叔丁醇钠催化的 δ -腈基- δ -芳基-双取代的对亚甲基苯醌和二芳基氧磷的磷氢化反应研究王东琳^a 阚玲珑^a 马玉道^{*,a} 刘磊^{*,a,b}^(a) 山东大学化学与化工学院 济南 250100)^(b) 山东大学深圳研究院 广东深圳 518057)

摘要 报道了一种高效的 δ -腈基- δ -芳基-双取代的对亚甲基苯醌和二芳基氧磷的 1,6-共轭加成反应, 合成了含有氰基取代的季碳中心的二芳基甲烷磷氧化合物。在温和的反应条件下此磷氢化反应能够顺利进行, 以 74%~92% 的收率得到目标产物。另外, 该反应具有优秀的官能团兼容性, 展示出了很好的底物范围。所合成的含有氰基取代季碳中心的二芳基(多取代甲基)磷氧化合物在发展新的配体方面具有潜在的应用价值。

关键词 对亚甲基苯醌; 二芳基甲烷磷氧化合物; 磷氢化; 季碳中心; 1,6-共轭加成反应

NaO^tBu-Catalyzed Hydrophosphonylation of δ -CN- δ -aryl-disubstituted *para*-Quinone Methides with Phosphine OxidesWang, Donglin^a Kan, Linglong^a Ma, Yudao^{*,a} Liu, Lei^{*,a,b}^(a) School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)^(b) Shenzhen Research Institute of Shandong University, Shenzhen, Guangdong 518057)

Abstract An effective method for the construction of diarylmethyl phosphorus oxides containing CN-substituted quaternary stereocenters via 1,6-conjugated addition has been developed. Under mild condition, the hydrophosphonylation process of δ -CN- δ -aryl-disubstituted *para*-quinone methides (*p*-QMs) with diarylphosphine oxides underwent smoothly, affording the desired products in 74%~92% yields. In addition, this protocol features great functional group tolerance and displays a broad substrate scope. Diaryl (multi-substituted methyl) phosphorus oxides bearing CN-substituted quaternary stereocenters synthesized by this efficient method has the potential application in the discovery of new ligands.

Keywords *para*-quinone methide; diarylmethyl phosphorus oxide; hydrophosphonylation; quaternary stereocenter; 1,6-conjugate addition

有机磷化合物拥有独特的生理活性和化学性质, 在药物化学、农学和材料化学等领域有着广泛的应用^[1]。此外, 小分子磷化合物作为催化剂或配体在有机合成尤其是非对称合成中占据着非常重要的地位, 如手性磷酸和(R)-(+)-2,2'-二(二苯基膦)-1,1'-二萘(BINAP)配体^[2]。二芳基甲烷化合物作为一种基本骨架存在于多种活性生物分子和药物中^[3]。其中, 磷取代的二芳基甲烷化合物因其在药物、功能材料及催化领域的应用受到了人们越来越多的关注^[4]。目前, 磷取代的二芳基甲烷化合物主要通过 Michaelis-Arbuzov 反应^[5]、傅克反应^[6]和过渡

金属催化的偶联反应^[7]进行合成。然而, 这些方法存在反应条件苛刻、底物范围局限等不足。因此, 发展更加简洁、高效的合成方法仍是研究学者们努力的方向。

对亚甲基苯醌(*p*-QMs)是一种具有羰基、环己二烯和亚甲基双键的两性共振离子结构的化合物^[8], 广泛存在于生物活性物质中。由于分子的极化导致了独特的反应活性, 对亚甲基苯醌不但是许多天然产物合成的中间体^[9], 也是多种经典反应中有用的合成子^[10]。 δ -芳基取代的对亚甲基苯醌很容易受到亲核试剂的进攻发生 1,6-共轭加成反应^[11], 由此构建二芳基甲烷化合物。此类反

* Corresponding authors. E-mail: leiliu@sdu.edu.cn; ydma@sdu.edu.cn

Received April 1, 2021; revised April 29, 2021; published online May 13, 2021.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21971148) and the Shenzhen Special Funds (No. JCYJ20190807093805572).

国家自然科学基金(No. 21971148)和深圳面上(No. JCYJ20190807093805572)资助项目。

应也可应用到磷取代二芳基甲烷化合物的合成中^[12]. 目前的研究多是集中在构建具有磷取代叔碳中心的二芳基甲烷化合物^[12a-12c], 而通过此策略合成具有磷取代季碳中心的二芳基甲烷化合物却鲜有报道. Anand 课题组^[12f]发展的 N 杂环卡宾催化的对亚甲基苯醌的磷氢化反应中, 只可使用小位阻的亚磷酸二甲酯作为亲核试剂, 且合成季碳中心的例子只有 6 个, 产率为 20%~61% (Scheme 1, a). Jiang 课题组^[12g]报道的金鸡纳碱化合物催化的不对称磷氢化反应中, 底物限制在 δ -吡啶酮取代的对亚甲基苯醌, 并且需要较长的反应时间 (Scheme 1, b). 因此, 寻找一种更为高效和通用的方法是非常有必要的. 我们课题组^[13]之前的报道证明了 δ -腈基- δ -芳基-双取代的对亚甲基苯醌可与亲核试剂反应构建具有季碳中心的二芳基甲烷化合物. 基于之前的研究, 本工作发展了 δ -腈基- δ -芳基-双取代的对亚甲基苯醌和二芳基氧磷的 1,6-共轭加成反应, 制备了含有氰基取代季碳中心的二芳基甲烷磷氧化物 (Scheme 1, c). 此反应条件温和, 反应时间较短、效率较高, 并且避免了在底物 α 位引入大位阻基团, 拓展了反应的适用范围.

