

叔丁基自由基引发的 1,2-炔基迁移反应研究

张萍^{a,c} 张天舒^a 蔡佩君^{*,a} 姜波^b 屠树江^{*,b}^(a) 中国矿业大学化工学院 江苏徐州 221116^(b) 江苏师范大学化学与材料科学学院 江苏徐州 221116^(c) 江苏省徐州医药高等职业学校 江苏徐州 221116

摘要 报道了一类由叔丁基自由基引发的 1,2-炔基迁移反应。该反应利用特戊醛在二叔丁基过氧化物(DTBP)介导下能产生叔丁基自由基的特性,将其与 1,4-烯炔底物发生自由基加成及炔基迁移过程,合成了一系列 α -炔基酮化合物,产率优良,实现了非活化烯炔的烷基炔基化。基于实验结果及文献报道,提出了可能的反应机理,涉及叔丁基自由基激发的自由基加成、反“鲍德温”规则的 3-*exo-dig* 环化及炔基迁移过程。该反应具有官能团兼容性高、无需金属催化剂及操作简便等优点,为非活化烯炔的双官能团化提供了一种有效的策略。

关键词 炔基迁移; 1,4-烯炔; 双官能团化; 反鲍德温规则

Study on *tert*-Butyl Radical-Initiated 1,2-Alkynyl MigrationZhang, Ping^a Zhang, Tianshu^a Cai, Peijun^{*,a} Jiang, Bo^b Tu, Shujiang^{*,b}^(a) School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116^(b) School of Chemistry and Materials Science, Jiangsu Normal University, Xuzhou, Jiangsu 221116^(c) Jiangsu Provincial Xuzhou Pharmaceutical Vocational College, Xuzhou, Jiangsu 221116

Abstract A new *tert*-butyl radical-induced 1,2-alkynyl migration reaction is reported. By using the characteristics of *in-situ*-generation of *tert*-butyl radical from pivalaldehyde mediated by di-*tert*-butyl peroxide (DTBP), *tert*-butyl radical-triggered addition and alkynyl migration of the preformed 1,4-enynes led to the synthesis of α -alkynyl ketones with good to excellent yields, thereby realizing alkylalkynylation of unactivated olefins. Based on the experimental results and literature reports, a possible reaction mechanism is proposed, which involves *tert*-butyl radical-triggered addition, 3-*exo-dig* cyclization of *anti*-“Baldwin” rule and alkynyl migration process. This reaction has the advantages of high functional group compatibility, metal-free conditions, and simple operation, which provides a feasible and effective synthetic strategy for the bifunctionalization of unactivated olefins.

Keywords alkynyl migration; 1,4-enynes; bifunctionalization; *anti*-baldwin rule

烯炔广泛地存在于天然产物和药物分子中,如甾体激素类药物、广谱抗菌药物及避孕类药物等。不仅如此,烯炔在有机合成中还是一类基础的化学原料,可转化为许多高附加值产品,如药物、化妆品、染料及聚合物材料等^[1]。在众多涉及烯炔的转化方法中,烯炔的直接自由基双官能化反应是一类非常强有力的合成工具,成为了合成化学研究领域的热点,引起越来越多的化学工作者的研究兴趣^[2],但目前烯炔的自由基双官能化反应多集中于活化烯炔,其原因在于活化烯炔的邻位连接芳基、羰基或杂原子等,在自由基反应过程中可通过 $p-\pi$

共轭效应^[3](Scheme 1, path i)稳定自由基的中间体,避免了由于自由基稳定性不够而影响反应产率和选择性。相较而言,关于非活化烯炔的自由基双官能化反应的报道相对较少,急需发展一些可靠有效的策略实现其转化。

自由基引发的官能团迁移策略为非活化烯炔的双官能化提供了一种行之有效的方法^[4-5],在有机合成中,已被广泛应用^[6]。近年来,通过自由基引发的官能团迁移,已实现了非活化烯炔的芳基化^[7]、杂芳基化^[8]、亚胺基化^[9]、三氟甲基化^[10]、甲酰基化^[11]、烯基化^[12]、氰基

* Corresponding authors. E-mail: pjcai@cumt.edu.cn; laotu@jsnu.edu.cn

Received January 26, 2021; revised February 12, 2021; published online February 26, 2021.

Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. JH180263).

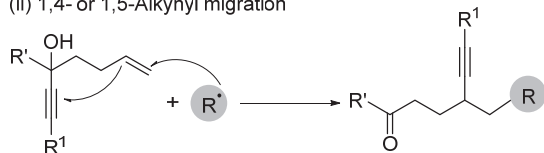
中央高校基本科研专项资金基金(No. JH180263)资助项目。

化^[13]以及炔基化^[14](Scheme 1, path ii)等. 最近, 利用对接-迁移策略这一新的官能团迁移模式^[15], 也取得了很大进展. 然而, 上述的报道大多局限于远端的 1,4-或 1,5-迁移, 而对于 1,2-炔基迁移的报道较少(Scheme 1, path iii). 为了实现 1,2-炔基迁移, 我们对 1,4-烯炔结构进行了适当修饰, 在烯炔的远端导入甲基, 目的是能形成稳定的三级自由基中间体, 便于下一步的自由基传递. 利用此底物, 我们以及其他研究小组已实现了环烷^[16a]、二氟烷基^[16b]、二芳基氧膦^[16c-16d]以及氢自由基^[16e]引发的 1,2-炔基迁移, 但目前的研究成果远不能满足当前有机合成与药物化学研究的需求. 考虑到 α -炔酮化合物在有机合成中的重要性, 本工作通过利用特戊醛在二叔丁基过氧化物(DTBP)介导下能产生叔丁基自由基的特性, 用自制的 1,4-烯炔底物对叔丁基自由基进行捕捉, 进而发生自由基加成及炔基迁移过程, 合成了一系列 α -炔酮化合物, 产率优良. 该反应在无需金属催化剂的催化下实现非活化烯炔的烷基炔基化反应, 增添了非活化烯炔的双官能化反应的类型, 丰富了 α -炔酮化合物的种类, 为此类骨架的构筑提供了一种直接有效的合成途径.

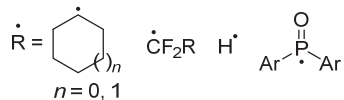
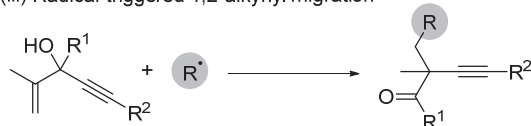
(i) Bifunctionalization of activated alkenes



