钌催化 *N*-乙酰基 α -芳基乙烯胺与芳基乙烯的高化学选择性和区域选择性二聚

王秋实 谢建华* 周其林*

(南开大学化学学院 元素有机化学国家重点实验室 天津 300071)

摘要 过渡金属催化的烯烃的二聚反应是碳-碳键形成的重要反应之一. 因其原料易得、原子经济、且具有很好的工业应用前景而已得到深入、广泛的研究. 系统研究了钌催化 *N*-乙酰基烯胺与烯烃的二聚反应, 发现在钌氢络合物 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ 的催化下可实现系列 *N*-乙酰基 α -芳基乙烯胺 **1** 与芳基乙烯 **4** 的高化学选择性和区域选择性二聚, 并以高达 99% 的收率得到头对尾的多取代烯酰胺 **5**. 依据反应结果及反应中观测到的现象, 提出了芳基乙烯 **4** 先与活化的钌氢中间体发生插入反应形成类烯丙基中间体, 然后与 *N*-乙酰基 α -芳基乙烯胺 **1** 发生二聚反应生成多取代烯酰胺 **5** 的可能机理, 并对反应中观测到的现象进行了合理的解释.

关键词 二聚; 碳-碳键形成; 烯酰胺; 钌; 芳基乙烯

Ruthenium Catalyzed Highly Chemo- and Regio-selective Codimerization of *N*-Acetyl α -Arylethenamines with Vinylarenes

Wang, Qiushi Xie, Jianhua* Zhou, Qilin*

(State Key Laboratory and Institute of Elemento-organic Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Transition metal catalyzed codimerization of alkenes is an important carbon-carbon bond forming reaction. This efficient reaction has the properties of easily available of starting materials, atomic economy, and good prospects for industrial application, and has been received in-depth and intensive study during the past decades. In this paper, we have systematically studied the ruthenium catalyzed codimerization of *N*-acetyl enamides with alkenes and found that the ruthenium hydride complex $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ is highly efficient catalyst for the codimerization of *N*-acetyl α -arylethenamines **1** with vinylarenes **4**, providing the head-to-tail hetero-codimerized products, poly-substituted *N*-acetyl enamides **5** with high chemo- and regio-selectivity and up to 99% yield. According to the results and the observed phenomena of the codimerization reaction, we proposed a reaction mechanism that the vinylarenes **4** was firstly inserted into the Ru—H bond of the activated ruthenium hydride intermediate to form an allylic metal-intermediate and then codimerized with *N*-acetyl α -arylethenamines **1** to generate the hetero-codimerized poly-substituted *N*-acetyl enamides **5**. With this proposed reaction mechanism the reaction results and the observed phenomena can be rational explanation.

Keywords codimerization; carbon-carbon bond forming; enamides; ruthenium; vinylarenes

过渡金属催化的烯烃的二聚反应是碳-碳键形成的重要的反应之一. 因其原料易得, 原子经济, 且具有很好的工业应用前景而得到深入、广泛的研究^[1]. 然而, 除乙烯与其它烯烃(如芳基乙烯、1,3-丁二烯等)的二聚反应(即烯氢化反应)^[2], 以及 1,3-丁二烯与其它单烯烃^[3]能够高化学选择性和区域选择性地得到相应的二聚产物以

外, 不同单烯烃之间的杂二聚反应仍然具有挑战性^[1]. 主要原因在于, 反应底物均含有易参与反应的烯烃官能团, 既需要控制反应的化学选择性, 也需要控制反应的区域选择性, 高收率地得到烯烃的杂二聚产物. 目前文献报道的过渡金属催化的单烯烃之间的杂二聚反应, 主要是钌^[4]、镍^[5]催化的缺电子烯烃, 如 α,β -不饱和酯或酮

* Corresponding authors. E-mail: jhxie@nankai.edu.cn; qlzhou@nankai.edu.cn

Received March 23, 2019; revised April 22, 2019; published online May 10, 2019.

Dedicated to the 100th anniversary of the birth of Professor Ruyi Chen.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21532003, 21871152, 21790332) and the “111” Project of the Ministry of Education of China (No. B06005).

国家自然科学基金(Nos. 21532003, 21871152, 21790332)和教育部“111”引智计划(No. B06005)资助项目.