(a) Anand's work

(b) Jiang's work

(c) This work

图式 1 p -QMs 和氧化磷的 1,6-磷氢化反应Scheme 1 1,6-Hydrophosphonylation of p -QMs with phosphorus oxides

1 结果与讨论

1.1 反应条件优化

首先, 选用 δ -腈基- δ -芳基-双取代的对亚甲基苯醌 (**1a**) 和二芳基氧磷 (**2**) 的 1,6-共轭加成为模型反应, 溶剂为 1,2-二氯乙烷时, 在室温条件下测试不同碱对反应活性的影响, 实验结果如表 1 所示. 当使用 1 equiv. 的叔丁

醇钠时, 反应 0.1 h 即可以 86% 的产率得到目标产物 (表 1, Entry 1). 而当使用碳酸铯为碱时, 反应不能正常进行 (Entry 2). 随后又尝试了不同的碱, 采用氢氧化钠或碳酸钾时, 反应产率大幅度下降 (Entries 3, 4); 而采用三乙胺或 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯 (DBU) 时, 都能得到相当不错的产率 (Entries 5, 6). 接下来对溶剂进行细致的筛选. 溶剂为二氯甲烷、乙腈或四氢呋喃时, 磷氢化反应都能够顺利地快速进行 (Entries 7~9). 特别是使用乙腈时, 最高产率可达到 90%. 但是当溶剂为氯仿时, 反应 24 h 产率仅有 35% (Entry 10). 此外, 水作为溶剂时, 时间延长至 4 h, 也有不错的反应结果, 产率为 80% (Entry 11). 根据筛选出碱的结果, 又选择了两种叔丁醇盐进行尝试. 当叔丁醇锂作为碱参加反应时, 分离产率只有 23% (Entry 12). 使用叔丁醇钾时, 结果比叔丁醇钠差一些 (Entry 13). 在不加催化剂条件下, 磷氢化反应进行得非常缓慢, 反应 1 d 之后仅有 12% 的分离产率 (Entry 14). 最后将叔丁醇钠的量降低到催化量 (0.1 equiv.), 反应时间有所延长 (Entry 15). 最终选定碱的量为 0.2 equiv. (Entry 16). 由此得到的最优条件是, 在反应物中加入 0.2 equiv. 的叔丁醇钠, 以乙腈作为溶剂, 在室温条件下反应 1 h, 即可以 87% 的产率得到 1,6-共轭加成后的产物 **3a**.

表 1 反应条件的优化

Table 1 Reaction condition optimization

Entry ^a	Base	Base/equiv.	Solvent	Time/h	Yield ^b /%
1	NaO ^t Bu	1	ClCH ₂ CH ₂ Cl	0.1	86
2	Cs ₂ CO ₃	1	ClCH ₂ CH ₂ Cl	2	N.R.
3	NaOH	1	ClCH ₂ CH ₂ Cl	2	53
4	K ₂ CO ₃	1	ClCH ₂ CH ₂ Cl	0.5	27
5	Et ₃ N	1	ClCH ₂ CH ₂ Cl	0.5	82
6	DBU	1	ClCH ₂ CH ₂ Cl	0.5	81
7	NaO ^t Bu	1	CH ₂ Cl ₂	0.1	77
8	NaO ^t Bu	1	CH ₃ CN	0.5	90
9	NaO ^t Bu	1	THF	0.2	82
10	NaO ^t Bu	1	CHCl ₃	24	35
11	NaO ^t Bu	1	H ₂ O	4	80
12	LiO ^t Bu	1	CH ₃ CN	0.5	23
13	KO ^t Bu	1	CH ₃ CN	0.1	75
14	—	—	CH ₃ CN	24	12
15	NaO ^t Bu	0.1	CH ₃ CN	3	83
16	NaO ^t Bu	0.2	CH ₃ CN	1	87

^a Reaction conditions: **1a** (0.1 mmol), **2** (0.105 mmol) in solvent (1.0 mL) at room temperature for indicated time period. ^b Yield of isolated product. N.R. = no reaction.

1.2 对亚甲基苯醌的拓展

在确定了最佳的反应条件之后, 对对亚甲基苯醌的底物范围进行了拓展(表 2). 不同于之前报道中 α 位具有大位阻取代基的底物, 在 δ -腈基- δ -苯基-双取代的对亚甲基苯醌两侧的 α 位各引入一个小位阻基团如甲基或者只在单侧引入一个甲基时, 产物 **3b** 和 **3c** 的收率为 90% 和 86%. 即使在 α 位的单侧引入吸电子基团(Br、Cl、F)时, 依然可以有 82% 到 88% 的产率(**3d**~**3f**). 接下来考察 δ 位置上芳基取代效应的兼容性. 首先扩展了芳环不同位置的取代基. 当芳基上的取代基为对位甲基、间

位甲基或者邻位甲基时, 反应都可以顺利地进行(**3g**~**3i**). 同时, 当芳基对位有其它给电子基, 如甲氧基、叔丁基或者苯基时, 以 86%~92% 的产率得到相应的 **3j**~**3l**. 当为 3,5-二甲基时, 分离产率为 82% (**3m**). 此外, δ 位芳环的对位或间位引入吸电子取代基(Cl、F)时, 依然有相当不错的结果(**3n**~**3q**). 然而, 当 δ 位置上为萘取代基时, 由于位阻的影响, 共轭加成后的产率有较为明显的下降, 1-萘和 2-萘取代基的分离产率分别为 75% 和 74% (**3r**, **3s**).

表 2 对亚甲基苯醌的拓展
Table 2 Scope of *para*-quinone methides

1.3 亲核试剂的拓展

接下来对二芳基氧磷进行简单的拓展, 如表 3 所示. 当亲核试剂为双(对甲基苯基)氧磷或双(对甲氧基苯基)氧磷时, 反应结果相当不错(**4a**, **4b**). 使用双(3,5-二甲苯基)氧磷时, 也能够得到类似的结果, 以 82% 的产率得到 **4c**. 当使用大位阻的 2,2'-双-(2-萘基)氧磷时, 反应并没有受到太大影响, 依然以 80% 的分离产率得到 **4d**.

在取得以上结果的基础上, 尝试其他类型的磷亲核试剂(Scheme 2). 在发展的反应体系中, 对亚甲基苯醌和亚磷酸酯也能够很好地反应, 以 88% 的产率得到相应的产物 **4e**.

