

镍催化(Z)-1,2-二芳硫基-1,2-二芳基烯烃与格氏试剂 偶联反应制备多取代烯烃

吴 燕 罗 凡 潘世敏 李玉涵 何树华*

(长江师范学院化学化工学院 无机特种材料重庆市重点实验室 涪陵 408000)

摘要 以 5.0 mol% $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$ 作为催化剂, 催化(Z)-1,2-二芳硫基-1,2-二芳基烯烃和格氏试剂偶联反应, 高选择性制备了一系列多取代烯烃化合物. 有机硫基团经水解、氧化后生成二芳基二硫醚, 实现了硫资源的循环利用, 符合绿色化学要求. 同时, 此方法对不同取代的(Z)-1,2-二芳硫基-1,2-二芳基烯烃和格氏试剂均具有较好的适用性, 以较高的产率获得相应的目标产物, 为多取代烯烃的制备提供了有效的路径.

关键词 镍催化偶联反应; 多取代烯烃; (Z)-1,2-二芳硫基-1,2-二芳基烯烃; 格氏试剂

Nickel-Catalyzed Coupling of 1,2-Diarylthio-1,2-diarylalkenes with Grignard Reagents for Synthesis of Multi-substituted Alkenes

Wu, Yan Luo, Fan Pan, Shimin Li, Yuhua He, Shuhua*

(Chongqing Key Laboratory of Inorganic Special Functional Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Fuling 408000)

Abstract A convenient protocol for the synthesis of multi-substituted alkenes from (Z)-1,2-diarylthio-1,2-diarylalkenes with Grignard reagents was developed via the highly selective coupling of (Z)-1,2-diarylthio-1,2-diarylalkenes catalyzed by 5.0 mol% $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$. The leaving organosulfur group could be converted to diaryldisulfide after hydrolysis and oxidation, which realized the recycling of sulfur resources, meeting the requirements of green chemistry. This process tolerated to different (Z)-1,2-diarylthio-1,2-diarylalkenes and Grignard reagents to deliver products in good to excellent yields, providing an efficient route to multi-substituted alkenes.

Keywords nickel-catalyzed coupling; multi-substituted alkenes; (Z)-1,2-diarylthio-1,2-diarylalkenes; Grignard reagents

自 1953 年 Witting 报等^[1a]道酮转化为烯烃的反应以来, 烯烃的研究受到科研工作者的广泛关注^[1~3]. 许多具有多取代烯烃基本构型的药物和天然产物分子被相继报道^[4~8], 如他莫西芬^[9]和尼来前列素类似物^[10]等. 同时, 多取代烯烃化合物在肽类似物的合成、聚合基板以及催化剂方面均具有巨大的潜在价值^[11~14]. 过去十年, 多取代烯烃的制备引起了科研工作者的广泛关注, 大量合成方法被报道^[15~19]. 炔烃碳-金属化是构建多取代烯烃最直接的方法^[20~24], 但该类方法大部分具有选择性差、产率低、目标产物难以纯化等缺点. 炔烃中特定导向基团的引入在一定程度上提高了反应的选择性, 但

灵活性较差^[25]. 以固定构型卤代烯烃作为平台分子的逐步组合法是构建多取代烯烃另一种有效的方法^[26,27]. 然而, 碳-卤键的偶联过程仍然存在选择性难题.

与碳-卤键偶联反应相比, C—S 键断裂的偶联反应由于具有空间构型得以保持的特点^[28], 成为构建碳-碳键的有效方法^[29~31]. 不同化学环境下的 C—S 键具有不同的反应活性, 这些 C—S 键选择性断裂形成新的 C—C 键, 从而高立体、区域选择性构建多取代烯烃. 在本课题组前期的研究工作中^[32], 以 $\text{NiF}_2/\text{PPh}_3$ 作为催化体系, 催化(Z)-1,2-二芳硫基苯乙烯与格氏试剂偶联反应, 高选择性地断裂其中一个 $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{—S}$ 键, 专一性地制备了

* Corresponding author. E-mail: thshuhua@163.com

Received April 20, 2019; revised May 14, 2019; published online June 12, 2019.