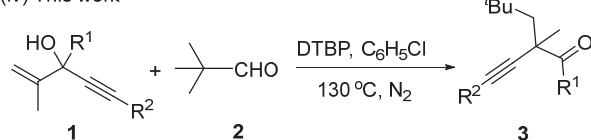
(ii) 1,4- or 1,5-Alkynyl migration



(iii) Radical-triggered 1,2-alkynyl migration



(iv) This work



图式 1 自由基引发的烯炔官能化反应概况

Scheme 1 Profiles of radical-mediated functionalization of alkenes

1 结果与讨论

起初, 反应以 1,4-烯炔(**1a**)和特戊醛(**2**)为模板底物

对其反应条件进行筛选. 具体条件优化如表 1 所示. 使用 DTBP 作为氧化剂以及苯(C_6H_6)为溶剂, 该反应在氮气保护下 100 °C 时可以进行, 但反应不完全, 有大量的原料剩余, 仅以 33% 的收率得到了炔基迁移产物 **3a** (Entry 1). 将 DTBP 替换为过氧化氢异丙苯(CHP)、叔丁基过氧化氢(TBHP)和过氧化苯甲酰(BPO)时, 目标产物的产率并没有得到提高(Entries 2~4). 随后, 以 DTBP 作为氧化剂, 考察了其它六种溶剂对反应效应影响, 如 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基亚砜(DMSO)、甲苯($C_6H_5CH_3$)、三氟甲苯(BTF)、溴苯(C_6H_5Br)以及氯苯(C_6H_5Cl) (Entries 5~10). 结果表明, *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)作为反应溶剂不利于反应的进行, 几乎观测不到目标产物, 而后五种均可促进反应进行, 其中氯苯作为溶剂效果最好, 目标产物的产率可达 75% (Entry 10). 由此可见, 反应溶剂对于该反应的产率影响非常显著. 接下来考察了氧化剂的用量和反应温度对该反应产率的影响. 增加氧化剂的用量有利于目标产物的形成, 如增加 DTBP 的用量到 3.0 equiv. 时, 产物 **3a** 的产率上升至 82% (Entry 11). 继续增加 DTBP 的用量到 4.0 equiv. 时, 产物 **3a** 的产率不升反降(Entry 12). 此外, 升温也有利于反应的转化. 当反应温度升高到 130 °C, 目标产物的产率上升至 88% (Entry 14). 然而, 反应温度继续升高时, 反应体系变得复杂, 目标产物的产率下降(Entry 15). 基于上述优化, 最终确定了氯苯为溶剂、3.0 equiv.

表 2 反应条件优化^a

Table 2 Optimization of reaction conditions

Entry	Oxidant (equiv.)	Solvent	<i>T</i> /°C	Yield ^b /%
1	DTBP (2.0)	C_6H_6	100	33
2	CHP (2.0)	C_6H_6	100	25
3	TBHP (2.0)	C_6H_6	100	28
4	BPO (2.0)	C_6H_6	100	20
5	DTBP (2.0)	NMP	100	Trace
6	DTBP (2.0)	DMSO	100	53
7	DTBP (2.0)	$C_6H_5CH_3$	100	51
8	DTBP (2.0)	BTF	100	70
9	DTBP (2.0)	C_6H_5Br	100	72
10	DTBP (2.0)	C_6H_5Cl	100	75
11	DTBP (3.0)	C_6H_5Cl	100	82
12	DTBP (4.0)	C_6H_5Cl	100	78
13	DTBP (3.0)	C_6H_5Cl	120	85
14	DTBP (3.0)	C_6H_5Cl	130	88
15	DTBP (3.0)	C_6H_5Cl	140	83

^a Reaction conditions: **1a** (0.2 mmol), **2a** (0.6 mmol), oxidant and solvent (3 mL) under N_2 conditions.

DTBP 为氧化剂、反应温度为 130 °C 作为最优化的反应条件。

在最优条件下,以特戊醛为叔丁基自由基供体,对 1,2-炔基迁移反应的普适性进行了研究(表 2)。首先对 1,4-烯炔中与季碳相连的芳基(R¹)的电子效应进行了考察。苯环上不同位置(对、间和邻)带有不同性质(供电子、中性以及吸电子基团)的取代基的底物都能很好地参与此反应,以 62%~90%的产率获得相应的产物 **3a**~**3n**。取代基如甲基(**1f**与**1g**)、乙基(**1h**)、叔丁基(**1i**)、甲氧基(**1b**与**1j**)、氟(**1c**)、氯(**1d**,**1k**与**1l**)、溴(**1m**)和三氟甲基(**1n**)都能兼容该反应体系,实现 1,4-烯炔的炔基迁移反应。其中,具有空间大位阻的 2-甲基(**1g**)、2-氯(**1l**)和 2-溴苯基(**1m**)取代的 1,4-烯炔化合物能展现出良好的反应活性,经过类似的炔基迁移历程转化为目标产物 **3g**, **3l**和**3m**,其收率分别为 83%, 74%和 77%。值得注意的是,将芳基(R¹)更换为直链烷烃如正己基(**1e**),该反应同样可以顺利进行,并以 62%的产率得到了目标产物 **3e**。接下来对 1,4-烯炔结构上的芳炔基团取代类型进行

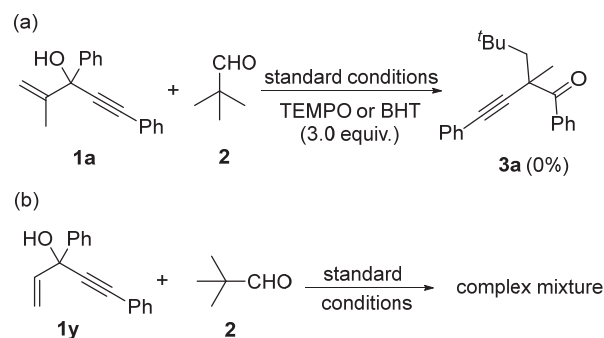
表 2 炔基 1,2-迁移的底物范围

Table 2 Substrate scope of 1,2-alkynyl migration

3a ~ 3e 3a, R¹ = C₆H₅ (88%) 3b, R¹ = 4-MeOC₆H₄ (86%) 3c, R¹ = 4-FC₆H₄ (89%) 3d, R¹ = 4-ClC₆H₄ (86%) 3e, R¹ = ⁿHex (62%)	3o ~ 3q 3o, R² = 4-MeC₆H₄ (88%) 3p, R² = 4-FC₆H₄ (87%) 3q, R² = ⁿBu (54%)
3f ~ 3n 3f, R¹ = 3-MeC₆H₄ (89%) 3g, R¹ = 2-MeC₆H₄ (83%) 3h, R¹ = 4-EtC₆H₄ (87%) 3i, R¹ = 4-^tBuC₆H₄ (82%) 3j, R¹ = 4-MeOC₆H₄ (84%) 3k, R¹ = 4-ClC₆H₄ (86%) 3l, R¹ = 2-ClC₆H₄ (74%) 3m, R¹ = 2-BrC₆H₄ (77%) 3n, R¹ = 4-CF₃C₆H₄ (90%)	3r ~ 3ac 3r, R = 4-MeC₆H₄ (85%) 3s, R = 3-MeC₆H₄ (86%) 3t, R = 2-MeC₆H₄ (80%) 3u, R = 4-EtC₆H₄ (86%) 3v, R = 4-^tBuC₆H₄ (87%) 3w, R = 4-MeOC₆H₄ (84%) 3x, R = 4-FC₆H₄ (89%) 3y, R = 4-ClC₆H₄ (88%) 3z, R = 3-ClC₆H₄ (85%) 3aa, R = 2-ClC₆H₄ (81%) 3ab, R = 4-BrC₆H₄ (85%) 3ac, R = cyclopropyl (46%)

了探索。与上述现象类似,苯环(R²)上不同位置(如对、间和邻)带有不同性质的取代基(如甲基、乙基、叔丁基、甲氧基、氟、氯、溴)的底物都可以在最优反应条件下顺利参与此叔丁基自由基引发的 1,2-炔基迁移反应,提供相应的 α -炔基酮类化合物 **3o**~**3ac**, 收率为 46%~89%。除此之外,当 1,4-烯炔的 R² 基团是正丁基(**1q**)和环丙基(**1ac**)时,该反应可以顺利进行,得到相应的目标产物 **3q** 和 **3ac**, 产率分别为 54%和 46%。