与芳基乙烯等烯烃之间的二聚反应. 在这些单烯烃的杂二聚反应中, 反应的化学选择性和区域选择性主要是通过烯烃的电性来控制. 最近研究表明, 路易斯酸(如三氟醋酸铟等)催化的芳基乙烯与 1,1-二芳基乙烯的杂二聚反应也能以很好的化学和区域选择性得到头对尾的杂二聚产物^[6]. 在该二聚反应中, 偕二取代的 1,1-二芳基乙烯的立体位阻, 以及偕二芳基对碳正离子的稳定作用, 对反应的化学和区域选择性也起到了关键的作用. 镍的氮杂环卡宾催化剂能够催化芳基乙烯与单烷基取代乙烯的二聚反应, 从而以较好的收率得到尾对尾的杂二聚产物, 但芳基乙烯的自聚产物仍然较多, 所占比例往往超过 5%以上^[7].

最近, 我们在研究 *N*-乙酰基- α -芳基烯胺与烯烃的二聚反应时, 发现钌氢络合物 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ 能够催化 *N*-乙酰基- α -芳基烯胺与乙烯的烯氢化反应, 从而生成含有季碳原子的乙烯基化产物 **3** ($\text{R}=\text{H}$)^[8] (图 1, $\text{R}=\text{H}$); 当将乙烯换为丙烯酸乙酯时, 同样得到了类似的二聚产物, 即含有季碳原子的 α,β -不饱和- γ -氨基酯 **3** ($\text{R}=\text{CO}_2\text{Et}$)^[9] (图 1, $\text{R}=\text{CO}_2\text{Et}$). 进一步研究发现, 在该钌氢络合物的催化下, *N*-乙酰基- α -芳基烯胺与易于自聚的芳基乙烯能够发生杂二聚反应. 但二聚产物不是烯烃中双键上的氢原子和烯基加成到烯胺双键上, 而是烯胺中双键上的氢原子和烯基加成到芳基乙烯, 从而得到头对尾的多取代烯酰胺 **5** (图 1). 反应的化学选择性和区域选择性均非常好, 以高达 99% 的收率得到相应的二聚产物. 这是首例烯酰胺与芳基乙烯的高化学选择性和区域选择性二聚反应, 本文将对这一反应进行详细讨论.

图 1 钌催化 *N*-乙酰基- α -芳基烯胺与烯烃的二聚反应
Figure 1 Ruthenium-catalyzed codimerization of *N*-acetyl α -arylethenamines with alkenes

1 结果与讨论

首先选取 *N*-乙酰基-1-苯基烯胺(**1a**)与苯乙烯(**4a**)的二聚为标准反应对反应条件进行优化, 相应的实验结果见表 1. 当用 5 mol% $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ 为催化剂, 5 mol% AgOTf 为添加剂, 以及在 4 Å 分子筛(用于吸水, 防止烯酰胺水解影响反应进行)存在的条件下, 0.2 mmol

N-乙酰基-1-苯基烯胺(**1a**)与 0.4 mmol 的苯乙烯(**4a**) (**1a**:**4a**=1:2)在 1,2-二氯乙烷(DCE)中于 65 °C 反应 20 h, 得到 52% 的转化率, 目标产物 **5a** 为 *Z/E* (1:5)的混合物, 分离收率为 44% (Entry 1). 当将苯乙烯(**4a**)的用量增加到 1.0 mmol 时(**1a**:**4a**=1:5), 反应时间明显缩短. 反应 6 h 就达到 100% 的转化率, 二聚产物 **5a** 的 *Z/E* 比值基本保持不变, 但分离收率提高到 90% (Entry 2). 对反应的溶剂评价结果表明, 以极性溶剂 DMF 以及弱配位的醚类 1,4-二氧六环为溶剂, 反应不能发生 (Entries 4, 5); 用甲苯作溶剂虽然能够得到二聚产物 **5a**, 但转化率较低, 仅为 24% (Entry 3). 这表明反应在 1,2-二氯乙烷溶剂中进行能够给出最好的结果.