图式 2 亚磷酸酯的拓展
Scheme 2 Scope of phosphites

1.4 反应机理研究

为了获得机理方面的信息, 进行了如 Scheme 3 所示的控制实验. 在反应中分别加入 2 equiv. 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO, **5**)、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚

表 3 二芳基氧化磷的拓展

Table 3 Scope of diarylphosphine oxides

图式 3 机理实验
Scheme 3 Mechanistic experiments

(BHT, **6**)或者 1,1-二苯乙烯(**7**), 反应依然可以顺利进行, 得到了 78%~83% 的分离产率, 表明此磷氢化反应可能并没有经过自由基机理. 根据文献记载^[12c-12d]和上述实验提出了可能的反应路径, 如 Scheme 4 所示. 首先, 二芳基氧磷 **2** 会在反应体系中发生异构化形成 **2'**, 在叔丁醇钠的作用下 **2'** 脱质子化生成 **2''**, 进而和对亚甲基苯醌发生共轭加成反应形成中间体 **8**, 接着在芳构化的趋势下形成中间体 **9**, 最终经过质子化得到产物 **3a**, 而 **2** 生成 **2''** 继续参与后续的反应.

图式 4 可能的反应机理
Scheme 4 A plausible mechanism

2 结论

实现了 δ -腈基- δ -芳基-双取代的对亚甲基苯醌和二芳基氧磷的 1,6-共轭加成反应制备含有氰基取代季碳中心的二芳基甲烷磷氧化合物. 反应使用乙腈作为溶剂, 在叔丁醇钠的催化作用下, 即可成功实现磷取代季碳中心的合成. 本策略在对亚甲基苯醌的 δ 位引入腈基, 不仅扩展了底物的适用范围, 且简化了反应体系. 另外, 该反应具有条件温和、反应时间较短、反应效率较高等特点.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

^1H NMR、 ^{13}C NMR、 ^{19}F NMR 和 ^{31}P NMR 分别使用 500 MHz(或 400 MHz)、126 MHz(或 101 MHz)、471 MHz(或 376 MHz)和 202 MHz(或 162 MHz)的核磁共振仪检测; 质谱使用 Q-TOF6510 高分辨质谱仪测定.

实验中所需要的原料均在安耐吉试剂公司和柏卡试剂公司购买, 薄层色谱分析(TLC)和柱层析分离(CC)分别使用 GF254 硅胶板和 200~300 目硅胶(青岛海洋化工有限公司), 展开剂和洗脱剂使用石油醚与乙酸乙酯或者石油醚与二氯甲烷的混合溶剂, 溶剂使用文献中的方法进行蒸馏或者干燥等方法进行提纯.

3.2 对亚甲基苯醌的合成步骤

化合物 **1** 根据文献^[13b]所报道方法进行合成.

2-(4-氧代环己-2,5-二烯-1-亚基)-2-苯基乙腈(**1a**): 橙红色固体(4 步反应产率 62%). m.p. 113~115 °C (lit.^[14]: 113~114 °C); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.84 (dd, $J=10.0$, 2.7 Hz, 1H), 7.59~7.50 (m, 5H), 7.48 (dd, $J=10.1$, 2.7 Hz, 1H), 6.61 (dd, $J=10.0$, 1.9 Hz, 1H), 6.48 (dd, $J=10.1$, 1.9 Hz, 1H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 186.7, 139.8, 137.1, 134.7, 132.1, 131.6, 131.5, 131.5, 130.6, 129.5, 124.2, 117.3; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 208.0757, found 208.0754.

2-(3,5-二甲基-4-氧代环己-2,5-二烯-1-亚基)-2-苯基乙腈(**1b**): 橙红色固体(4 步反应产率 57%). m.p. 154~156 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.61 (dd, $J=2.7$, 1.4 Hz, 1H), 7.55~7.45 (m, 5H), 7.21 (dd, $J=2.7$, 1.4 Hz, 1H), 2.13 (d, $J=1.4$ Hz, 3H), 2.02 (d, $J=1.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 187.1, 140.7, 139.9, 139.9, 133.3, 132.6, 130.7, 130.7, 130.6, 129.3, 120.1, 118.0, 17.0, 16.7; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 236.1070, found 236.1077.

2-(3-甲基-4-氧代环己-2,5-二烯-1-亚基)-2-苯基乙腈(**1c**): 橘黄色固体(4 步反应产率 54%). m.p. 94~96 °C; *Z/E* isomers (1 : 1); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.78 (dd, $J=9.9$, 2.7 Hz, 1H), 7.67~7.65 (m, 1H), 7.59~7.42 (m, 10H), 7.39 (dd, $J=10.0$, 2.7 Hz, 1H), 7.29~7.27 (m, 1H), 6.59 (d, $J=9.9$ Hz, 1H), 6.46 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 2.14 (d, $J=1.4$ Hz, 3H), 2.02 (d, $J=1.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 186.9, 186.9, 140.5, 140.4, 140.3, 140.3, 136.7, 134.3, 133.6, 132.4, 132.3, 131.4, 131.3, 131.1, 130.6, 130.6, 129.4, 129.4, 122.1, 122.1, 117.6, 16.8, 16.5; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 222.0913, found 222.0918.

2-(3-溴-4-氧代环己-2,5-二烯-1-亚基)-2-苯基乙腈(**1d**): 橘黄色固体(4 步反应产率 58%). m.p. 120~122 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.29 (d, $J=2.5$ Hz, 1H), 7.66~7.42 (m, 6H), 6.62 (d, $J=10.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 179.1, 139.6, 138.4, 134.8, 131.9, 131.9, 130.8, 130.7, 130.2, 129.6, 124.7, 117.1; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BrNO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 285.9862,

found 285.9864.