为了进一步探究该反应的机理,进行了若干控制反应。首先向反应体系中添加自由基捕获剂如 2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物(TEMPO)或自由基抑制剂如 2,6-二叔丁基对甲酚(BHT),没有观测到目标产物 **3a** 的生成,且反应原料几乎没有消耗,说明该反应过程可能涉及自由基历程(Scheme 3, a)。当 1,4-烯炔中异丙烯基单元上的甲基替换为氢后,1,4-烯炔 **1a** 的反应体系相当复杂(Scheme 3, b),这说明异丙烯基上的甲基在这个反应中起到了关键性作用。



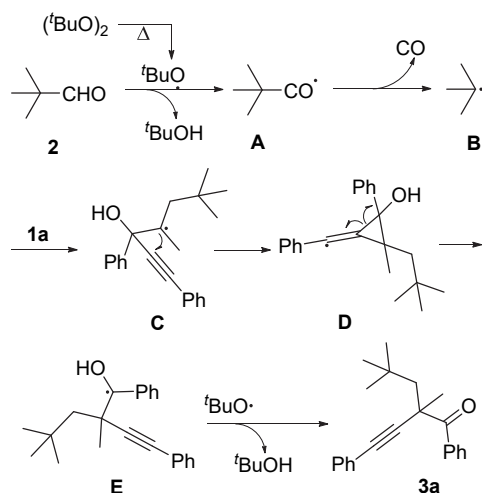
图式 3 控制实验

Scheme 3 Control experiments

基于上述的实验结果和先前的文献报道^[16],提出了一个可能的反应机理(Scheme 4)。首先,特戊醛在 DTBP 氧化下经去羰基化过程产生叔丁基自由基 **B**,其与 1,4-烯炔 **1a** 的末端烯烃加成,生成自由基中间体 **C**,随后 **C** 经反“鲍德温”规则的 3-*exo-dig* 环化和 1,2-炔基迁移(C—C 键均裂)得到羟烷基自由基中间体 **E**。**E** 随后在叔丁氧自由基介导下失去一个氢原子得到最终的目标产物 **3a**。

2 结论

在 DTBP 介导下,1,4-烯炔和特戊醛发生去羰基化的自由基加成和 1,2-炔基迁移过程,合成了 29 例 α -炔基酮类化合物,产率为 46%~90%,首次实现了叔丁基自由基引发了非活化烯烃的烷基炔基化反应,一步构建了新的 C(sp³)—C(sp³)和 C(sp)—C(sp³)键,丰富了 α -炔基酮类



图式 4 可能的反应机理

Scheme 4 Plausible reaction pathway

化合物库的同时也有力补充了自由基引发的非活化烯烃的双官能团化反应类型。该反应条过程无需金属催化剂, 且具有官能团兼容性高、底物适用范围广、区域选择性高及操作简单等优点, 为非活化烯烃的双官能团化研究提供了一种行之有效的合成策略。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

^1H NMR 及 ^{13}C NMR 在 Bruker AM (400 MHz) 测得, 样品溶于氘代氯仿, TMS 为内标, 于常温下测试。HRMS (ESI) 使用德国布鲁克公司的 MicroTOF-Q II 型电喷雾飞行时间质谱仪测得; 红外光谱测试使用美国热电公司的 Nicolet is10 型傅里叶红外光谱仪; 熔点测定使用 XT-5B 型熔点测定仪。

实验过程中所使用 1,4-烯炔类化合物根据文献 [16a] 合成, 其余试剂均从商业渠道上购买(上海凌峰化学试剂有限公司、安耐吉化学、伊诺凯和百灵威)。

3.2 实验方法

3.2.1 α -炔基酮的合成方法

以 **3a** 化合物的合成为例。在氮气条件下, 用 3 mL 氯苯将 1,4-烯炔(**1a**, 0.2 mmol, 1.0 equiv., 49.6 mg)、DTBP (0.6 mmol, 3.0 equiv., 87.7 mg) 和特戊醛 (0.6 mmol, 3.0 equiv., 51.7 mg) 溶解, 将反应液加入耐压管中, 反应体系在 130 $^{\circ}\text{C}$ 拌 4 h, 直至通过薄层色谱法 (TLC) 监测 **1a** 反应完全。之后浓缩, 用硅胶层析柱将粗产物分离(乙酸乙酯/石油醚, $V:V=1:100$), 得到淡黄色油状目标产物 **3a**。

2,4,4-三甲基-1-苯基-2-苯炔基-1-戊酮(**3a**): 淡黄色油状物, 产率 88%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.22~

8.20 (m, 2H), 7.52~7.50 (m, 1H), 7.46~7.42 (m, 2H), 7.31~7.30 (m, 5H), 2.51 (d, $J=14.0$ Hz, 1H), 1.72 (s, 3H), 1.68 (s, 1H), 1.63 (s, 1H), 1.09 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 201.7, 136.7, 132.0, 131.0, 129.6, 129.6, 128.3, 128.0, 127.7, 93.7, 87.2, 51.8, 45.9, 32.0, 31.3, 30.2; IR (KBr) ν : 3056, 2953, 2360, 1686, 1592, 1383, 1233, 1156, 755, 690 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{NaO}$ 327.1725, found 327.1717

1-(4-甲氧基苯基)-2,4,4-三甲基-2-苯炔基-1-戊酮(**3b**): 淡黄色油状物, 产率 86%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.32~8.30 (m, 2H), 7.34~7.36 (m, 2H), 7.30~7.28 (m, 3H), 6.93~6.91 (m, 2H), 3.87 (s, 3H), 2.46 (d, $J=14.0$ Hz, 1H), 1.70 (s, 3H), 1.66 (s, 1H), 1.61 (s, 1H), 1.09 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 199.3, 162.7, 132.2, 131.1, 129.0, 128.3, 128.0, 123.6, 113.0, 94.2, 86.9, 55.4, 51.8, 45.6, 32.1, 31.3, 29.8; IR (KBr) ν : 3056, 2952, 2359, 1675, 1600, 1508, 1244, 1172, 756, 690 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{NaO}_2$ 357.1830, found 357.1841.

1-(4-氟苯基)-2,4,4-三甲基-2-苯炔基-1-戊酮(**3c**): 淡黄色油状物, 产率 89%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.30~8.27 (m, 2H), 7.38~7.36 (m, 1H), 7.32~7.30 (m, 5H), 7.14~7.09 (m, 3H), 2.47 (d, $J=14.0$ Hz, 1H), 1.71 (s, 3H), 1.67 (s, 1H), 1.62 (s, 1H), 1.09 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 199.9, 166.3 (d, $^1J_{\text{C-F}}=252.5$ Hz), 132.8 (d, $^4J_{\text{C-F}}=3.3$ Hz), 132.5 (d, $^3J_{\text{C-F}}=8.9$ Hz), 131.4, 131.1, 128.5, 128.2, 123.4, 115.0 (d, $^2J_{\text{C-F}}=21.6$ Hz), 93.6, 87.5, 51.8, 45.9, 32.1, 31.3, 30.0, 25.3; IR (KBr) ν : 3059, 2952, 2387, 1684, 1599, 1505, 1234, 1158, 755, 690 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{FNaO}$ 345.1631, found 345.1645.