表 1 钌催化 *N*-乙酰基-1-苯基烯胺与苯乙烯的二聚^a

Table 1 Ruthenium-catalyzed codimerization of *N*-acetyl α -phenylethenamine with styrene

Entry	Additive	Solvent	<i>T</i> /°C	<i>t</i> /h	Conv. ^b / %	Yield ^c / %	<i>E/Z</i> ^b
1 ^d	AgOTf	DCE	65	20	52	44	1:5
2	AgOTf	DCE	65	6	100	90	1:6
3	AgOTf	Toluene	65	20	24	18	1:5
4	AgOTf	DMF	65	20	Trace	—	—
5	AgOTf	Dioxane	65	20	Trace	—	—
6	AgBF_4	DCE	65	20	26	12	1:6
7	AgPF_6	DCE	65	20	43	35	1:5
8	AgSbF_6	DCE	65	20	60	47	1:5
9	NaBARf	DCE	65	20	56	41	1:5
10	AgOTf	DCE	25	40	100	95	1:7
11	AgOTf	DCM	25	10	100	94	1:7
12 ^e	AgOTf	DCM	25	10	100	94	1:7

^a Reaction conditions: 0.01 mmol of $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$, 0.01 mmol of additive, 0.2 mmol of **1a**, 1.0 mmol of **4a**, 3 mL of solvent, 100 mg of 4 Å MS, 20 h. ^b Determined by ¹H NMR. ^c Isolated yield. ^d 0.4 mmol of styrene was used. ^e 2 mol% catalyst was used.

接着我们评价了银盐添加剂对反应的影响. 银盐中抗衡阴离子对反应的影响较大. 从抗衡阴离子较小的 AgBF_4 到抗衡阴离子逐渐增大的 AgPF_6 和 AgSbF_6 , 可发现反应的转化率逐渐增加 (Entries 6~8). 但即使使用抗衡阴离子最大的 AgSbF_6 也仅给出 60% 的转化率 (Entry 8). 当用抗衡离子更大的钠盐 NaBARf 替代银盐时, 也仅给出中等的转化率和收率 (Entry 9). 仍然是选用抗衡离子大小适中的 AgOTf 为添加剂给出最好的转化率和收率 (Entry 2).

温度试验表明, 反应可以在室温 (25 °C) 条件下进行, 但需要延长反应时间至 40 h 才能给出 100% 的转化, 且分离收率明显提高, 可达到 95%. 这表明降低反应温

度可以减少其它副反应的发生,从而给出较高的分离收率(Entry 10). 因反应在室温下也可以进行,所以尝试了用二氯甲烷(DCM)替代 1,2-二氯乙烷为溶剂. 结果发现,采用二氯甲烷为溶剂,反应速度明显加快,反应 10 h 就给出 100%的转化,二聚产物 **5a** 分离收率也可以达到 94% (Entry 11); 以二氯甲烷为最佳溶剂,催化剂的用量减少到 2 mol%,也能给出几乎相同的结果(Entry 12).

在优化的反应条件下,我们对反应的底物适应范围进行了研究,研究结果见表 2. *N*-乙酰基-1-芳基乙烯胺(**1**)中苯环上取代基的电子效应对反应的活性影响较大,苯环上带有吸电子取代基会明显加快反应的速度,二聚产物 **5** 的收率也明显提高. 如当苯环上对位含有强吸电子的三氟甲基(**1g**)时,反应 2 h 内达到 100%转化,二聚产物 **5g** 的收率达到 99% (Entry 7); 而当苯环上对位含有强供电子的甲氧基(**1c**)时,室温反应 40 h 仅给出 88% 的转化率,二聚产物 **5c** 的分离收率仅为 83% (Entry 3). 与之相反,当芳基乙烯(**4**)的苯环上有供电子取代基时,对反应具有明显的促进作用. 如芳基乙烯苯环上对位含有强供电子的甲氧基(**4b**)时,反应在 8 h 内结束,并给出 100%的转化率和 95%的分离收率(Entry 11); 而当其对位为吸电子的氟原子(**4c**)时,反应 40 h 仅给出 96%的转化率和 92%的分离收率(Entry 12). 以上结果表明, *N*-乙酰基-1-芳基乙烯胺 **1** 的芳环上贫电子,而芳基乙烯 **4** 的芳环上富电子更有利于二聚反应的发生. 此外,反应对底物的空间位阻比较敏感. 当 *N*-乙酰基-1-芳基乙烯胺上含有间位取代基时,反应速度明显变慢(Entries 8~10). 而当 *N*-乙酰基-1-芳基乙烯胺或芳基乙烯的苯环上含有邻位取代基时,没有预期的二聚产物生成.