Project supported by the Basic and Frontier Research Project of Chongqing City (No. Cstc2018jcyjAX0721) and the Youth Talent Growth Plan Project of Yangtze Normal University (No. 2018QNRC11).

重庆市基础前沿研究(No. Cstc2018jcyjAX0721)和长江师范学院青年人才成长计划(No. 2018QNRC11)资助项目.

(*Z*)-1-芳硫基-2-烷基(芳基)苯乙烯. 通过调变催化体系的催化活性, 实现另一个 $C_{sp^2}-S$ 的断裂, 并应用于多取代烯烃的合成. 在该催化体系下, 以(*Z*)-1,2-二苯硫基-1,2-二苯基乙烯与过量的甲基氯化镁作为反应原料, 试图同时断裂两个相同的 $C_{sp^2}-S$ 键, 构建(*Z*)-1,2-二甲基-1,2-二苯基乙烯(**4a**). 气-质联用实验结果显示, 该反应没有生成(*Z*)-1,2-二甲基-1,2-二苯基乙烯(**4a**), 而以 21% 的产率获得了(*E*)-1-甲基-2-苯硫基-1,2-二苯基乙烯(**3a**). 但当格氏试剂为苯基溴化镁时, 该反应以较高的产率获得预期的四苯基烯烃化合物.

本工作主要报道镍催化下, (*Z*)-1,2-二芳硫基-1,2-二芳基烯烃和烷基(芳基)格氏试剂偶联反应制备(*E*)-1-烷基-2-芳硫基-1,2-二芳基乙烯或四芳基烯烃. 本方法具有反应条件温和、操作简便、产率高等优点, 为(*E*)-1-烷基-2-芳硫基-1,2-二芳基乙烯和四芳基烯烃的制备提供了有效的路径.

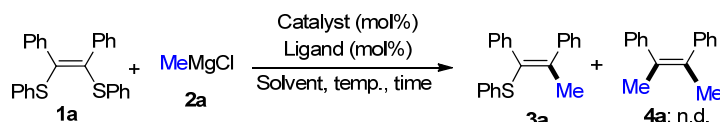
1 结果与讨论

为了获得最优化条件, 以(*Z*)-1,2-二苯硫基-1,2-二苯基乙烯(**1a**, 0.2 mmol)与甲基氯化镁(**2a**, 0.4 mmol)的反应作为模型反应, 系统考察催化剂及其用量、配体及其

用量、溶剂、反应时间和温度对反应的影响, 结果见表 1.

由表 1 可知, 不同催化剂对反应产率影响较大, 以 25 mol% 的 $NiCl_2(dppe)$ 作为催化剂时, 该反应获得最高的产率(表 1, Entry 9, 82%). 在此基础上, 考察了溶剂四氢呋喃(THF)、甲苯(toluene)、二氯甲烷(DCM)、乙腈(CH_3CN)对反应的影响(表 1, Entries 9~12). 结果显示, THF 是最佳反应溶剂(表 1, Entry 9, 82%). 通过升高温度或延长反应时间来降低催化剂用量, 当催化剂用量降至 10 mol%, 反应温度升高至 120 °C 时, 反应产率反而降低, 可能是因为高温加快了格氏试剂的自身偶联反应(表 1, Entry 14, 60%). 当反应温度为 80 °C 时, 将反应时间延长至 12 h, 该反应获得了 81% 的产率(表 1, Entry 16). 当催化剂用量降至 5.0 mol%, 并延长反应时间至 20 h, 该反应仍能获得较高产率(表 1, Entry 16, 89%). 催化剂用量的进一步降低使得反应产率急速下降. 当催化剂用量降低至 1.0 mol% 时, 尽管延长反应时间至 30 h, 该反应仅获得 48% 的产率(表 1, Entry 18). 最后, 考察了格氏试剂用量对反应的影响, 结果显示, 2.0 equiv. 的格氏试剂使反应有效进行. 通过以上反应条件优化, 获得了最优化的条件为: (*Z*)-1,2-二苯硫基-1,2-二苯基乙