1-(4-氯苯基)-2,4,4-三甲基-2-苯炔基-1-戊酮(**3d**): 淡黄色油状物, 产率 86%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.20~8.19 (m, 2H), 7.42~7.40 (m, 2H), 7.31 (s, 5H), 2.46 (d, $J=14.4$ Hz, 1H), 1.71 (s, 3H), 1.67 (s, 1H), 1.61 (s, 1H), 1.08 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 200.3, 138.5, 134.9, 131.2, 131.1, 128.5, 128.3, 128.1, 123.3, 93.4, 87.5, 51.8, 46.0, 32.1, 31.3, 30.0; IR (KBr) ν : 3056, 2952, 2359, 1683, 1587, 1488, 1238, 1092, 755, 690 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{ClNaO}$ 361.1335, found 361.1347.

2,4,4-三甲基-4-苯炔基-5-酮(**3e**): 淡黄色油状, 产率 62%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.43~7.42 (m, 2H), 7.34~7.32 (m, 3H), 2.97~2.93 (m, 2H), 2.24 (d, $J=14.0$ Hz, 1H), 1.62~1.60 (m, 2H), 1.51 (d, $J=14.4$ Hz, 1H),

1.40 (s, 3H), 1.31~1.30 (m, 6H), 1.02 (s, 9H), 0.90~0.87 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 211.4, 131.2, 128.4, 128.0, 123.6, 92.9, 86.1, 50.9, 47.1, 39.9, 31.8, 31.6, 31.0, 29.8, 28.9, 24.0, 22.6, 14.1; IR (KBr) ν : 3056, 2953, 2359, 1717, 1498, 1364, 1234, 1156, 755, 690 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{NaO}$ 335.2351, found 335.2340.

2-(4-氯苯炔基)-2,4,4-三甲基-1-(3-甲基苯基)-1-戊酮(**3f**): 淡黄色油状物, 产率 89%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.14~8.12 (m, 2H), 7.29~7.26 (m, 1H), 7.24~7.22 (m, 5H), 2.48 (d, $J=14.4$ Hz, 1H), 2.41 (s, 3H), 1.70 (s, 3H), 1.66 (s, 1H), 1.61 (s, 1H), 1.07 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 200.6, 142.1, 134.1, 133.8, 132.7, 132.3, 129.9, 128.7, 128.7, 128.6, 122.1, 95.1, 86.0, 51.8, 45.9, 32.1; IR (KBr) ν : 3056, 2952, 2359, 1681, 1607, 1489, 1235, 1182, 826, 750 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClNaO}$ 375.1492, found 375.1501.

2-(4-氯苯炔基)-2,4,4-三甲基-1-(2-甲基苯基)-1-戊酮(**3g**): 淡黄色油状物, 产率 83%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.90~7.88 (m, 1H), 7.35~7.31 (m, 1H), 7.25~7.13 (m, 6H), 2.44 (d, $J=14.4$ Hz, 1H), 2.38 (s, 3H), 1.70 (s, 1H), 1.66 (s, 1H), 1.64 (s, 3H), 1.12 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 205.3, 138.1, 136.7, 134.0, 132.2, 131.3, 130.1, 128.7, 127.9, 124.2, 122.0, 94.3, 86.3, 50.8, 47.6, 32.0, 31.3, 29.9, 20.5; IR (KBr) ν : 3056, 2953, 2359, 1689, 1600, 1489, 1231, 1089, 821, 738 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClNaO}$ 375.1492, found 375.1503.

2-(4-氯苯炔基)-1-(4-乙基苯基)-2,4,4-三甲基-1-戊酮(**3h**): 淡黄色油状物, 产率 87%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.15~8.13 (m, 2H), 7.27 (s, 1H), 7.25~7.24 (m, 6H), 2.74~2.68 (m, 2H), 2.48 (d, $J=14.0$ Hz, 1H), 1.70 (s, 3H), 1.65 (s, 1H), 1.60 (s, 1H), 1.27 (s, 3H), 1.07 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 200.6, 149.0, 134.0, 132.3, 129.9, 128.6, 127.3, 122.1, 95.1, 86.0, 51.7, 45.9, 32.1, 31.3, 29.9, 28.9, 15.2; IR (KBr) ν : 3056, 2952, 2359, 1689, 1605, 1489, 1234, 1182, 827, 668 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{ClNaO}$ 389.1648, found 389.1657.

1-(4-叔丁基苯基)-2-(4-氯苯炔基)-2,4,4-三甲基-1-戊酮(**3i**): 淡黄色油状物, 产率 82%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.16~8.14 (m, 2H), 7.45~7.43 (m, 2H), 7.29~7.28 (m, 2H), 7.25~7.24 (m, 3H), 2.49 (d, $J=14.4$ Hz, 1H), 1.70 (s, 3H), 1.64 (s, 1H), 1.61 (s, 1H), 1.35 (s, 9H), 1.08 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 200.6,

155.8, 132.3, 129.6, 128.6, 128.6, 124.8, 95.1, 86.0, 51.6, 45.9, 35.1, 32.1, 31.3, 31.1, 31.1, 29.9, 25.2; IR (KBr) ν : 3056, 2956, 2359, 1681, 1603, 1489, 1246, 1192, 827, 609 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{ClNaO}$ 417.1961, found 417.1950.

2-(4-氯苯炔基)-1-(4-甲氧基苯基)-2,4,4-三甲基-1-戊酮(**3j**): 淡黄色油状物, 产率 84%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.27~8.25 (m, 2H), 7.26 (s, 4H), 6.93~6.90 (m, 3H), 3.87 (s, 3H), 2.45 (d, $J=14.4$ Hz, 1H), 1.69 (s, 3H), 1.65 (s, 1H), 1.60~1.58 (m, 3H), 1.07 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 199.0, 162.8, 134.0, 132.6, 132.3, 132.1, 128.9, 128.7, 122.0, 113.2, 113.0, 95.2, 85.9, 55.5, 51.8, 45.7, 32.1, 31.3, 29.7; IR (KBr) ν : 3056, 2951, 2359, 1684, 1598, 1506, 1234, 1158, 815, 604 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClNaO}_2$ 391.1441, found 391.1447.

1-(4-氯苯炔基)-2-(4-氯苯基)-2,4,4-三甲基-1-戊酮(**3k**): 淡黄色油状物, 产率 86%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.16~8.13 (m, 2H), 7.42~7.39 (m, 2H), 7.29~7.28 (m, 2H), 7.24~7.22 (m, 2H), 2.45 (d, $J=14.0$ Hz, 1H), 1.69 (s, 3H), 1.66 (s, 1H), 1.60 (s, 1H), 1.06 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 200.0, 138.6, 134.8, 134.3, 132.7, 132.3, 131.1, 128.8, 128.2, 94.5, 86.5, 51.8, 46.0, 32.1, 31.3, 30.0, 25.2; IR (KBr) ν : 3056, 2952, 2360, 1684, 1589, 1509, 1234, 1091, 828, 606 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{NaO}$ 395.0945, found 395.0938.

1-(2-氯苯基)-2-(4-氯苯炔基)-2,4,4-三甲基-1-戊酮(**3l**): 淡黄色油状物, 产率 74%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.65~7.62 (m, 1H), 7.44~7.42 (m, 1H), 7.37~7.33 (m, 1H), 7.29~7.27 (m, 1H), 7.24~7.22 (m, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.13~7.11 (m, 2H), 2.36 (d, $J=14.4$ Hz, 1H), 1.67 (s, 3H), 1.59 (d, $J=11.2$ Hz, 1H), 1.13 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 203.4, 134.1, 132.2, 130.8, 130.6, 130.1, 128.6, 128.6, 128.4, 125.5, 121.7, 93.3, 86.1, 50.1, 48.1, 32.0, 31.3, 28.9; IR (KBr) ν : 3056, 2951, 2362, 1684, 1598, 1508, 1232, 1158, 715, 604 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{NaO}$ 395.0945, found 395.0936.