依据 *N*-乙酰基-1-芳基乙烯胺(**1**)与芳基乙烯(**4**)在钌催化下发生二聚反应所得二聚产物 **5** 的结构特征,以及反应中底物芳环的电性对反应速度的影响等现象,我们提出了如图 2 所示的可能反应机理^[8]. 在银盐 AgOTf 的作用下,钌氢络合物 RuHCl(CO)(PCy₃)₂ 先转化为离子型的钌氢络合物 **A**; 随后,芳基乙烯插入到钌氢络合物 **A** 的 Ru—H 中形成负氢转移到芳基乙烯双键末端的类烯丙基中间体 **B**; *N*-乙酰基-1-芳基乙烯胺接着与中间体 **B** 配位形成立体位阻上更有利的中间体 **C**, 随后插入到 Ru—C 中形成中间体 **D**; 中间体 **D** 发生 β -H 消除得到具有一定 *Z/E* 比值的二聚产物 **5**, 同时再生离子型的钌氢络合物 **A** 完成催化循环.

在已开展的 *N*-乙酰基-1-芳基乙烯胺(**1**)与乙烯(**2**, R=H)和丙烯酸酯(**2**, R=CO₂Et)的二聚反应中(图 1, 反应(1)), *N*-乙酰基-1-芳基乙烯胺同样可以对钌氢络合物 **A** 中的 Ru—H 键进行插入形成类似的类烯丙基中间体 **B'**. 但由于类烯丙基中间体 **B'** 中的乙酰氨基能够很好分散类烯丙基负离子的负电荷,故 *N*-乙酰基-1-芳基乙烯胺形成的类烯丙基中间体 **B'** 比芳基乙烯形成的类烯丙基中间体 **B** 更稳定,因而反应活性较低. 同样,由于中间体 **D** 中的乙酰氨基能够分散 Ru—C 中碳原子上的负电荷,因而较活泼的类烯丙基中间体 **B** 更容易与 *N*-乙酰基-1-芳基乙烯胺发生二聚反应生成能量上更有利的中间体 **D**, 从而导致 *N*-乙酰基-1-芳基乙烯胺与芳基乙烯的二聚生成头对尾的杂二聚产物 **5**.

由于乙酰胺基的弱配位作用, *N*-乙酰基-1-芳基乙烯胺更容易与钌氢络合物 **A** 配位并发生插入反应,因此需要过量的芳基乙烯才能与 *N*-乙酰基-1-芳基乙烯胺发生

表 2 钌催化酰基 *N*-乙酰基- α -芳基乙烯胺 **1** 与芳基乙烯 **4** 的二聚
Table 2 Ruthenium-catalyzed codimerization of *N*-acetyl α -arylethenamines **1** with vinylarenes **4**

Entry	Ar	Ar'	5	Time/h	Conv. ^b /%	Yield ^c /%	<i>E/Z</i> ^b
1	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	5a	10	100	94	1 : 7
2	4-MeC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	5b	15	100	93	1 : 7
3	4-MeOC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	5c	40	88	83	1 : 7
4	4-FC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	5d	9	100	97	1 : 7
5	4-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	5e	4	100	96	1 : 7
6	4-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	5f	4	100	98	1 : 7
7	4-F ₃ CC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	5g	2	100	99	1 : 9
8	3-MeC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	5h	12	100	92	1 : 5
9	3-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	5i	10	100	95	1 : 6
10	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	5j	3	100	99	1 : 11
11	C ₆ H ₅	4-MeOC ₆ H ₄	5k	8	100	95	1 : 7
12	C ₆ H ₅	4-FC ₆ H ₄	5l	40	96	92	1 : 6

^a Reaction conditions were the same as those in Table 1, Entry 11. ^b Decided by ¹H NMR. ^c Isolated yield.

图2 可能的反应机理

Figure 2 A possible reaction mechanism

配位竞争,从而得到相应的关键中间体 **B**. 芳基乙烯苯环上具有吸电子的取代基时,更利于类烯丙基中间体 **B** 的生成,因而在反应速度上明显优于芳基乙烯苯环上具有供电子的取代基的底物. *N*-乙酰基-1-芳基乙烯胺中苯环上供电子取代基不利于分散中间体 **D** 中与钌相连碳原子上的负电荷,故更容易发生 β -H 消除得到二聚产物 **5**,因而 *N*-乙酰基-1-芳基乙烯胺中苯环上含有供电子取代基时对反应有利. 底物苯环上有邻位取代基时,因位阻的影响不利于形成类烯丙基中间体 **B**,因而无二聚反应发生.