表 1 反应条件优化^a
Table 1 Optimization of reaction conditions^a



Entry	Catalyst (mol%)	Ligand (mol%)	Solvent	Temp./°C	Time/h	Yield ^b / % of 3a
1	NiF_2 (25)	PPh_3 (25)	THF	80	6.0	21
2	NiF_2 (25)	dppe (25)	THF	80	6.0	34
3	NiF_2 (25)	PCy_3 (25)	THF	80	6.0	Trace
4	$NiCl_2$ (25)	dppe (25)	THF	80	6.0	38
5	$NiBr_2$ (25)	dppe (25)	THF	80	6.0	32
6	$Ni(acac)_2$ (25)	dppe (25)	THF	80	6.0	Trace
7	$Ni(OAc)_2$ (25)	dppe (25)	THF	80	6.0	Trace
8	$NiCl_2(PPh_3)_2$ (25)	dppe (25)	THF	80	6.0	25
9	$NiCl_2(dppe)$ (25)	—	THF	80	6.0	82
10	$NiCl_2(dppe)$ (25)	—	Toluene	80	6.0	78
11	$NiCl_2(dppe)$ (25)	—	DCM	80	6.0	62
12	$NiCl_2(dppe)$ (25)	—	CH_3CN	80	6.0	74
13	$NiCl_2(dppe)$ (10)	—	THF	80	6.0	65
14	$NiCl_2(dppe)$ (10)	—	THF	120	6.0	60
15	$NiCl_2(dppe)$ (10)	—	THF	80	8.0	72
16	$NiCl_2(dppe)$ (10)	—	THF	80	12	81
17	$NiCl_2(dppe)$ (5.0)	—	THF	80	20	89 (87) ^c
18	$NiCl_2(dppe)$ (1.0)	—	THF	80	30	48
19 ^d	$NiCl_2(dppe)$ (5.0)	—	THF	80	20	89

^a Reaction conditions: **1a** (0.2 mmol), **2a** (0.4 mmol), solvent (1.0 mL), N_2 . ^b GC yields. ^c Isolated yields. ^d 0.8 mmol of **2a** was used.

烯(**1a**)与甲基氯化镁(**2a**)的摩尔比为 1/2, 催化剂 $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$ 用量为 5.0 mol%, 反应溶剂为 THF, 反应温度为 80 °C, 反应时间为 20 h (表 1, Entry 17). 在获得该最优化反应条件基础上, 系统考察了不同(Z)-1,2-二芳硫基-1,2-二芳基烯烃与格氏试剂的反应情况, 结果见表 2.

由表 2 可知, 该反应适用于不同(Z)-1,2-二芳硫基-1,2-二苯基(3-氯或氟苯基)烯烃与格氏试剂的反应, 反应均以较高的产率获得相应的目标产物(63%~88%). 烷基格氏试剂的偶联反应只发生在其中一个 $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{—S}$ 键上(表 2, Entries 1~6). 此时, 芳硫基上的取代基对反应影响不大, 当芳基 4-位被 Me 或 OMe 取代时, 反应产率均较高(表 2, Entries 2~4). 芳基格氏试剂发生偶联反应时, 烯烃上的两个 $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{—S}$ 键同时断裂, 以较高产率获得了四芳基取代烯烃(表 2, Entries 7~11). 同时, 芳硫基上的取代基(Me, OMe)对反应影响不大, 反应产率高度达 84%. 当芳基格氏试剂苯环 2-位被 OMe 取代时, 获得痕量的目标产物, 可能是空间位阻较大的原因. (Z)-4,5-二苯硫基庚烯或(Z)-1,2-二丙硫基-1,2-二苯基烯烃与格氏试剂的反应均不能获得预期的目标产物(表 2, Entries 13, 14).