1-(2-溴苯基)-2-(4-氯苯炔基)-2,4,4-三甲基-1-戊酮(**3m**): 淡黄色油状物, 产率 77%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.65~7.61 (m, 2H), 7.33~7.28 (m, 1H), 7.25~7.22 (m, 2H), 7.16~7.12 (m, 2H), 2.35 (d, $J=14.4$ Hz, 1H), 1.69 (s, 3H), 1.62 (s, 1H), 1.14 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 203.8, 140.8, 134.1, 133.3, 132.6, 132.2, 130.7, 128.6, 128.3, 126.1, 121.7, 119.4, 93.3, 86.2, 50.0, 48.0, 32.1, 31.3, 28.7; IR (KBr) ν : 3056, 2953, 2359,

1707, 1601, 1489, 1226, 1090, 827, 634 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{BrClNaO}$ 439.0440, found 439.0433.

2-(4-氯苯炔基)-2,4,4-三甲基-1-(4-三氟甲基苯基)-1-戊酮(**3n**): 淡黄色油状物, 产率 90%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.65~7.61 (m, 2H), 7.33~7.28 (m, 1H), 7.25~7.22 (m, 2H), 7.16~7.12 (m, 2H), 2.35 (d, $J=14.4$ Hz, 1H), 1.69 (s, 3H), 1.62 (s, 1H), 1.14 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 200.7, 139.7 ($^4J_{\text{CF}}=1.0$ Hz), 134.4, 133.4 ($^1J_{\text{CF}}=325.0$ Hz), 132.6 ($^3J_{\text{CF}}=1.8$ Hz), 132.2, 129.7, 128.8, 124.8 ($^3J_{\text{CF}}=3.7$ Hz), 121.5, 94.0, 86.8, 51.6, 46.2, 32.0, 31.2, 30.0; IR (KBr) ν : 3056, 2953, 2359, 1690, 1507, 1325, 1233, 1132, 827, 634 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{ClF}_3\text{NaO}$ 429.1209, found 429.1217.

2,4,4-三甲基-1-苯基-2-(4-甲基苯炔基)-1-戊酮(**3o**): 淡黄色油状物, 产率 88%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.21~8.19 (m, 2H), 7.51~7.49 (m, 1H), 7.44~7.40 (m, 2H), 7.22~7.20 (m, 2H), 7.10~7.08 (m, 2H), 2.48 (d, $J=14.0$ Hz, 1H), 2.33 (s, 3H), 1.70 (s, 3H), 1.66 (s, 1H), 1.61 (s, 1H), 1.08 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 201.8, 138.1, 132.0, 130.9, 129.1, 127.7, 120.5, 93.0, 87.28, 51.7, 45.9, 32.0, 31.3, 30.2, 21.5; IR (KBr) ν : 3056, 2951, 2360, 1683, 1596, 1509, 1234, 1181, 815, 691 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{NaO}$ 341.1881, found 341.1867.

2-(4-氟苯炔基)-2,4,4-三甲基-1-苯基-1-戊酮(**3p**): 淡黄色油状物, 产率 87%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.35~8.32 (m, 2H), 7.39~7.33 (m, 2H), 7.23~7.18 (m, 2H), 7.12~7.07 (m, 2H), 2.48 (d, $J=14.4$ Hz, 1H), 1.75 (s, 3H), 1.70 (s, 1H), 1.59 (s, 1H), 1.09 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 199.2, 166.4 (d, $^1J_{\text{C-F}}=252.4$ Hz), 163.8, 135.8, 133.0, 132.6 (d, $^3J_{\text{C-F}}=8.9$ Hz), 132.4 (d, $^4J_{\text{C-F}}=3.2$ Hz), 129.3, 129.1, 126.5, 123.1, 114.9 (d, $^2J_{\text{C-F}}=21.5$ Hz), 98.5, 84.5, 51.8, 46.1, 32.1, 31.4, 29.9; IR (KBr) ν : 3056, 2953, 2359, 1683, 1599, 1505, 1234, 1158, 753, 608 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{FNaO}$ 345.1631, found 345.1642.

2-甲基-2-新戊基-1-苯基-3-炔-1-壬酮(**3q**): 淡黄色油状物, 产率 54%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.44~7.42 (m, 2H), 7.34~7.32 (m, 3H), 2.96~2.92 (m, 2H), 2.23 (d, $J=14.4$ Hz, 1H), 1.66~1.57 (m, 3H), 1.51 (d, $J=14.0$ Hz, 1H), 1.40 (s, 3H), 1.32~1.26 (m, 6H), 1.02 (s, 9H), 0.91~0.88 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 211.4, 131.2, 128.4, 128.0, 123.6, 92.9, 86.1, 50.9, 47.1, 39.8, 31.6, 31.4, 31.0, 29.8, 23.7, 22.6, 14.0; IR (KBr) ν :

3056, 2953, 2359, 1717, 1598, 1507, 1235, 1158, 755, 690 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{NaO}$ 321.2194, found 321.2182.

1-(4-氟苯基)-2,4,4-三甲基-2-(4-甲基苯炔基)-1-戊酮(**3r**): 淡黄色油状物, 产率 85%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.26~8.23 (m, 2H), 7.27~7.29 (m, 1H), 7.26~7.22 (m, 3H), 7.12~7.08 (m, 2H), 2.46 (d, $J=14.0$ Hz, 1H), 1.70 (s, 3H), 1.67 (s, 1H), 1.61 (s, 1H), 1.07 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 199.6, 166.3 (d, $^1J_{\text{C-F}}=252.8$ Hz), 134.3, 132.7 (d, $^4J_{\text{C-F}}=3.2$ Hz), 132.3 (d, $^3J_{\text{C-F}}=9.2$ Hz, 1H), 128.8, 121.8, 115.1 (d, $^2J_{\text{C-F}}=21.6$ Hz, 1H), 94.6, 86.4, 51.8, 45.9, 32.1, 31.3, 29.9; IR (KBr) ν : 3058, 2953, 2359, 1684, 1598, 1505, 1233, 1158, 821, 764 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{FNaO}$ 359.1787, found 359.1801.

1-(4-氟苯基)-2,4,4-三甲基-2-(3-甲基苯炔基)-1-戊酮(**3s**): 淡黄色油状物, 产率 86%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.31~8.27 (m, 2H), 7.19~7.18 (m, 1H), 7.14~7.09 (m, 5H), 2.46 (d, $J=14.0$ Hz, 1H), 2.32 (s, 3H), 1.70 (s, 3H), 1.67 (s, 1H), 1.61 (s, 1H), 1.08 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 199.4, 166.4 (d, $^1J_{\text{C-F}}=252.9$ Hz), 134.3, 132.7 (d, $^4J_{\text{C-F}}=3.3$ Hz), 132.4 (d, $^3J_{\text{C-F}}=9.0$ Hz), 130.9, 129.7, 129.2, 128.5, 125.0, 115.1 (d, $^2J_{\text{C-F}}=21.6$ Hz), 94.9, 86.2, 51.8, 45.9, 32.1, 31.3, 29.9; IR (KBr) ν : 3056, 2953, 2359, 1685, 1598, 1505, 1233, 1158, 783, 681 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{FNaO}$ 359.1787, found 359.1774.