2 结论

采用钌氢络合物 $\text{RuH}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ 为催化剂前体,在银盐 AgOTf 的促进下实现了 *N*-乙酰基-1-芳基乙烯胺与芳基乙烯的高化学选择性和区域选择性二聚反应. 反应的条件温和,收率最高可达到 99%,从而为多取代烯酰胺的合成提供了新的高效合成方法. 根据反应底物中芳环的电性对反应的影响,以及二聚产物的结构提出了反应的可能机理,并对反应中观测到的现象进行了合理的解释. 进一步深入研究,我们将发展手性钌催化剂,实现烯酰胺与烯烃的不对称二聚反应.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

对空气和湿气敏感的实验是利用手套箱和标准的

Schlenk 技术在氩气氛围下操作完成. ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 分别由 Bruker AV-400 或 Varian Mercury Plus 400 型核磁共振仪在 400 和 100 MHz 测定, TMS 为内标. 高分辨质谱以 IonSpec FT-ICR 型质谱仪测定, ESI 源. 二甲基甲酰胺、1,2-二氯甲烷、二氯甲烷经氢化钙重蒸后使用. 甲苯和二氧六环经钠丝处理重蒸后使用. 实验中所用其他试剂均为商品试剂,除特别说明外未经纯化直接使用.

3.2 实验方法

在手套箱中依次称取 7.3 mg (0.01 mmol) $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$, 2.6 mg (0.01 mmol) AgOTf , 100 mg 干燥处理过的 4 Å MS, 以及 0.2 mmol *N*-乙酰基- α -芳基乙烯胺, 加入一干燥的 Schlenk 管中. 取出后, 在氩气氛围下加入 3.0 mL 经脱气处理的重蒸二氯甲烷, 室温下搅拌络合 15 min, 使添加剂的阴离子与催化剂充分交换. 然后加入重蒸的苯乙烯 104 mg (1 mmol, 115 μL), 并在室温 (25 $^\circ\text{C}$) 条件下反应 2~40 h (^1H NMR 监测). 过滤除去分子筛及其它固体物, 旋蒸脱溶, 硅胶柱层析分离 (乙酸乙酯/石油醚, $V:V=1:3$) 得到目标产物.

N-(1,3-二苯基-1-正丁烯)-乙酰胺(**5a**): 50.4 mg 无色油状液体 (于室温久置固化为白色固体), 产率 95%. (*Z*)-**5a**: ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.38 (d, $J=7.7$ Hz, 2H, ArH), 7.31~7.11 (m, 8H, ArH), 6.06 (d, $J=9.3$ Hz, 1H, =CH), 3.83~3.71 (m, 1H, ArCH), 2.08 (s, 3H, CH_3), 1.41 (d, $J=7.0$ Hz, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (100 MHz,

CD₃OD) δ : 172.6, 146.9, 139.3, 133.9, 132.7, 129.6, 129.4, 128.8, 128.1, 127.2, 126.6, 39.6, 22.6, 22.1. HRMS (ESI) calcd for C₁₈H₁₈NO ([M - H]⁻): 264.1394, found 264.1390. (E)-**5a**: ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.40~7.27 (m, 3H, ArH), 7.27~7.16 (m, 4H, ArH), 7.11 (dd, J =13.1, 7.2 Hz, 3H, ArH), 6.24 (d, J =10.7 Hz, 1H, CCH=C), 3.45 (dq, J =13.7, 6.8 Hz, 1H, ArCHC), 1.95 (s, 3H, COCH₃), 1.28 (d, J =6.9 Hz, 3H, ArCCH₃); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 172.1, 148.0, 138.2, 135.0, 129.9, 129.5, 129.3, 129.1, 127.9, 127.1, 126.7, 39.5, 23.6, 23.5. HRMS (ESI) calcd for C₁₈H₁₈NO ([M - H]⁻) 264.1394, found 264.1392.

N-(3-苯基-1-对甲基苯基-1-正丁烯)乙酰胺(**5b**): 51.9 mg 无色油状液体(于室温久置固化为白色固体), 产率 93%. (Z)-**5b**: ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.41~7.19 (m, 6H, ArH), 7.19~7.04 (m, 3H, ArH), 6.03 (d, J =9.3 Hz, 1H, =CH), 3.78 (dq, J =14.2, 7.0 Hz, 1H, ArCH), 2.29 (s, 3H, ArCH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃), 1.41 (d, J =7.0 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 172.5, 147.0, 138.7, 136.4, 133.8, 131.9, 130.0, 129.5, 128.1, 127.2, 126.5, 39.5, 22.6, 22.1, 21.2. HRMS (ESI) calcd for C₁₉H₂₁NONa ([M+Na]⁺) 302.1515, found 302.1521.