为了揭示 $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$ 催化(Z)-1,2-二芳硫基-1,2-二芳基烯烃和格氏试剂偶联反应的反应机理, 进行了一系列控制实验. 对比 Eqs. 1~3 可知, 双键上的芳基对该偶联反应影响较大, 可能是双键上的两个芳基通过共轭作

用增加了双键 π 电子云密度, 有利于 π 络合物的形成及亲电加成反应进行. 在最优化条件下, (Z)-1,2-二苯硫基-1,2-二苯基烯烃与苯基溴化镁的反应生成四苯基烯烃, 而(Z)-1,2-二苯硫基-1,2-二丙基烯烃与苯基溴化镁的反应不能进行, 说明烯烃双键上的芳基取代基对反应具有重要影响(Eqs. 4, 5). 反应结束后, 加入少量水淬灭反应, 并在空气下搅拌 2.0 h. 通过对混合液进行质谱分析, 发现反应混合液中有二苯基二硫醚形成(Eq. 6). 可能是反应过程中形成了 PhSMgCl 中间体, 该中间体经水解、氧化后得到 PhSSPh ^[32].

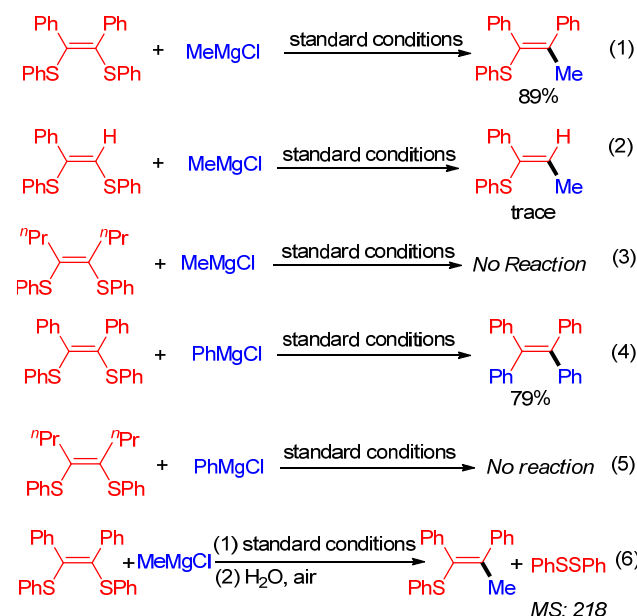
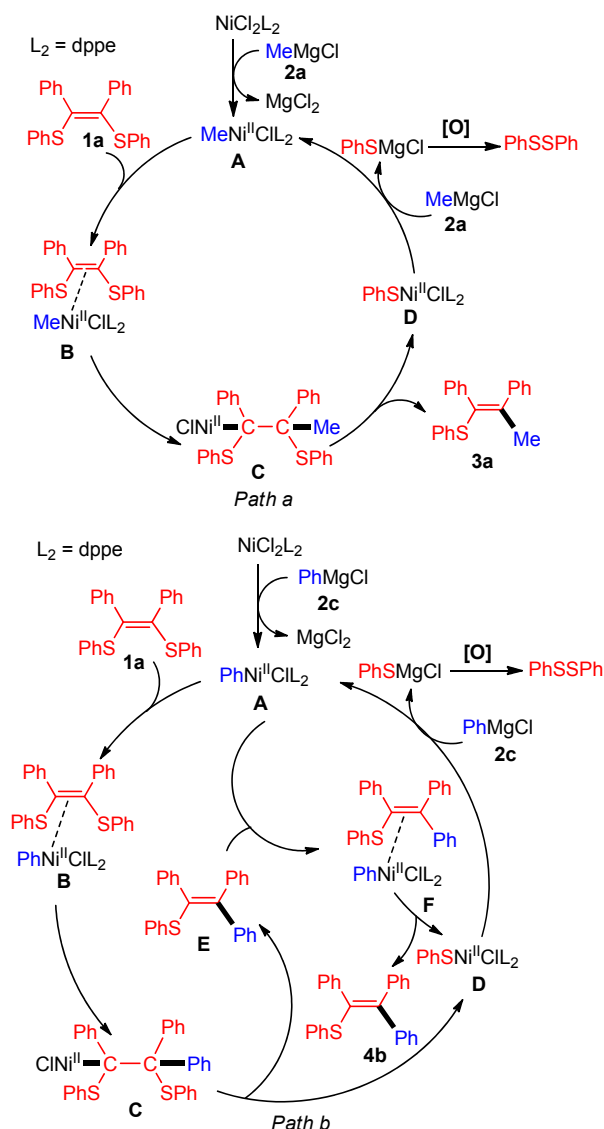