2-(3-氯-4-氧代环己-2,5-二烯-1-亚基)-2-苯基乙腈 (**1e**): 橘黄色固体(4 步反应产率 59%). m.p. 133 ~ 135 °C; *Z/E* isomers (1 : 1); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.04 (d, *J*=2.5 Hz, 1H), 7.84 (dd, *J*=9.9, 2.5 Hz, 1H), 7.66 (d, *J*=2.5 Hz, 1H), 7.61~7.50 (m, 10H), 7.48 (dd, *J*=10.0, 2.5 Hz, 1H), 6.73 (d, *J*=9.9 Hz, 1H), 6.61 (d, *J*=10.0 Hz, 1H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 179.1, 179.1, 139.2, 139.1, 137.6, 137.4, 136.9, 134.7, 134.3, 132.1, 131.9, 131.9, 131.9, 131.2, 131.1, 130.8, 130.7, 124.9, 124.8, 117.0, 117.0; HRMS (ESI) calcd for C₁₄H₉ClNO [M+H]⁺ 242.0367, found 242.0366.

2-(3-氟-4-氧代环己-2,5-二烯-1-亚基)-2-苯基乙腈 (**1f**): 橘黄色固体(4 步反应产率 56%). m.p. 140 ~ 142 °C; *Z/E* isomers (1 : 2); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.84 (dd, *J*=9.9, 2.5 Hz, 1H), 7.60~7.39 (m, 8H), 7.14 (dd, *J*=11.1, 2.5 Hz, 1H), 6.68 (dd, *J*=9.9, 7.4 Hz, 1H), 6.56 (dd, *J*=9.9, 7.3 Hz, 1H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 178.4, 178.4, 178.3, 178.2, 157.2, 157.1, 155.0, 154.9, 139.8, 139.7, 139.7, 136.7, 134.5, 132.0, 132.0, 132.0, 131.7, 131.2, 131.2, 131.1, 131.1, 130.7, 130.4, 129.7, 129.6, 125.3, 125.2, 125.2, 125.1, 117.1, 117.1, 117.0, 116.7, 116.5, 114.6, 114.4; ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ: -119.37, -120.38; HRMS (ESI) calcd for C₁₄H₉FNO [M+H]⁺ 226.0663, found 226.0660.

2-(4-氧代环己-2,5-二烯-1-亚基)-2-(对甲苯基)乙腈 (**1g**): 橙红色固体(4 步反应产率 63%). m.p. 107 ~ 109 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.83 (dd, *J*=10.0, 2.7 Hz, 1H), 7.51 (dd, *J*=10.1, 2.7 Hz, 1H), 7.43 (d, *J*=8.2 Hz, 2H), 7.34 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 6.60 (dd, *J*=10.0, 1.9 Hz, 1H), 6.48 (dd, *J*=10.1, 1.9 Hz, 1H), 2.45 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 186.7, 142.5, 139.2, 137.2, 134.8, 130.7, 130.2, 129.4, 124.5, 117.4, 21.8; HRMS (ESI) calcd for C₁₅H₁₂NO [M+H]⁺ 222.0913, found 222.0912.

2-(4-氧代环己-2,5-二烯-1-亚基)-2-(间甲苯基)乙腈 (**1h**): 橘黄色固体(4 步反应产率 47%). m.p. 106 ~ 108 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.80 (dd, *J*=10.0, 2.7 Hz, 1H), 7.46 (dd, *J*=10.1, 2.7 Hz, 1H), 7.41~7.24 (m, 4H), 6.57 (dd, *J*=10.0, 1.9 Hz, 1H), 6.45 (dd, *J*=10.1, 1.9 Hz, 1H), 2.41 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 186.7, 139.7, 139.6, 137.1, 134.8, 132.3, 132.1, 131.5, 131.4, 131.1, 129.3, 127.9, 124.5, 117.4, 21.6; HRMS (ESI) calcd for C₁₅H₁₂NO [M+H]⁺ 222.0913, found 222.0918.

2-(4-氧代环己-2,5-二烯-1-亚基)-2-(邻甲苯基)乙腈 (**1i**): 橘黄色固体(4 步反应产率 55%). m.p. 93 ~ 95 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.85 (dd, *J*=10.0, 2.6 Hz, 1H), 7.42 (td, *J*=7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.37~7.28 (m, 2H), 7.18 (dd, *J*=7.6, 0.8 Hz, 1H), 7.08 (dd, *J*=10.1, 2.6 Hz, 1H), 6.61 (dd, *J*=10.0, 1.9 Hz, 1H), 6.39 (dd, *J*=10.1, 1.9 Hz, 1H), 2.37 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 186.7, 141.6, 137.3, 136.3, 134.5, 131.9, 131.5, 131.4, 131.0, 130.9, 130.7, 126.6, 123.4, 116.4, 20.2; HRMS (ESI) calcd for C₁₅H₁₂NO [M+H]⁺ 222.0913, found 222.0918.

2-(4-甲氧苯基)-2-(4-氧代环己-2,5-二烯-1-亚基)乙腈 (**1j**): 深红色固体(4 步反应产率 62%). m.p. 118 ~ 120 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.80 (dd, *J*=10.0, 2.7 Hz, 1H), 7.64~7.41 (m, 3H), 7.03 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 6.57 (dd, *J*=10.0, 1.9 Hz, 1H), 6.48 (dd, *J*=10.1, 1.9 Hz, 1H), 3.88 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 186.7, 162.5, 138.1, 137.3, 134.9, 132.7, 131.1, 131.0, 124.7, 124.3, 117.4, 115.1, 55.8; HRMS (ESI) calcd for C₁₅H₁₂NO₂ [M+H]⁺ 238.0863, found 238.0869.

2-(4-(叔丁基)苯基)-2-(4-氧代环己-2,5-二烯-1-亚基)乙腈 (**1k**): 橙红色固体(4 步反应产率 59%). m.p. 142 ~ 144 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.83 (dd, *J*=10.0, 2.7 Hz, 1H), 7.59~7.51 (m, 3H), 7.51~7.44 (m, 2H), 6.60 (dd, *J*=10.0, 1.9 Hz, 1H), 6.48 (dd, *J*=10.1, 1.9 Hz, 1H), 1.36 (s, 9H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 186.7, 155.5, 139.2, 137.2, 134.9, 131.4, 131.3, 130.6, 129.4, 126.6, 124.4, 117.4, 35.3, 31.3; HRMS (ESI) calcd for C₁₈H₁₈NO [M+H]⁺ 264.1383, found 264.1385.