N-(3-苯基-1-对甲氧基苯基-1-正丁烯)乙酰胺(**5c**): 49.0 mg 无色油状液体(于室温久置固化为白色固体), 产率 83%. (Z)-**5c**: ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.39~7.24 (m, 6H, ArH), 7.24~7.13 (m, 1H, ArH), 6.88 (d, J =8.7 Hz, 2H, ArH), 5.99 (d, J =9.3 Hz, 1H, =CH), 3.85~3.75 (m, 1H, ArCH), 3.79 (s, 3H, ArCH₃), 2.12 (s, 3H, CH₃), 1.44 (d, J =7.0 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 172.5, 161.0, 147.1, 133.4, 131.7, 130.9, 129.5, 128.1, 127.8, 127.2, 114.8, 55.7, 39.5, 22.6, 22.2. HRMS (ESI) calcd for C₁₉H₂₁NO₂Na ([M+Na]⁺) 318.1465, found 318.1467.

N-(3-苯基-1-对氟苯基-1-正丁烯)乙酰胺(**5d**): 54.9 mg 无色油状液体(于室温久置固化为白色固体), 产率 97%. (Z)-**5d**: ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.41 (dd, J =8.7, 5.4 Hz, 2H, ArH), 7.36~7.23 (m, 4H, ArH), 7.17 (dd, J =13.1, 6.2 Hz, 1H, ArH), 7.05 (dt, J =26.3, 8.7 Hz, 2H, ArH), 6.02 (d, J =9.3 Hz, 1H, =CH), 3.84 (dq, J =14.2, 7.0 Hz, 1H, ArCH), 2.10 (s, 3H, CH₃), 1.44 (d, J =7.0 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 172.4, 163.8 (d, J =243.0 Hz), 146.7, 135.65 (d, J =3.2 Hz), 133.0, 132.5, 129.5, 128.4 (d, J =8.0 Hz), 128.1, 127.2, 116.0 (d, J =21.7 Hz), 39.4, 22.6, 22.0. HRMS (ESI) calcd for C₁₈H₁₈FNONa ([M+Na]⁺) 306.1265, found 306.1259.

N-(3-苯基-1-对氯苯基-1-正丁烯)乙酰胺(**5e**): 57.4 mg 无色油状液体(于室温久置固化为白色固体), 产率 96%. (Z)-**5e**: ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.38 (t, J =7.6 Hz, 2H, ArH), 7.35~7.23 (m, 6H, ArH), 7.18 (t, J =6.4 Hz, 1H, ArH), 6.10 (d, J =9.4 Hz, 1H, =CH), 3.84 (dq, J =14.1, 7.1 Hz, 1H, ArCH), 2.11 (s, 3H, CH₃), 1.44 (d, J =7.0 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 172.6, 146.6, 138.1, 134.4, 133.3, 133.0, 129.5, 129.4, 128.1, 128.0, 127.3, 39.5, 22.6, 22.0. HRMS (ESI) calcd for C₁₈H₁₈ClNONa ([M+Na]⁺) 322.0968, found 322.0969.

N-(3-苯基-1-对溴苯基-1-正丁烯)乙酰胺(**5f**): 67.2 mg 无色油状液体(于室温久置固化为白色固体), 产率 98%. (Z)-**5f**: ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.37 (d, J =8.2 Hz, 2H, ArH), 7.24 (t, J =7.6 Hz, 6H, ArH), 7.11 (t, J =6.6 Hz, 1H, ArH), 6.03 (d, J =9.4 Hz, 1H, =CH), 3.81~3.67 (m, 1H, ArCH), 2.03 (s, 3H, CH₃), 1.36 (d, J =7.0 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 172.6, 146.6, 138.56, 133.4, 133.0, 132.5, 129.6, 128.3, 128.1, 127.3, 122.4, 39.5, 22.6, 22.0. HRMS (ESI) calcd for C₁₈H₁₈BrNONa ([M+Na]⁺) 366.0464, found 366.0470.