表 2 不同(Z)-1,2-二芳硫基-1,2-二芳基烯烃与格氏试剂的反应^a
Table 2 Reaction of various 1,2-diaryldithio-1,2-diarylethene with Grignard reagents

Entry	R ¹	R ²	R ³	X	Product	Yield ^b /%
1	Ph	Ph	Me	Cl	3a	87
2	Ph	4-MeC ₆ H ₄	Me	Cl	3b	86
3	Ph	4-MeOC ₆ H ₄	Me	Cl	3c	85
4	Ph	4-MeC ₆ H ₄	Et	Cl	3d	86
5	3-ClC ₆ H ₄	Ph	Et	Cl	3e	72
6	Ph	Ph	Et	Cl	3f	88
7	Ph	Ph	Ph	Br	4b	79
8	Ph	4-MeC ₆ H ₄	Ph	Br	4b	72
9	4-FC ₆ H ₄	Ph	Ph	Br	4c	63
10	Ph	Ph	4-MeC ₆ H ₄	Br	4d	80
11	Ph	4-MeC ₆ H ₄	4-MeC ₆ H ₄	Br	4d	84
12	Ph	Ph	2-MeOC ₆ H ₄	Br	4e	Trace ^c
13	<i>n</i> -Pr	Ph	Ph	Br		N.R. ^d
14	Ph	<i>n</i> -Pr	Ph	Br		N.R.

^a Reaction conditions: **1a** (0.5 mmol), **2a** (1.0 mmol), $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$ (0.025 mmol), THF (1.0 mL), 80 °C, N₂, 20 h. ^b Isolated yields. ^c Detected by GC-MS. ^d N. R. for no reaction.

根据上述控制实验结果以及已有文献报道^[33~36], 我们提出 $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$ 催化(*Z*)-1,2-二芳硫基-1,2-二芳基烯烃和格氏试剂偶联反应的可能机理, 如 Scheme 1 所示.



图式 1 (*Z*)-1,2-二芳硫基-1,2-二芳基烯烃与格氏试剂偶联反应的可能机理

Scheme 1 Proposal mechanism of coupling of (*Z*)-1,2-diphenylthio-1,2-diphenylalkenes with Grignard reagent

当格氏试剂为烷基格氏试剂时, 反应按 path a 机理进行, 即 $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$ 与 MeMgCl (**2a**) 反应生成 $\text{Ni}(\text{II})$ 中间体 **A**, 中间体 **A** 与(*Z*)-1,2-二芳硫基-1,2-二芳基烯烃(**1a**)的富电子双键配位, 并发生亲电加成反应得到中间体 **C**, 后者消去一分子 $\text{PhSNi}^{\text{II}}\text{Cl}$ 生成目标产物 **3a** 和中间体 **D**, 中间体 **D** 再与一分子 MeMgCl 反应, 重新得到中间体 **A** 和 PhSMgCl , 后者经水解、氧化作用得到 PhSSPh . 当格氏试剂为芳基格氏试剂时, 反应按 path b 机理进行, 即中间体 **C** 消去一分子 $\text{PhSNi}^{\text{II}}\text{Cl}$ 生成中间

体 **E**, 后者继续与 $\text{Ni}(\text{II})$ 中间体 **A** 经配位、加成、消去, 得到目标产物 **4b**.

