, 1111, 1077, 1022, 928, 714 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+$

$\text{Na}]^+$ 243.0992, found 243.1001.

2-对甲苯磺酰胺基乙酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3aw**): 263.5 mg, 产率 73%. 白色固体, m.p. 106~107 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.92 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.74 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.60 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.48 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.29 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 5.38 (s, 1H), 4.48 (t, $J=6.2$ Hz, 2H), 3.77 (d, $J=5.5$ Hz, 2H), 3.25 (t, $J=6.2$ Hz, 2H), 2.40 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.6, 168.9, 143.8, 136.3, 136.2, 133.6, 129.8, 128.8, 128.1, 127.3, 60.9, 44.2, 37.0, 21.6; IR (KBr) ν : 2969, 2939, 1739, 1678, 1598, 1426, 1355, 1333, 1208, 1166, 1119, 1094, 967 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 384.0876, found 384.0866.

(S)-2-对甲苯磺酰胺基-3-甲基丁酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3ax**): 294.2 mg, 产率 73%. 白色固体, m.p. 91~92 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ 15.7 ($c=0.75$, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.93~7.86 (m, 2H), 7.70 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.59 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.47 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.25 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 5.46 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 4.30~4.23 (m, 2H), 3.72 (dd, $J=10.1, 5.1$ Hz, 1H), 3.13 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.07~1.90 (m, 1H), 0.93 (d, $J=6.8$ Hz, 3H), 0.84 (d, $J=6.8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.4, 171.2, 143.5, 136.7, 136.3, 133.5, 129.5, 128.7, 127.9, 127.2, 61.0, 60.5, 36.8, 31.5, 21.4, 18.9, 17.3; IR (KBr) ν : 2969, 2927, 2876, 1732, 1675, 1595, 1448, 1341, 1217, 1188, 1163, 977 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_5\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 426.1346, found 426.1334.

(S) 2-对甲苯磺酰胺基-3-苯基丙酸 3-氧代-3-苯基丙酯(**3ay**): 306.7 mg, 产率 68%. 白色固体, m.p. 100~101 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -225.9 ($c=0.75$, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.84 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.60~7.50 (m, 3H), 7.45 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.20~7.09 (m, 5H), 7.07~6.94 (m, 2H), 5.09 (d, $J=9.1$ Hz, 1H), 4.26 (dd, $J=13.8, 6.4$ Hz, 2H), 4.18~4.06 (m, 1H), 3.07~2.89 (m, 4H), 2.33 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196.5, 170.8, 143.7, 136.7, 136.4, 135.0, 133.7, 129.7, 129.5, 128.8, 128.6, 128.1, 127.2, 60.8, 56.7, 39.4, 36.9, 21.6; IR (KBr) ν : 2922, 2854, 1734, 1683, 1595, 1495, 1450, 1337, 1159, 1098, 811 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{NO}_5\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 474.1346, found 474.1333.

2-对甲苯磺酰胺基乙酸 3-氧代戊酯(**3nw**): 234.8 mg, 产率 75%. 白色固体, m.p. 78~79 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.72 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.29 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 5.49 (s, 1H), 4.27 (t, $J=6.2$ Hz, 2H), 3.73 (d, $J=5.5$ Hz, 2H), 2.67 (t, $J=6.2$ Hz, 2H), 2.48~2.33 (m, 5H),

1.02 (t, $J=7.3$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 208.1, 168.8, 143.8, 136.2, 129.7, 127.1, 60.5, 44.1, 40.4, 36.2, 21.5, 7.4; IR (KBr) ν : 2979, 2934, 1732, 1496, 1377, 1137, 1082, 1019, 963, 719 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{SNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 336.0876, found 336.0868.