2-([1,1'-联苯]-4-基)-2-(4-氧代环己-2,5-二烯-1-亚基)乙腈 (**1l**): 橘黄色固体(4 步反应产率 60%). m.p. 157 ~ 159 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.87 (dd, *J*=10.0, 2.7 Hz, 1H), 7.76 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.67~7.60 (m, 4H), 7.57 (dd, *J*=10.1, 2.7 Hz, 1H), 7.55~7.47 (m, 2H), 7.47~7.39 (m, 1H), 6.70~6.58 (m, 1H), 6.52 (dd, *J*=10.1, 1.9 Hz, 1H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 186.7, 144.5, 139.6, 139.5, 137.2, 134.7, 131.5, 131.3, 131.0, 129.3, 128.7, 128.1, 127.4, 124.0, 117.3; HRMS (ESI) calcd for C₂₀H₁₄NO [M+H]⁺ 284.1070, found 284.1074.

2-(3,5-二甲基苯基)-2-(4-氧代环己-2,5-二烯-1-亚基)乙腈 (**1m**): 橙红色固体(4 步反应产率 57%). m.p. 128 ~ 130 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.82 (dd, *J*=10.0, 2.7 Hz, 1H), 7.50 (dd, *J*=10.1, 2.7 Hz, 1H), 7.17 (s, 1H), 7.11 (s, 2H), 6.59 (dd, *J*=10.0, 1.9 Hz, 1H), 6.48

(dd, $J=10.1$, 1.9 Hz, 1H), 2.39 (s, 6H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 186.7, 139.5, 139.4, 137.2, 135.0, 133.3, 132.1, 131.4, 131.3, 128.4, 124.8, 117.4, 21.4; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 236.1070, found 236.1077.

2-(4-氯苯基)-2-(4-氧代环己-2,5-二烯-1-亚基)乙腈 (**1n**): 橘黄色固体(4步反应产率 56%). m.p. 147 ~ 150 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.81 (dd, $J=10.0$, 2.7 Hz, 1H), 7.55~7.48 (m, 2H), 7.48~7.44 (m, 2H), 7.42 (dd, $J=10.1$, 2.7 Hz, 1H), 6.60 (dd, $J=10.0$, 1.9 Hz, 1H), 6.48 (dd, $J=10.1$, 1.9 Hz, 1H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 186.4, 140.1, 138.0, 136.9, 134.1, 131.8, 131.8, 131.8, 130.5, 129.9, 122.6, 117.0; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClNO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 242.0367, found 242.0366.

2-(4-氟苯基)-2-(4-氧代环己-2,5-二烯-1-亚基)乙腈 (**1o**): 橘黄色固体(4步反应产率 53%). m.p. 150 ~ 152 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.82 (dd, $J=10.0$, 2.7 Hz, 1H), 7.61~7.48 (m, 2H), 7.43 (dd, $J=10.1$, 2.7 Hz, 1H), 7.28~7.19 (m, 2H), 6.60 (dd, $J=10.0$, 1.8 Hz, 1H), 6.49 (dd, $J=10.1$, 1.9 Hz, 1H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 186.5, 164.4 (d, $J=255.0$ Hz), 139.9, 137.0, 134.2, 132.8 (d, $J=8.8$ Hz), 131.7, 131.7, 128.2 (d, $J=3.5$ Hz), 122.8, 117.1, 116.9 (d, $J=22.3$ Hz); ^{19}F NMR (471 MHz, CDCl_3) δ : -106.7; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{FNO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 226.0663, found 226.0666.

2-(3-氯苯基)-2-(4-氧代环己-2,5-二烯-1-亚基)乙腈 (**1p**): 橙红色固体(4步反应产率 51%). m.p. 124 ~ 126 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.81 (dd, $J=10.0$, 2.7 Hz, 1H), 7.56~7.45 (m, 3H), 7.45~7.37 (m, 2H), 6.61 (dd, $J=10.0$, 1.9 Hz, 1H), 6.50 (dd, $J=10.1$, 1.9 Hz, 1H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 186.4, 140.7, 136.8, 135.7, 134.0, 133.6, 132.0, 131.9, 131.4, 130.8, 130.3, 128.6, 122.1, 116.9; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClNO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 242.0367, found 242.0365.

2-(3-氟苯基)-2-(4-氧代环己-2,5-二烯-1-亚基)乙腈 (**1q**): 橘黄色固体(4步反应产率 54%). m.p. 130 ~ 132 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.79 (dd, $J=10.0$, 2.7 Hz, 1H), 7.49 (td, $J=7.9$, 5.8 Hz, 1H), 7.42 (dd, $J=10.1$, 2.7 Hz, 1H), 7.31~7.17 (m, 3H), 6.58 (dd, $J=10.0$, 1.8 Hz, 1H), 6.46 (dd, $J=10.1$, 1.8 Hz, 1H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 186.4, 162.8 (d, $J=250.1$ Hz), 140.5, 136.8, 134.1, 133.8 (d, $J=7.9$ Hz), 131.9, 131.8, 131.3 (d, $J=8.3$ Hz), 126.4 (d, $J=3.2$ Hz), 122.2 (d, $J=2.4$ Hz), 118.5 (d, $J=21.1$ Hz), 117.4 (d, $J=23.3$ Hz), 116.9; ^{19}F NMR (471 MHz, CDCl_3) δ : -110.2; HRMS

(ESI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{FNO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 226.0663, found 226.0669.