1-(4-氟苯基)-2,4,4-三甲基-2-(2-甲基苯炔基)-1-戊酮(**3t**): 淡黄色油状物, 产率 80%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.31~8.27 (m, 2H), 7.30~7.28 (m, 1H), 7.20~7.17 (m, 2H), 7.11~7.01 (m, 3H), 2.46 (d, $J=14.4$ Hz, 1H), 2.30 (s, 3H), 1.74 (s, 3H), 1.70 (s, 1H), 1.64 (s, 1H), 1.09 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 199.7, 166.3 (d, $^1J_{\text{C-F}}=252.9$ Hz), 163.7, 139.9, 132.7 (d, $^4J_{\text{C-F}}=3.2$ Hz), 132.5 (d, $^3J_{\text{C-F}}=8.9$ Hz), 131.6, 129.5, 128.1, 125.6, 115.0 (d, $^2J_{\text{C-F}}=21.5$ Hz), 97.2, 86.7, 51.9, 46.1, 33.4, 32.2, 31.3, 30.0, 25.5, 20.6; IR (KBr) ν : 3056, 2953, 2359, 1683, 1599, 1507, 1234, 1158, 839, 689 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{FNaO}$ 359.1787 found 359.1799.

2-(4-乙基苯炔基)-1-(4-氟苯基)-2,4,4-三甲基-1-戊酮(**3u**): 淡黄色油状物, 产率 86%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.31~8.27 (m, 2H), 7.24 (s, 1H), 7.15~7.08 (m, 5H), 2.67~2.61 (m, 2H), 2.46 (d, $J=14.0$ Hz, 1H), 1.70 (s, 3H), 1.66 (s, 1H), 1.61 (s, 1H), 1.25~1.21 (m,

3H), 1.08 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 200.0, 166.3 (d, $^1J_{\text{C-F}}=253.0$ Hz), 144.7, 132.8 (d, $^4J_{\text{C-F}}=3.0$ Hz), 132.5 (d, $^3J_{\text{C-F}}=9.0$ Hz), 132.4, 131.0, 128.0, 120.6, 115.0 (d, $^2J_{\text{C-F}}=22.0$ Hz), 114.8, 92.8, 87.6, 51.8, 45.9, 32.1, 31.3, 30.1, 28.9, 15.5; IR (KBr) ν : 3056, 2961, 2357, 1684, 1598, 1505, 1234, 1158, 833, 605 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{FNaO}$ 373.1944, found 373.1956.

2-(4-叔丁基苯炔基)-1-(4-氟苯基)-2,4,4-三甲基-1-戊酮 (**3v**): 淡黄色油状物, 产率 87%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.31~8.27 (m, 2H), 7.34~7.32 (m, 2H), 7.28~7.26 (s, 1H), 7.13~7.08 (m, 2H), 2.46 (d, $J=14.0$ Hz, 1H), 1.70 (s, 3H), 1.66 (s, 1H), 1.61 (s, 1H), 1.31 (s, 9H), 1.08 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 200.0, 166.3 (d, $^1J=252.5$ Hz), 151.5, 132.8 (d, $^4J=3.3$ Hz), 132.5 (d, $^3J=8.9$ Hz), 130.8, 125.4, 120.4, 115.0 (d, $^2J=21.5$ Hz), 92.9, 87.5, 51.8, 45.9, 34.8, 32.1, 31.3, 31.2, 30.1; IR (KBr) ν : 3056, 2957, 2357, 1683, 1598, 1505, 1234, 1158, 834, 601 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{FNaO}$ 401.2257, found 401.2271.

1-(4-氟苯基)-2-(4-甲氧基苯炔基)-2,4,4-三甲基-1-戊酮 (**3w**): 淡黄色油状物, 产率 84%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.31~8.27 (m, 2H), 7.28~7.25 (m, 1H), 7.12~7.08 (m, 2H), 6.84~6.82 (m, 2H), 3.80 (s, 3H), 2.48 (d, $J=14.0$ Hz, 1H), 1.70 (s, 3H), 1.66 (s, 1H), 1.60 (s, 1H), 1.08 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 200.0, 166.2 (d, $^1J_{\text{C-F}}=252.1$ Hz), 159.5, 132.8 (d, $^4J_{\text{C-F}}=3.2$ Hz), 132.4 (d, $^3J_{\text{C-F}}=8.9$ Hz), 132.3, 115.5, 114.9 (d, $^2J_{\text{C-F}}=21.5$ Hz), 114.0, 92.0, 87.2, 55.3, 51.8, 45.8, 32.1, 31.3, 30.0; IR (KBr) ν : 3056, 2952, 2357, 1683, 1598, 1509, 1247, 1158, 831, 605 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{FNaO}_2$ for 375.1736, found 375.1721.

1-(4-氟苯基)-2-(4-氟苯炔基)-2,4,4-三甲基-1-戊酮 (**3x**): 淡黄色油状物, 产率 89%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.28~8.24 (m, 2H), 7.31~7.27 (m, 2H), 7.13~7.08 (m, 2H), 7.01~6.97 (m, 2H), 2.46 (d, $J=14.4$ Hz, 1H), 1.70 (s, 3H), 1.66 (s, 1H), 1.61 (s, 1H), 1.07 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 199.7, 166.3 (d, $^1J_{\text{C-F}}=252.0$ Hz), 163.7 (d, $^1J_{\text{C-F}}=248.0$ Hz), 133.2 (d, $^1J_{\text{C-F}}=9.0$ Hz), 132.9 (d, $^1J_{\text{C-F}}=8.0$ Hz), 132.7 (d, $^1J_{\text{C-F}}=3.0$ Hz), 132.3 (d, $^1J_{\text{C-F}}=9.0$ Hz), 119.4 (d, $^1J_{\text{C-F}}=4.0$ Hz), 115.8 (d, $^1J_{\text{C-F}}=22.0$ Hz), 115.0 (d, $^1J_{\text{C-F}}=22.0$ Hz), 93.3, 86.4, 51.8, 45.9, 32.1, 31.3, 30.0; IR (KBr) ν : 3056, 2953, 2357, 1685, 1599, 1507, 1234, 1157, 835, 605 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{NaO}$ 363.1536, found 363.1547.

2-(4-氯苯炔基)-1-(4-氟苯基)-2,4,4-三甲基-1-戊酮 (**3y**): 淡黄色油状物, 产率 88%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.25~8.23 (m, 2H), 7.30~7.27 (m, 2H), 7.23 (s, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.14~7.09 (m, 2H), 2.47 (d, $J=14.4$ Hz, 1H), 1.70 (s, 3H), 1.67 (s, 1H), 1.61 (s, 1H), 1.07 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 199.9, 166.2 (d, $^1J_{\text{C-F}}=252.2$ Hz), 163.7, 138.3, 132.7 (d, $^4J_{\text{C-F}}=3.2$ Hz), 132.4 (d, $^3J_{\text{C-F}}=8.9$ Hz), 132.3, 130.9, 129.1, 120.3, 114.8 (d, $^2J_{\text{C-F}}=21.5$ Hz), 92.8, 87.5, 51.7, 45.8, 32.1, 31.3, 30.0, 21.5; IR (KBr) ν : 3057, 2952, 2359, 1675, 1600, 1507, 1260, 1172, 828, 602 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{ClFNaO}$ 379.1241, found 379.1249.