辅助材料(Supporting Information) 化合物的 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、HPLC 谱图和 X-Ray 结构数据. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Otera, J. *Esterification: Methods, Reactions, and Applications*, WileyVCH, Weinheim, **2010**.
(b) Morrill, L. C.; Smith, A. D. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6214.
(c) Majji, G.; Rout, S. K.; Rajamanickam, S.; Guin, S.; Patel, B. K. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 8178.
(d) Mondal, M.; Begum, T.; Bora, U. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 1430.
- [2] Tsakos, M.; Schaffert, E. S.; Clement, L. L.; Villadsen, N. L.; Poulsen, T. B. *Nat. Prod. Rep.* **2015**, *32*, 605.
- [3] Leth, L. A.; Næsborg, L.; Reyes-Rodríguez, G. J.; Tobiesen, H. N.; Iversen, M. V.; Jørgensen, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12687.
- [4] Parenty, A.; Moreau, X.; Niel, G.; Campagne, J. M. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, PR1.
- [5] For selected examples:
(a) Fischer, E.; Speier, A. *Chem. Ber.* **1895**, *28*, 3252.
(b) Mantri, K.; Komura, K.; Sugi, Y. *Green Chem.* **2005**, *7*, 677.
(c) Ishihara, K. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 1085.
(d) Iranpoor, N.; Firouzabadi, H.; Khalili, D. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4436.
(e) Nowrouzi, N.; Mehranpour, A. M.; Rad, J. A. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 9596.
(f) Liu, B.; Hu, F.; Shi, B.-F. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1863.
- [6] (a) Nising, C. F.; Bräse, S. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1218.
(b) Jiang, F.; Yuan, F.-R.; Jin, L.-W.; Mei, G.-J.; Shi, F. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 10234.
(c) Jiang, F.; Luo, G.-Z.; Zhu, Z.-Q.; Wang, C.-S.; Mei, G.-J.; Shi, F. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 10060.
(d) Jiang, F.; Zhao, D.; Yang, X.; Yuan, F.-R.; Mei, G.-J.; Shi, F. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6984.
(e) Hong, Y.; Shen, Z.; Mo, W.; Hu, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, *29*, 1544 (in Chinese).
(洪一鸣, 沈振陆, 莫卫民, 胡信全, 有机化学, **2009**, *29*, 1544.)
(f) Ying, A.; Wu, C.; Fu, Y.; Ren, S.; Liang, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 1587 (in Chinese).
(应安国, 武承林, 付永前, 任世斌, 梁华定, 有机化学, **2012**, *32*, 1587.)
(g) Li, Z.; Hou, H.; Ying, A.; Xu, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 1074 (in Chinese).
(李志峰, 侯海亮, 应安国, 许松林, 有机化学, **2014**, *34*, 1074.)
- [7] For select examples:
(a) Stewart, I. C.; Bergman, R. G.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8696.
(b) Wabnitz, T. C.; Spencer, J. B. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2141.
(c) Vanderwal, C. D.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14724.
(d) Wabnitz, T. C.; Yu, J.-Q.; Spencer, J. B. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 484.
(e) Murtagh, J. E.; McCooley, S. H.; Connon, S. J. *Chem. Commun.* **2005**, 227.
(f) Sundén, H.; Ibrahim, I.; Zhao, G.-L.; Eriksson, L.; Córdova, A. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 574.
(g) Bertelsen, S.; Dinér, P.; Johansen, R. L.; Jørgensen, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1536.
(h) Li, H.; Wang, J.; E-Nunu, T.; Zu, L.; Jiang, W.; Wei, S.; Wang, W. *Chem. Commun.* **2007**, 507.
(i) Xiong, X.; Ovens, C.; Pilling, A. W.; Ward, J. W.; Dixon, D. J. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 565.
(j) Reyes, E.; Talavera, G.; Vicario, J. L.; Badia, D.; Carrillo, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5701.
(k) Bhuvaneswari, S.; Jeganmohan, M.; Cheng, C.-H. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 141.
(l) Phillips, E. M.; Riedrich, M.; Scheidt, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13179.
- [8] (a) Arbuzov, Y. A.; Volkov, Y. P. Z. *Obshch. Khim.* **1959**, *29*, 3279.
(b) Hess, H.-J. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1096.
(c) Weisleder, D.; Friedman, M. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 3542.
(d) Kirchanov, A. A.; Zanina, A. S.; Kotlyarevskii, I. L. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1981**, *8*, 1914.
(e) Hofstraat, R. G.; Lange, J.; Scheeren, H. W.; Nivard, R. J. F. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1988**, 2315.
(f) Hosokawa, T.; Shinohara, T.; Ooka, Y.; Murahashi, S.-I. *Chem. Lett.* **1989**, 2001.
(g) Itoh, K.; Utsukihara, T.; Funayama, K.; Sakamaki, H.; Kana-mori, M.; Takahashi, T. T.; Saitoh, Y.; Matsushita, M.; He, L.; Hashimoto, C.; Sugiyama, T.; Horiuchi, C. A. *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 1029.
(h) Jha, A. K.; Inani, H.; Easwar, S. *Synlett* **2017**, *28*, 1473.
- [9] (a) Rinehart, K. L., Jr.; Gloer, J. B.; Hughes, R. G., Jr.; Renis, H. E.; McGovren, J. P.; Swynenberg, E. B.; Stringfellow, D. A.; Kuentzel, S. L. *Science* **1981**, *212*, 933.
(b) Ueda, H.; Nakajima, H.; Hori, Y.; Fujita, T.; Nishimura, M.; Goto, T.; Okuhara, M. *J. Antibiot.* **1994**, *47*, 301.
(c) Randazzo, A.; Bifulco, G.; Giannini, C.; Bucci, M.; Debitus, C.; Cirino, G.; Gomez-Paloma, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10870.
(d) Walker, S.; Chen, L.; Hu, Y.; Rew, Y.; Shin, D.; Boger, D. L. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 449.
(e) Xu, Y.; Kersten, R. D.; Nam, S.-J.; Lu, L.; Al-Suwailem, A. M.; Zheng, H.; Fenical, W.; Dorrestein, P. C.; Moore, B. S.; Qian, P.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8625.
(f) Lam, H. Y.; Zhang, Y.; Liu, H.; Xu, J.; Wong, C. T. T.; Xu, C.; Li, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6272.
- [10] Wigglesworth, J. W.; Cox, B.; Lloyd-Jones, G. C.; Booker-Miburn, K. I. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5326.
- [11] Lam, H. W.; Joensuu, P. M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4225.
- [12] Iqbal, J.; Srivastva, R. R. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2001.

(Li, L.; Fan, Y.)