2-(萘-1-基)-2-(4-氧代环己-2,5-二烯-1-亚基)乙腈 (**1r**): 橘黄色固体(4步反应产率 48%). m.p. 147 ~ 149 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.03 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 8.00~7.93 (m, 2H), 7.90~7.81 (m, 1H), 7.71~7.54 (m, 3H), 7.47 (dd, $J=7.1$, 1.0 Hz, 1H), 7.08 (dd, $J=10.1$, 2.6 Hz, 1H), 6.67 (dd, $J=10.0$, 1.9 Hz, 1H), 6.34 (dd, $J=10.1$, 1.9 Hz, 1H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 186.8, 142.5, 136.4, 134.8, 133.9, 132.0, 131.8, 131.3, 131.1, 129.6, 129.1, 128.8, 128.2, 127.4, 125.4, 124.7, 122.2, 117.0; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{NO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 258.0913, found 258.0917.

2-(萘-2-基)-2-(4-氧代环己-2,5-二烯-1-亚基)乙腈 (**1s**): 橙红色固体(4步反应产率 55%). m.p. 154 ~ 156 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.07~7.80 (m, 5H), 7.69~7.50 (m, 4H), 6.64 (dd, $J=10.0$, 1.8 Hz, 1H), 6.51 (dd, $J=10.1$, 1.8 Hz, 1H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 186.6, 139.8, 137.2, 134.9, 134.2, 132.9, 131.7, 131.6, 131.6, 129.5, 129.5, 129.0, 128.8, 128.1, 127.8, 126.4, 124.3, 117.3; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{NO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 258.0913, found 258.0916.

3.3 磷氢化的一般步骤

将对亚甲基苯醌(0.1 mmol)和二芳基氧磷/亚磷酸酯(0.105 mmol)溶解在色谱纯乙腈(1 mL)中,在室温中往溶液里加入叔丁醇钠(0.02 mol),搅拌 1 h. 反应完成之后,用饱和氯化铵溶液(15 mL)猝灭反应,然后用乙酸乙酯萃取. 有机相用无水硫酸镁干燥后浓缩. 粗产品用乙酸乙酯/石油醚的洗脱剂进行柱层析分离提纯得产物 **3** 或 **4**.

2-(二苯基磷酰基)-2-(4-羟基苯基)-2-苯基乙腈(**3a**): 用乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:3$)为洗脱剂,得到 35.6 mg 淡黄色油状物,收率 87%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.88~7.69 (m, 2H), 7.69~7.55 (m, 4H), 7.49 (t, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.42~7.18 (m, 9H), 6.73 (d, $J=8.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 157.5, 134.3, 134.3, 133.3, 133.2, 133.1, 133.1, 133.0, 133.0, 132.9, 130.7, 130.6, 129.4, 129.3, 129.3, 129.2, 128.9, 128.7, 128.6, 128.6, 128.5, 128.4, 128.4, 123.9, 123.9, 120.5, 116.3, 53.7 (d, $J=59.4$ Hz); ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3) δ : 33.9; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{P}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 410.1304, found 410.1305.

2-(二苯基磷酰基)-2-(4-羟基-3,5-二甲基对苯基)-2-苯基乙腈(**3b**): 用乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:3$)为洗脱剂,得到 39.4 mg 淡黄色油状物,收率 90%. ^1H NMR

(500 MHz, CDCl_3) δ : 7.74 (ddd, $J=29.1, 11.1, 7.9$ Hz, 4H), 7.60 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.50 (dd, $J=13.7, 6.5$ Hz, 2H), 7.36 (qd, $J=8.0, 3.3$ Hz, 4H), 7.29~7.13 (m, 5H), 2.12 (s, 6H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 153.1, 134.3, 134.3, 133.2, 133.1, 133.1, 133.0, 132.7, 129.9, 129.8, 129.5, 129.4, 129.2, 129.2, 129.1, 129.0, 128.6, 128.4, 128.3, 124.7, 124.7, 124.1, 120.8, 53.5 (d, $J=58.5$ Hz), 16.5; ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3) δ : 32.7; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{P}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 438.1617, found 438.1614.

2-(二苯基磷酰基)-2-(4-羟基-3-甲基苯基)-2-苯基乙腈(**3c**): 用乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:3$)为洗脱剂, 得到 36.4 mg 淡黄色油状物, 收率 86%. ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.70 (s, 1H), 7.75~7.66 (m, 2H), 7.66~7.55 (m, 4H), 7.56~7.42 (m, 6H), 7.38~7.25 (m, 4H), 7.23 (s, 1H), 6.84~6.59 (m, 1H), 2.02 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 155.6, 134.2, 134.2, 132.8, 132.3, 132.3, 132.3, 132.2, 130.7, 130.7, 129.8, 129.6, 129.0, 128.9, 128.6, 128.5, 128.5, 128.4, 128.4, 127.2, 127.1, 124.3, 123.5, 123.5, 120.3, 114.6, 52.6 (d, $J=57.1$ Hz), 16.1; ^{31}P NMR (202 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 30.6; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{P}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 424.1461, found 424.1469.

2-(3-溴-4-羟基苯基)-2-(二苯基磷酰基)-2-苯基乙腈(**3d**): 用乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:4$)为洗脱剂, 得到 42.9 mg 淡黄色油状物, 收率 88%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.94 (dd, $J=12.7, 8.1$ Hz, 4H), 7.61~7.40 (m, 8H), 7.39~7.27 (m, 3H), 7.28~7.21 (m, 2H), 7.10 (dd, $J=8.6, 2.3$ Hz, 1H), 5.01 (s, 1H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 148.6, 148.5, 135.1, 133.4, 133.0, 133.0, 132.9, 132.0, 132.0, 131.1, 131.1, 130.0, 130.0, 129.5, 130.0, 128.9, 128.8, 128.2, 127.9, 122.0, 122.0, 119.2, 115.4, 115.3, 41.6; ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3) δ : 32.4; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{BrNO}_2\text{P}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 488.0410, found 488.0415.