2-(3-氯苯炔基)-1-(4-氟苯基)-2,4,4-三甲基-1-戊酮 (**3z**): 淡黄色油状物, 产率 85%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.25~8.23 (m, 2H), 7.30~7.27 (m, 2H), 7.23 (s, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.14~7.09 (m, 2H), 2.47 (d, $J=14.4$ Hz, 1H), 1.70 (s, 3H), 1.67 (s, 1H), 1.61 (s, 1H), 1.07 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 199.9, 166.3 (d, $^1J_{\text{C-F}}=252.5$ Hz), 138.2, 132.8 (d, $^4J_{\text{C-F}}=3.3$ Hz), 132.5 (d, $^3J_{\text{C-F}}=8.9$ Hz), 131.6, 129.1, 128.3, 128.2, 123.2, 115.0 (d, $^2J_{\text{C-F}}=21.6$ Hz), 93.2, 87.6, 51.8, 45.9, 32.1, 31.3, 30.0, 21.3; IR (KBr) ν : 3057, 2952, 2359, 1685, 1599, 1505, 1234, 1158, 843, 690 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{-ClFNaO}$ 379.1241, found 379.1254.

2-(2-氯苯炔基)-1-(4-氟苯基)-2,4,4-三甲基-1-戊酮 (**3aa**): 淡黄色油状物, 产率 81%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.28~8.25 (m, 2H), 7.29~7.27 (m, 1H), 7.26 (s, 3H), 6.92~6.90 (m, 2H), 3.87 (s, 3H), 2.45 (d, $J=14.4$ Hz, 1H), 1.69 (s, 3H), 1.65 (s, 1H), 1.60 (s, 1H), 1.07 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 199.2, 166.3.1, 166.8, 135.8, 133.2, 133.0, 132.7, 129.3, 126.4, 115.0, 114.8, 98.5, 84.5, 51.8, 46.1, 33.3, 32.1, 31.3, 29.9; IR (KBr) ν : 3056, 2953, 2359, 1683, 1599, 1505, 1234, 1158, 843, 753 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{ClFNaO}$ 379.1241, found 379.1257.

2-(4-溴苯炔基)-1-(4-氟苯基)-2,4,4-三甲基-1-戊酮 (**3ab**): 淡黄色油状物, 产率 85%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.26~8.22 (m, 2H), 7.44~7.42 (m, 2H), 7.23~7.16 (m, 2H), 7.12~7.08 (m, 2H), 2.46 (d, $J=14.4$ Hz, 1H), 1.70 (s, 3H), 1.66 (s, 1H), 1.60 (s, 1H), 1.06 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 199.5, 166.3 (d, $^1J_{\text{C-F}}=252.7$ Hz), 132.9, 132.7 (d, $^5J_{\text{C-F}}=3.1$ Hz), 132.5 (d, $^4J_{\text{C-F}}=9.0$ Hz), 132.4, 131.7, 122.5 (d, $^3J_{\text{C-F}}=21.2$ Hz), 122.2, 115.1 (d, $^2J_{\text{C-F}}=21.5$ Hz), 114.8, 94.9, 86.5, 51.8, 45.9, 32.1, 31.3, 29.9; IR (KBr) ν : 3056, 2952, 2359, 1683,

1598, 1505, 1235, 1158, 823, 607 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{BrFNaO}$ 423.0736, found 423.0751.

2-环丙基炔基-1-(4-氟苯基)-2,4,4-三甲基-1-戊酮 (**3ac**): 淡黄色油状物, 产率 46%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.22~8.18 (m, 2H), 7.10~7.06 (m, 2H), 2.30 (d, $J=14.4$ Hz, 1H), 1.55 (s, 3H), 1.53 (s, 1H), 1.45 (s, 1H), 1.22 (s, 1H), 1.00 (s, 9H), 0.71~0.69 (m, 2H), 0.58~0.56 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 200.5, 164.9 (d, $^1J_{\text{C-F}}=252.2$ Hz), 132.9 (d, $^4J_{\text{C-F}}=3.3$ Hz), 132.5 (d, $^3J_{\text{C-F}}=9.0$ Hz), 132.4, 114.8 (d, $^2J_{\text{C-F}}=21.6$ Hz), 114.6, 90.3, 51.8, 45.4, 32.0, 31.3, 30.2, 7.4, 0.1; IR (KBr) ν : 3056, 2953, 2359, 1683, 1598, 1506, 1234, 1158, 844, 605 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{FNaO}$ 309.1631, found 309.1644.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **3a**~**3ac** 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 图谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- (a) Sharpless, K. B.; Finn, M. G. In *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5, Ed.: Morrison, J. D. Academic Press, Orlando, FL, **1985**, p. 247.
(b) Wei, W.; Cui, H.; Yue, H.; Yang, D. *Green Chem.* **2018**, *20*, 3197.
(c) Zhang, T.-S.; Xiong, Y.-J.; Hao, W.-J.; Zhu, X.-T.; Wang, S. L.; Li, G.; Tu, S.-J.; Jiang, B. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 9350.
(d) Zhang, Y.; Sigman, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3076.
(e) Martínez, C.; Muñoz, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 703.
(f) Guan, Z.; Wang, H.; Huang, Y.; Wang, Y.; Wang, S.; Lei, A. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 4619.
(g) Wang, Z.; Yang, L.; Liu, H.-L.; Tan, Y.-Z.; Bao, W.-H.; Wang, M.; Tang, Z.-L.; He, W.-M. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 2639 (in Chinese).
(王峥, 杨柳, 刘惠兰, 谭英芝, 包文虎, 汪明, 唐子龙, 何卫民, 有机化学, **2018**, *38*, 2639.)
(h) Liu, Y. J.; Lin, L. Q.; Han, Y. H.; Zhang, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 2705 (in Chinese).
(刘颖杰, 林立青, 韩莹徽, 张鑫, 有机化学, **2019**, *39*, 2705.)
- (a) Merino, E.; Nevado, C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6598.
(b) Koike, T.; Akita, M. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1937.
(c) Wu, K.; Liang, Y.; Jiao, N. *Molecules* **2016**, *21*, 352.
(d) Lan, X. W.; Wang, N. X.; Xing, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *39*, 5821.
(e) Zhang, J. S.; Liu, L.; Chen, T.; Han, L. B. *Chem.-Asian J.* **2018**, *13*, 2277.
(f) Studer, A.; Curran, D. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 58-102.
(g) Tang, S.; Liu, K.; Liu, C.; Lei, A. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1070.
(h) Wang, F.; Wang, D.; Wan, X.; Wu, L.; Chen, P.; Liu, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15547.
(i) Zhang, W.; Wang, F.; McCann, S. D.; Wang, D.; Chen, P.; Stahl, S. S.; Liu, G. *Science* **2016**, *353*, 1014.
(j) Wang, D.; Wu, L.; Wang, F.; Wan, X.; Chen, P.; Lin, Z.; Liu, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6811.
(k) Wu, L.; Wang, F.; Chen, P.; Liu, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1887.
- (a) Yin, G.; Mu, X.; Liu, G. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2413.
(b) Dhungana, R. K.; Kc, S.; Basnet, P.; Giri, R. *Chem. Rec.* **2018**, *18*, 1314.
(c) Koike, T.; Akita, M. *Chem* **2018**, *4*, 409.
(d) Qiu, G.; Lai, L.; Cheng, J.; Wu, J. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10405.
(e) Wang, J. Y.; Ma, L.; Li, Y.; Wang, X. S. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *39*, 232 (in Chinese).
(王建勇, 马岚, 李彦, 王细胜, 有机化学, **2018**, *39*, 232.)
(f) Zhang, Z.; Gong, L.; Zhou, X.-Y.; Yan, S.-S.; Li, J.; Yu, D.-G. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 783 (in Chinese).
(张振, 龚莉, 周晓渝, 颜思顺, 李静, 余达刚, 化学学报, **2019**, *77*, 783.)
(g) Li, X. Y.; Li, Y. J.; Wei, X. S.; Luo, J. R.; Huang, G. B.; Tan, M.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 1831 (in Chinese).
(李秀英, 李亚军, 韦贤生, 罗金荣, 黄国保, 谭明雄, 有机化学, **2019**, *39*, 1831.)
(h) Rong, J.; Ni, C.-F.; Wang, Y. Z.; Kuang, C. W.; Gu, Y. C.; Hu, J.-B. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 105 (in Chinese).
(荣健, 倪传法, 王云泽, 匡翠文, 顾玉诚, 胡金波, 化学学报, **2017**, *75*, 105.)
(i) Jiao, Y. H.; Li, Y. J.; Bao, H. L. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 5191.
(j) Ge, L.; Li, Y. J.; Bao, H. L. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 256.
- (a) Li, W.; Xu, W.; Xie, J.; Yu, S.; Zhu, C. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 654.
(b) Wu, X. X.; Zhu, C. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 1620.
(c) Wu, X. X.; Zhu, C. *Chin. J. Chem.* **2019**, *37*, 171.
- (a) Yu, P.; Lin, J. S.; Li, L.; Zheng, S. C.; Xiong, Y. P.; Zhao, L. J.; Tan, B.; Liu, X. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 11890.
(b) Li, L.; Li, Z. L.; Wang, F. L.; Guo, Z.; Cheng, Y. F.; Wang, N.; Dong, X. W.; Fang, C.; Liu, J.; Hou, C.; Tan, B.; Liu, X. Y. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13852.
(c) Wu, X.; Wu, S.; Zhu, C. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 1328.
(d) Zhao, Q.; Hao, W. J.; Shi, H. N.; Xu, T.; Tu, S. J.; Jiang, B. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9784.
(e) Zhou, N. N.; Xu, P.; Li, W. P.; Cheng, Y. X.; Zhu, C. *J. Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 60 (in Chinese).
(周能能, 胥攀, 李伟鹏, 成义祥, 朱成建, 化学学报, **2017**, *75*, 60.)
- (a) Stadtmueller, H.; Lentz, R.; Tucker, C. E.; Stuedemann, T.; Dörner, W.; Knochel, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7027.
(b) Thapa, S.; Basnet, P.; Giri, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5700.
(c) Ishiyama, T.; Murata, M.; Suzuki, A.; Miyaura, N. *Chem. Commun.* **1995**, 295.
- (a) Wakabayashi, K.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5374.
(b) Egami, H.; Shimizu, R.; Usui, Y.; Sodeoka, M. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7346.
(c) Liu, X.; Xiong, F.; Huang, X.; Xu, L.; Li, P.; Wu, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 6962.
(d) Chu, X.-Q.; Meng, H.; Zi, Y.; Xu, X.-P.; Ji, S.-J. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9718.
(e) Chu, X.-Q.; Zi, Y.; Meng, H.; Xu, X.-P.; Ji, S.-J. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7642.
(f) Li, Y.; Liu, B.; Li, H. B.; Wang, Q.; Li, J. H. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1024.
(g) Li, L.; Gu, Q. S.; Wang, N.; Song, P.; Li, Z. L.; Li, X. H.; Wang, F. L.; Liu, X. Y. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4038.
(h) Yang, S.; Wu, X.; Wu, S.; Zhu, C. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 4837.
- (a) Wu, Z.; Wang, D.; Liu, Y.; Huan, L.; Zhu, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1388.
(b) Gu, L. J.; Gao, Y.; Ai, X. H.; Jin, C.; He, Y. H.; Li, G. P.; Yuan, M. L. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12946.
(c) He, Y.; Wang, Y.; Gao, J.; Zeng, L.; Li, S.; Wang, W.; Zheng, X.; Zhang, S.; Gu, L.; Li, G. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7499.
(d) Zhang, W.; Zou, Z.; Wang, Y.; Wang, Y.; Liang, Y.; Wu, Z.; Zheng, Y.; Pan, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 624.
- (a) Yu, J.; Wang, D.; Xu, Y.; Wu, Z.; Zhu, C. *Adv. Synth. Catal.*