2 结论

以 5.0 mol% $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$ 作为催化剂, 催化(*Z*)-1,2-二芳硫基-1,2-二芳基烯烃和格氏试剂偶联反应, 成功制备了一系列(*E*)-1-烷基-2-芳硫基-1,2-二芳基乙烯和四芳基取代烯烃. 该反应具有反应条件温和、操作简便、产率高等优点, 为(*E*)-1-烷基-2-芳硫基-1,2-二芳基乙烯和四芳基取代烯烃的制备提供了有效的路径.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

^1H NMR(以 TMS 为内标)和 ^{13}C NMR(以 TMS 为内标)用 INOVA-400 型仪器测定; 质谱由 HP5989A 测定; 硅胶为青岛海洋化工厂产品. 催化剂 NiF_2 、 NiCl_2 、 NiBr_2 、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$, 配体 PPh_3 、 dppe 、 PCy_3 , 格氏试剂甲基氯化镁、乙基氯化镁、苯基溴化镁、4-甲基苯基溴化镁、2-甲氧基苯基溴化镁, 溶剂四氢呋喃(THF)、甲苯(toluene)、乙腈(CH_3CN)和二氯甲烷(DCM)均从北京伊诺凯有限公司购买, 原料(*Z*)-1,2-二芳(烷)硫基-1,2-二芳(烷)基烯烃根据文献方法制备^[37].

3.2 实验方法

在氮气氛围下, 0.5 mmol (*Z*)-1,2-二芳硫基-1,2-二芳基烯烃、1.0 mmol 格氏试剂和 1.0 mL 干燥 THF 置于 10 mL Schlenk 反应管中. 反应混合液在氮气氛围, 80 °C 下反应 20 h. 反应结束后, 向反应混合液中加入 2 mL 乙醇淬灭反应, 乙酸乙酯萃取(10 mL $\times$ 3), 合并有机相, 无水 Na_2SO_4 干燥, 去除溶剂, 经快速柱层析得(*E*)-1-烷基-2-芳硫基-1,2-二芳基乙烯 **3a**~**3g** 和四芳基取代烯烃 **4b**~**4d**.

(*E*)-1,2-二苯基-1-苯硫基丙烯(**3a**): 淡黄色油状物, 产率 87%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.23 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.15~7.02 (m, 10H), 6.94~6.93 (m, 3H), 2.52 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 143.7, 143.3, 140.1, 135.6, 131.2, 130.8, 129.2, 128.9, 128.6, 127.9, 127.3, 126.5, 126.4, 125.8, 24.8; MS (EI) m/z : 302; HRMS calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{S}$ 302.1129, found 302.1127.

(*E*)-1,2-二苯基-1-苯硫基丁烯(**3b**): 淡黄色油状物, 产率 86%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.12~7.05 (m, 10H), 6.95~6.93 (m, 4H), 2.51 (s, 3H), 2.22 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 143.4, 142.8, 140.1, 135.7, 131.8, 131.8, 130.8, 129.7, 129.4, 128.9, 127.8, 127.2, 126.4, 126.3, 24.6, 20.9; MS (EI) m/z : 316; HRMS calcd

for $C_{22}H_{20}S$ 316.1286, found 316.1284.

(*E*)-1,2-二苯基-1-(4-甲氧基苯硫基)丙烯(**3c**): 淡黄色油状物, 产率 85%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.08~6.93 (m, 9H), 6.85~6.84 (m, 3H), 6.58 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 3.62 (s, 3H), 2.45 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 158.5, 143.5, 140.6, 139.8, 133.1, 132.7, 130.9, 128.9, 127.8, 127.2, 126.3, 126.2, 125.5, 114.2, 55.2, 24.4; MS (EI) m/z : 332; HRMS calcd for $C_{22}H_{20}OS$ 332.1235, found 332.1237.

(*E*)-1,2-二苯基-1-(4-甲基苯硫基)丁烯(**3d**): 淡黄色油状物, 产率 86%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.25~7.03 (m, 10H), 6.92~6.90 (m, 4H), 3.05~2.99 (m, 2H), 2.20 (s, 3H), 1.04 (t, $J=7.6$ Hz, 3H), 2.26~2.24 (m, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 149.3, 142.2, 139.9, 135.7, 131.7, 131.4, 130.9, 130.0, 129.4, 129.3, 127.7, 127.1, 126.3, 126.2, 31.4, 20.9, 13.1; MS (EI) m/z : 330; HRMS calcd for $C_{23}H_{22}S$ 330.1442, found 330.1440.