2-(3-氯-4-羟基苯基)-2-(二苯基磷酰基)-2-苯基乙腈(**3e**): 用乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:3$)为洗脱剂, 得到 36.4 mg 乳白色油状物, 收率 82%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.96~7.85 (m, 4H), 7.53 (ddd, $J=8.6, 8.0, 1.1$ Hz, 3H), 7.48~7.39 (m, 4H), 7.38~7.28 (m, 4H), 7.28~7.21 (m, 2H), 7.06 (dd, $J=8.6, 2.3$ Hz, 1H), 5.00 (s, 1H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 147.4, 147.3, 135.1, 133.2, 133.0, 133.0, 132.0, 131.9, 131.1, 131.1, 130.0, 130.0, 129.9, 129.6, 129.0, 128.9, 128.8, 127.9, 127.4, 126.3, 126.2, 122.4, 122.3, 119.2, 41.8; ^{31}P NMR (202 MHz,

CDCl_3) δ : 32.4; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{ClNO}_2\text{P}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 444.0915, found 444.0917.

2-(二苯基磷酰基)-2-(3-氟-4-羟基苯基)-2-苯基乙腈(**3f**): 用乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:4$)为洗脱剂, 得到 36.3 mg 淡黄色油状物, 收率 85%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.87 (dd, $J=12.7, 7.2$ Hz, 4H), 7.56~7.48 (m, 2H), 7.49~7.39 (m, 5H), 7.36~7.27 (m, 3H), 7.27~7.20 (m, 2H), 7.02 (dd, $J=10.6, 2.0$ Hz, 1H), 6.95 (d, $J=8.6$ Hz, 1H), 5.00 (s, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 155.0, 155.0, 152.5, 152.5, 138.8, 138.7, 138.6, 138.6, 135.1, 133.5, 133.5, 133.1, 133.0, 133.0, 133.0, 132.0, 131.9, 131.1, 131.1, 129.7, 129.7, 129.5, 129.0, 128.8, 128.8, 127.9, 124.0, 124.0, 123.7, 123.6, 119.2, 116.6, 116.4, 41.9; ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ : 33.2; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -128.1; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{FNO}_2\text{P}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 428.1210, found 428.1211.

2-(二苯基磷酰基)-2-(4-羟基苯基)-2-(对甲苯基)乙腈(**3g**): 用乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:4$)为洗脱剂, 得到 36.8 mg 白色固体, 收率 87%. m.p. 208~210 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.73 (s, 1H), 7.71~7.55 (m, 6H), 7.53~7.40 (m, 6H), 7.34 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.14 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 6.71 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 2.24 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 157.4, 137.8, 132.8, 132.3, 132.2, 132.2, 132.2, 131.4, 131.4, 129.7, 129.7, 129.7, 129.2, 129.0, 128.5, 128.5, 128.5, 128.4, 128.2, 128.2, 123.7, 123.7, 120.3, 115.4, 52.3 (d, $J=57.4$ Hz), 20.5; ^{31}P NMR (202 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 30.4; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{P}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 424.1461, found 424.1461.

2-(二苯基磷酰基)-2-(4-羟基苯基)-2-(间甲苯基)乙腈(**3h**): 用乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:3$)为洗脱剂, 得到 38.1 mg 淡黄色油状物, 收率 90%. ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.75 (s, 1H), 7.71~7.56 (m, 6H), 7.53~7.44 (m, 4H), 7.43~7.33 (m, 3H), 7.29~7.19 (m, 2H), 7.13 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 6.73 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 2.19 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 157.5, 137.8, 134.2, 134.2, 132.8, 132.3, 132.3, 132.3, 132.2, 129.8, 129.8, 129.7, 129.6, 129.0, 128.9, 128.8, 128.8, 128.5, 128.5, 128.4, 128.4, 125.5, 125.5, 123.5, 123.5, 120.3, 115.4, 52.6 (d, $J=57.1$ Hz), 21.0; ^{31}P NMR (202 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 30.6; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{P}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 424.1461, found 424.1465.

2-(二苯基磷酰基)-2-(4-羟基苯基)-2-(邻甲苯基)乙腈(**3i**): 用乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:3$)为洗脱剂, 得到 34.3 mg 白色固体, 收率 81%. m.p. 228~230 $^{\circ}\text{C}$; ^1H

NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.73 (s, 1H), 8.22 (d, J =8.0 Hz, 1H), 8.09~7.96 (m, 2H), 7.74~7.52 (m, 4H), 7.39 (td, J =7.8, 3.3 Hz, 2H), 7.33~7.18 (m, 4H), 7.14 (t, J =7.6 Hz, 1H), 6.73 (dd, J =8.6, 1.5 Hz, 2H), 6.64 (d, J =8.8 Hz, 2H), 2.02 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 157.4, 137.6, 137.6, 133.4, 133.1, 133.1, 132.8, 132.7, 132.0, 131.3, 130.5, 130.4, 130.4, 130.1, 130.1, 130.0, 123.0, 129.3, 129.1, 129.0, 128.9, 128.5, 127.7, 127.6, 125.6, 121.1, 121.0, 119.3, 114.7, 51.0 (d, J =57.2 Hz), 20.5; ^{31}P NMR (202 MHz, DMSO- d_6) δ : 31.9; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{P}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 424.1461, found 424.1466.

2-(二苯基磷酰基)-2-(4-羟基苯基)-2-(4-甲氧基苯基)乙腈(**3j**): 用乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:3$)为洗脱剂, 得到 40.4 mg 乳白色油状物, 收率 92%. ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.73 (s, 1H), 7.71~7.63 (m, 4H), 7.63~7.55 (m, 2H), 7.54~7.42 (m, 6H), 7.36 (d, J =8.2 Hz, 2H), 6.91 (d, J =8.6 Hz, 2H), 6.73 (d, J =8.4 Hz, 2H), 3.71 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6) δ : 159.0, 157.4, 132.8, 132.3, 132.2, 129.8, 129.7, 129.0, 128.5, 128.5, 128.4, 128.4, 126.0, 125.9, 124.0, 123.9, 120.4, 115.4, 114.0, 55.1, 51.9 (d, J =57.7 Hz); ^{31}P NMR (202 MHz, DMSO- d_6) δ : 30.5; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{P}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 440.1410, found 440.1411.