N-(3-苯基-1-对三氟甲基苯基-1-正丁烯)乙酰胺(**5g**): 65.9 mg 无色油状液体(于室温久置固化为白色固体), 产率 99%. (Z)-**5g**: ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.62~7.53 (m, 4H, ArH), 7.29 (q, J =7.8 Hz, 4H, ArH), 7.17 (t, J =6.7 Hz, 1H, ArH), 6.20 (d, J =9.4 Hz, 1H, =CH), 3.86 (dq, J =14.1, 7.0 Hz, 1H, ArCH), 2.10 (s, 3H, CH₃), 1.44 (d, J =7.0 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 172.7, 145.5, 143.4, 135.0, 133.1, 130.5 (q, J =32.1 Hz), 129.7, 128.2, 127.4, 127.1, 126.3 (q, J =3.7 Hz), 125.8 (q, J =269.2 Hz), 39.6, 22.6, 22.0. HRMS (ESI) calcd for C₁₉H₁₈F₃NONa ([M+Na]⁺) 356.1233, found 356.1240.

N-(3-苯基-1-间甲基苯基-1-正丁烯)乙酰胺(**5h**): 51.3 mg 无色油状液体(于室温久置固化为白色固体), 产率 92%. (Z)-**5h**: ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.36~7.02 (m, 9H, ArH), 6.06 (d, J =9.4 Hz, 1H, CCH=C), 3.84 (dq, J =14.1, 7.0 Hz, 1H, ArCHC), 2.31 (s, 3H, ArCH₃), 2.10 (s, 3H, COCH₃), 1.44 (d, J =7.0 Hz, 3H, ArCCH₃); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 172.4, 146.8, 139.2, 138.9, 133.9, 132.5, 129.51, 129.50, 129.3, 128.1, 127.2, 127.1, 123.7, 39.4, 22.7, 22.1, 21.6. HRMS (ESI) calcd for C₁₉H₂₁NONa ([M+Na]⁺): 302.1515, found 302.1520.

N-(3-苯基-1-间溴苯基-1-正丁烯)乙酰胺(**5i**): 65.2 mg 无色油状液体(于室温久置固化为白色固体), 产率

95%. (Z)-**5i**: ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.32 (d, $J=7.5$ Hz, 2H, ArH), 7.22 (dd, $J=16.1, 5.3$ Hz, 5H, ArH), 7.18~7.07 (m, 2H, ArH), 6.04 (d, $J=9.4$ Hz, 2H, =CH), 3.83~3.69 (m, 1H, ArCH), 2.03 (s, 3H, CH_3), 1.37 (d, $J=6.9$ Hz, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 172.6, 146.5, 141.9, 134.1, 132.8, 131.6, 131.2, 129.6, 129.5, 128.1, 127.3, 125.4, 123.5, 39.6, 22.6, 22.0. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{BrNO}$ ($[\text{M} - \text{H}]^-$) 342.0499, found 342.0506.

N-(3-苯基-1-(3,5-二(三氟甲基)苯基)-1-正丁烯)乙酰胺(**5j**): 79.4 mg 无色油状液体(于室温久置固化为白色固体), 产率 99%. (Z)-**5j**: ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.92 (s, 2H, ArH), 7.84 (s, 1H, ArH), 7.32 (dt, $J=15.2, 7.4$ Hz, 4H, ArH), 7.19 (t, $J=6.9$ Hz, 1H, ArH), 6.27 (d, $J=9.4$ Hz, 1H, =CH), 3.92 (dq, $J=14.1, 7.0$ Hz, 1H, ArCH), 2.12 (s, 3H, CH_3), 1.47 (d, $J=7.0$ Hz, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 172.8, 146.0, 142.5, 136.0, 132.8 (q, $J=32.9$ Hz), 132.2, 129.6, 128.2, 127.5, 126.8 (q, $J=3.0$ Hz), 124.8 (q, $J=270.2$ Hz), 122.0 (m), 39.6, 22.5, 21.9. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{NONa}$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$) 424.1107, found 424.1110.

N-(3-对甲氧基苯基-1-苯基-1-正丁烯)乙酰胺(**5k**): 56.0 mg 无色油状液体(于室温久置固化为白色固体), 产率 95%. (Z)-**5k**: ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.50~7.15 (m, 7H, ArH), 6.84~6.80 (m, 2H, ArH), 6.05 (d, $J=9.4$ Hz, 1H, =CH), 3.86~3.69 (m, 1H, ArCH), 3.74 (s, 3H, ArOCH_3), 2.11 (s, 3H, CH_3), 1.42 (d, $J=7.0$ Hz, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 172.5, 159.5, 139.3, 138.8, 133.5, 133.1, 129.4, 129.0, 128.7, 126.5, 114.9, 55.7, 38.6, 22.6, 22.0. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{Na}$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$) 318.1465, found 318.1457.