(*E*)-1,2-二(3-氯苯基)-1-苯硫基丁烯(**3e**): 淡黄色油状物, 产率 72%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.18~7.03 (m, 9H), 6.90~6.84 (m, 4H), 3.05~3.00 (m, 2H), 1.04 (t, $J=7.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 148.8, 143.4, 141.1, 134.2, 133.9, 133.2, 131.2, 130.6, 130.3, 129.2, 129.1, 129.0, 128.7, 128.5, 127.8, 126.9, 126.8, 126.5, 31.3, 13.0; MS (EI) m/z : 384; HRMS calcd for $C_{22}H_{18}Cl_2S$ 385.3460, found 385.3464.

(*E*)-1,2-二苯基-1-苯硫基丁烯(**3f**): 淡黄色油状物, 产率 88%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.20 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.14~7.00 (m, 10H), 6.93~6.88 (m, 3H), 3.05~3.00 (m, 2H), 1.04 (t, $J=7.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 150.1, 142.0, 139.8, 135.5, 130.9, 130.8, 129.6, 129.4, 128.5, 127.8, 127.1, 126.4, 126.3, 125.8, 31.5, 13.1; MS (EI) m/z : 316; HRMS calcd for $C_{22}H_{20}S$ 316.1286, found 316.1288.

四苯基乙烯(**4b**)^[38]: 灰白色固体, 产率 79% (72%). m.p. 225~227 °C (lit.^[38] 225~225 °C); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.12~7.08 (m, 12H), 7.04~7.02 (m, 8H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 143.8, 140.9, 131.4, 127.7, 126.4; MS (EI) m/z : 332.

(*Z*)-1,2-二苯基-1,2-二(4-氟苯基)乙烯(**4c**)^[39]: 灰白色固体, 产率 63%. m.p. 162~164 °C (lit.^[39] 163~165 °C); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.57~7.55 (m, 3H), 7.38~7.34 (m, 6H), 7.14~7.08 (m, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 143.8, 142.8, 140.7, 139.0, 138.9, 131.8, 131.5, 128.7, 127.8, 127.7, 127.2, 126.9, 126.6, 126.5, 126.3, 126.2; MS (EI) m/z : 368.

(*Z*)-1,2-二苯基-1,2-二(4-甲基苯基)乙烯(**4d**)^[40]: 灰白色固体, 产率 80%/84%. m.p. 144~146 °C (lit.^[40] m.p. 143~145 °C); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.24~7.06 (m, 11H), 6.91~6.89 (m, 7H), 2.25 (d, $J=5.6$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 144.2, 141.0, 140.4, 135.9, 131.4, 131.4, 131.2, 131.2, 128.4, 128.4, 127.6, 127.6, 126.2, 21.2, 21.2; MS (EI) m/z : 360.