- 2018, 360, 744.
(b) Chen, D.; Ji, M.; Yao, Y.; Zhu, C. *Acta Chim. Sinica* **2018**, 76, 951.
(c) Wang, N.; Wang, J.; Guo, Y. L.; Li, L.; Sun, Y.; Li, Z.; Zhang, H. X.; Guo, Z.; Li, Z. L.; Liu, X.-Y. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 8885.
- [10] (a) Liu, X.; Xiong, F.; Huang, X.; Xu, L.; Li, P.; Wu, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 6962.
(b) Egami, H.; Shimizu, R.; Usui, Y.; Sodeoka, M. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 7346.
(c) Wu, Z.; Wang, D.; Liu, Y.; Huan, L.; Zhu, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 1388.
- [11] (a) Li, Z. L.; Li, X. H.; Wang, N.; Yang, N. Y.; Liu, X.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 15100.
(b) Yu, J. J.; Wang, D. P.; Xu, Y.; Wu, Z.; Zhu, C. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360, 744.
- [12] (a) Tang, X.; Studer, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 814.
(b) Wang, X.; Liu, J.; Yu, Z.; Guo, M.; Tang, X.; Wang, G. *Org. Lett.* **2018**, 20, 6516.
- [13] (a) Wu, Z.; Ren, R.; Zhu, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 10821.
(b) Ji, M.; Wu, Z.; Yu, J.; Wan, X.; Zhu, C. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 1959.
(c) Ren, R.; Wu, Z.; Huan, L.; Zhu, C. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 3052.
(d) Wang, N.; Li, L.; Li, Z. L.; Yang, N. Y.; Guo, Z.; Zhang, H. X.; Liu, X. Y. *Org. Lett.* **2016**, 18, 6026.
- [14] (a) Xu, Y.; Wu, Z.; Jiang, J.; Ke, Z.; Zhu, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 4545.
(b) Tang, X.; Studer, A. *Chem. Sci.* **2017**, 8, 6888.
- [15] (a) Yu, J. J.; Wu, Z.; Zhu, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 17156.
(b) Wang, M.; Zhang, H. H.; Liu, J. G.; Wu, X. X.; Zhu, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 17646.
(c) Niu, T.; Liu, J. G.; Wu, X. X.; Zhu, C. *Chin. J. Chem.* **2020**, 38, 803.
- [16] (a) Zhao, Q.; Ji, X. S.; Gao, Y. Y.; Hao, W. J.; Zhang, K. Y.; Tu, S. J.; Jiang, B. *Org. Lett.* **2018**, 20, 3596.
(b) Li, M.; Zhu, X.-Y.; Qiu, Y.-F.; Han, Y.-P.; Xia, Y.; Wang, C.-T.; Li, X.-S.; Wei, W.-X.; Liang, Y.-M. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 2945.
(c) Jin, S.; Sun, S.; Yu, J.-T.; Cheng, J. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 11177.
(d) Zhang, P.; Shi, H. N.; Zhang, T. S.; Cai, P. J.; Jiang, B.; Tu, S. J. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, 40, 423 (in Chinese).
(张萍, 石浩楠, 张天舒, 蔡佩君, 姜波, 屠树江, 有机化学, **2020**, 40, 423.)
(e) Zhao, Q.; Tu, S. J.; Jiang, B. *Acta Chim. Sinica* **2019**, 77, 927 (in Chinese).
(赵琦, 屠树江, 姜波, 化学学报, **2019**, 77, 927.)

(Zhao, C.)