N-(3-对氟苯基-1-苯基-1-正丁烯)乙酰胺(**5l**): 52.1 mg 无色油状液体(于室温久置固化为白色固体), 产率 92%. (Z)-**5l**: ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.42~7.20 (m, 7H, ArH), 7.00~6.91 (m, 2H, ArH), 6.05 (d, $J=9.3$ Hz, 1H, =CH), 3.81 (dq, $J=14.3, 7.0$ Hz, 1H, ArCH), 2.10 (s, 3H, CH_3), 1.41 (d, $J=7.0$ Hz, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 172.6, 162.8 (d, $J=241.0$ Hz), 142.8, 139.2, 134.1, 132.5, 129.8 (d, $J=7.9$ Hz), 129.4, 128.9, 126.6, 116.0 (d, $J=21.3$ Hz), 38.8, 22.6, 22.1.

HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{FNONa}$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$) 306.1265, found 306.1271.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **5a~5l** 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Chauvin, Y.; Olivier, H. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Eds.: Cornils, B.; Zerrmann, W. A., VCH, New York, **1996**, Vol. 1, p. 258.
- [2] (a) RajanBabu, T. V. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2845.
(b) RajanBabu, T. V. *Synlett* **2009**, 853.
- [3] Selected recent papers, see:
(a) Sharma, R. K.; RajanBabu, T. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3295.
(b) Arndt, M.; Reinhold, A.; Hilt, G. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5203.
(c) Hilt, G.; Treutwein, J. *Chem. Commun.* **2009**, 1395.
(d) Hilt, G.; Danz, M.; Treutwein, J. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3322.
(e) Moreau, B.; Wu, J. Y.; Ritter, T. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 337.
(f) Fan, H.-H.; Wang, A.-Z.; Yang, S.-R.; Jiang, H.-F. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, *28*, 768 (in Chinese).
(范晖华, 王阿忠, 杨少容, 江焕峰, 有机化学, **2008**, *28*, 768.)
(g) Peng, J.-J.; Li, J.-Y.; Qiu, H.-Y.; Jiang, J.-X.; Jiang, K.-Z.; Lai, G.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 1749 (in Chinese).
(彭家建, 厉嘉云, 邱化玉, 蒋剑雄, 蒋可志, 来国桥, 化学学报, **2006**, *64*, 1749.)
(h) Jiang, H.-F.; Jia, L.-Q.; Tan, X.-F.; Xiao, S.-D. *Chin. J. Org. Chem.* **1998**, *18*, 356 (in Chinese).
(江焕峰, 贾兰齐, 冯爱群, 谈燮峰, 萧树德, 有机化学, **1998**, *18*, 356.)
- [4] Selected recent papers for ruthenium-catalyzed codimerization of acrylates or enones, see:
(a) Simon, M.-O.; Darses, S. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 9981.
(b) Tsujita, H.; Ura, Y.; Matsuki, S.; Wada, K.; Mitsudo, T.-A.; Kondo, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5160.
(c) Goossen, L. J.; Rodriguez, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 7544.
(d) Ura, Y.; Tsujita, H.; Wada, K.; Kondo, T.; Mitsudo, T.-A. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6623.
(e) Tsujita, H.; Ura, Y.; Wada, K.; Kondo, T.; Mitsudo, T.-A. *Chem. Commun.* **2005**, 5100.
- [5] Selected recent papers for nickel-catalyzed codimerization of acrylates or enones, see:
(a) Ogoshi, S.; Haba, T.; Ohashi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10350.
(b) Ho, C.-Y.; Ohmiya, H.; Jamison, T. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1893.
(c) Nd, S.-S.; Jamison, T. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14194.
- [6] Dai, J.; Wu, J.; Zhao, G.; Dai, W.-M. *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 8290.
- [7] Ho, C.-Y.; He, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 9182.
- [8] Wang, Q.-S.; Xie, J.-H.; Li, W.; Zhu, S.-F.; Wang, L.-X.; Zhou, Q.-L. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3388.
- [9] Wang, Q.-S.; Xie, J.-H.; Guo, L.-C.; Zhou, Q.-L. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 43.

(Li, L.; Fan, Y.)