辅助材料(Supporting Information) 所有目标产物的 1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱. 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-Journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Witing, G.; Geissler, G. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 44. (b) Staudinger, H.; Meyer, J. *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 619.
- [2] Lu, L.-H.; Wang, Z.; Xia, W.; Cheng, P.; Zhang, B.; Cao, Z.; He, W.-M. *Chin. Chem. Lett.* **2019**, 30, 1237.
- [3] Caturra, F.; Amat, M.; Reinoso, R. F.; Córdoba, M.; Warrellow, G. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, 16, 3209.
- [4] Zhang, Y.-H.; Shi, B.-F.; Yu, J.-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5072.
- [5] Moragas, T.; Cornella, J.; Martin, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 17702.
- [6] Oonishi, Y.; Ogura, J.; Sato, Y. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 7505.
- [7] Coulter, M. M.; Dornan, P. K.; Dong, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6932.
- [8] Guo, R.; Huang, J.; Zhao, X. *ACS Catal.* **2018**, 8, 926.
- [9] Zhou, C. X.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 3765.
- [10] Takahashi, A.; Kirio, Y.; Sodeoka, M.; Sasai, H.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 643.
- [11] Oishi, S.; Miyamoto, K.; Niida, A.; Yamamoto, M.; Ajito, K.; Tamamura, H.; Otaka, A.; Kuroda, Y.; Asai, A.; Fujii, N. *Tetrahedron* **2006**, 62, 1416.
- [12] Misumi, Y.; Masuda, T. *Macromolecules* **1998**, 31, 7572.
- [13] Hall, H. K. *J. Angew. Chem., Int. Ed.* **1983**, 22, 440.
- [14] Schreivogel, A.; Maurer, J.; Winter, R.; Baro, A.; Laschat, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2006, 3395.
- [15] Urriolabeitia, E. P.; Villuendas, P.; Ruiz, S.; Vidossich, P.; Lledós, A. *Chem-Eur. J.* **2018**, 24, 13124.
- [16] Trost, B. M.; Tracy, J. S. *ACS Catal.* **2019**, 9, 1584.
- [17] Wang, Q.; Liu, Z.; Lou, J.; Yu, Z. *Org. Lett.* **2018**, 20, 6007.
- [18] He, Z.; Kirchberg, S.; Fröhlich, R.; Studer, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 3699.
- [19] Wu, C.; Hong, L.; Shu, H.; Zhou, Q.-H.; Wang, Y.; Sun, M.; Jiang, S.; Cao, Z.; He, W.-M. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, 7, 8798.
- [20] Itami, K.; Mineno, M.; Muraoka, N.; Yoshida, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11778.
- [21] Mckinley, N. F.; O'Shea, D. F. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 9552.
- [22] Nishihara, Y.; Miyasaka, M.; Okamoto, M.; Takahashi, H.; Inoue, E.; Tanemura, K.; Takagi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12634.
- [23] Suero, M. G.; Bayle, E. D.; Collins, B. S. L.; Gaunt, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5332.
- [24] Alfaro, R.; Parra, A.; Aleman, J.; Ruano, J. L. G.; Tortosa, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15165.
- [25] Itami, K.; Kamei, T.; Yoshida, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14670.
- [26] Yoshida, H.; Kageyuki, I.; Takaki, K. *Org. Lett.* **2013**, 15, 952.
- [27] Reiser, O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 2838.
- [28] Iwasaki, M.; Topolovčan, N.; Hu, H.; Nishimura, Y.; Gagnot, G.; Na, N. R.; Nakajima, K.; Nishihara, Y. *Org. Lett.* **2016**, 18, 1642.
- [29] Itami, K.; Higashi, S.; Mineno, M.; Yoshida, J. *Org. Lett.* **2005**, 7, 1219.

- [30] Jiang, H.; Tang, X.; Xu, Z.; Wang, H.; Han, K.; Yang, X.; Zhou, Y.; Feng, Y.-L.; Yu, X.-Y.; Gui, Q. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 2715.
- [31] Bouchet, L. M.; Penenory, A. B.; Robert, M.; Arguello, J. E. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 11753.
- [32] Prasad, C. D.; Sattar, M.; Kumar, S. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 774.
- [33] Chen, J.; Chen, S.; Xu, X.; Tang, Z.; Au, C. T.; Qiu, R. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3246.
- [34] Cha, M.; Shoner, S. C.; Kovacs, J. A. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1860.
- [35] Tzeng, Y.-L.; Yang, P.-F.; Mei, N.-W.; Yuan, T.-M.; Yu, C.-C.; Luh, T.-Y. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5289.
- [36] Ni, Z.-J.; Mei, N.-W.; Shi, X.; Tzeng, Y.-L.; Wang, M. C.; Luh, T.-Y. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4035.
- [37] Ananikov, V. P.; Gayduk, K. A.; Orlov, N. V.; Beletskaya, I. P.; Khrustalev, V. N.; Mikhail Yu, A. *Chem-Eur. J.* **2010**, *16*, 2067.
- [38] Nambo, M.; Tahara, Y.; Yim, J. C.-H.; Crudden, C. M. *Chem-Eur. J.* **2019**, *25*, 1923.
- [39] Obora, Y.; Moriya, H.; Tokunaga, M.; Tsuji, Y. *Chem. Commun.* **2003**, *22*, 2820.
- [40] Leung, C. W. T.; Hong, Y.; Chen, S.; Zhao, E.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 62.

(Lu, Y.)