2-(4-(叔丁基)苯基)-2-(二苯基磷酰基)-2-(4-羟基苯基)乙腈(**3k**): 用乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:3$)为洗脱剂, 得到 40.5 mg 白色固体, 收率 87%. m.p. 145~147 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.77~7.67 (m, 2H), 7.69~7.59 (m, 2H), 7.54~7.41 (m, 4H), 7.39~7.28 (m, 6H), 7.28~7.20 (m, 2H), 6.74 (d, J =8.8 Hz, 2H), 1.23 (s, 9H); ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6) δ : 157.5, 151.6, 133.2, 133.2, 133.0, 133.0, 133.0, 132.9, 132.9, 132.9, 131.1, 131.0, 130.6, 130.6, 129.5, 129.3, 128.9, 128.9, 128.7, 128.6, 128.5, 128.5, 128.4, 125.7, 124.1, 124.1, 120.6, 116.2, 53.2 (d, J =60.0 Hz), 34.7, 31.4; ^{31}P NMR (202 MHz, DMSO- d_6) δ : 29.4; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{P}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 466.1930, found 466.1936.

2-([1,1'-联苯基]-4-基)-2-(二苯基磷酰基)-2-(4-羟基苯基)乙腈(**3l**): 用乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:3$)为洗脱剂, 得到 41.8 mg 白色固体, 收率 86%. m.p. 172~174 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.88~7.79 (m, 2H), 7.76~7.66 (m, 4H), 7.59~7.47 (m, 6H), 7.46~7.38 (m, 6H), 7.38~7.31 (m, 3H), 6.82 (d, J =8.8 Hz, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 157.6, 141.2, 139.9, 133.2, 133.2, 133.2, 133.1, 133.1, 133.0, 133.0, 133.0, 132.9,

130.6, 130.6, 129.7, 129.6, 129.3, 129.0, 128.7, 128.6, 128.6, 128.5, 128.5, 128.2, 127.9, 127.3, 127.2, 123.9, 123.8, 120.5, 116.3, 53.4 (d, J =59.5 Hz); ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3) δ : 34.1; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{P}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 486.1617, found 486.1613.

2-(3,5-二甲基苯基)-2-(二苯基磷酰基)-2-(4-羟基苯基)乙腈(**3m**): 用乙酸乙酯/石油醚($V:V=3:7$)为洗脱剂, 得到 35.9 mg 白色固体, 收率 82%. m.p. 203~205 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.90 (s, 1H), 7.72 (ddd, J =32.2, 11.3, 7.5 Hz, 4H), 7.61~7.47 (m, 2H), 7.45~7.29 (m, 6H), 7.17 (s, 2H), 6.88 (s, 1H), 6.77 (d, J =8.7 Hz, 2H), 2.16 (s, 6H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 157.5, 138.3, 133.9, 133.9, 133.3, 133.2, 133.1, 133.0, 133.0, 132.9, 132.9, 132.9, 130.7, 130.6, 130.3, 129.5, 129.3, 128.7, 128.5, 128.4, 127.1, 127.1, 124.0, 124.0, 120.7, 116.1, 53.5 (d, J =59.9 Hz), 21.5; ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3) δ : 33.9; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{P}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 438.1617, found 438.1614.

2-(4-氯苯基)-2-(二苯基磷酰基)-2-(4-羟基苯基)乙腈(**3n**): 用乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:3$)为洗脱剂, 得到 38.2 mg 乳白色油状物, 收率 86%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.93~7.82 (m, 4H), 7.59~7.51 (m, 2H), 7.51~7.42 (m, 4H), 7.34~7.28 (m, 2H), 7.24~7.14 (m, 6H), 5.04 (s, 1H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 151.1, 151.1, 134.6, 134.2, 132.8, 132.8, 131.9, 131.9, 131.9, 131.8, 131.7, 131.4, 131.4, 130.3, 130.3, 129.6, 129.2, 129.2, 128.9, 128.8, 121.8, 121.7, 119.2, 41.4; ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3) δ : 31.3; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{ClNO}_2\text{P}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 444.0915, found 444.0917.

2-(二苯基磷酰基)-2-(4-氟苯基)-2-(4-羟基苯基)乙腈(**3o**): 用乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:4$)为洗脱剂, 得到 35.9 mg 淡黄色油状物, 收率 84%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.85 (dd, J =12.6, 7.3 Hz, 4H), 7.58~7.49 (m, 2H), 7.49~7.40 (m, 4H), 7.26~7.13 (m, 6H), 7.08~6.91 (m, 2H), 5.03 (s, 1H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 163.6, 161.7, 151.1, 151.0, 132.8, 132.8, 132.0, 132.0, 131.9, 131.9, 131.9, 131.6, 131.6, 131.4, 131.4, 130.3, 130.3, 129.7, 129.6, 129.2, 128.9, 128.8, 121.7, 121.7, 119.5, 116.5, 116.3, 41.3; ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3) δ : 31.3; ^{19}F NMR (471 MHz, CDCl_3) δ : -113.3; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{FNO}_2\text{P}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 428.1210, found 428.1218.

2-(3-氯苯基)-2-(二苯基磷酰基)-2-(4-羟基苯基)乙腈(**3p**): 用乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:3$)为洗脱剂, 得到 34.6 mg 白色固体, 收率 78%. m.p. 130~132 $^\circ\text{C}$; ^1H

NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.93~7.81 (m, 4H), 7.58~7.50 (m, 2H), 7.50~7.40 (m, 4H), 7.31~7.11 (m, 8H), 5.03 (s, 1H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 151.1, 151.1, 137.6, 135.2, 132.8, 132.8, 131.9, 131.9, 131.8, 131.8, 131.4, 131.3, 131.3, 130.6, 130.2, 130.2, 129.3, 128.9, 128.8, 128.8, 128.0, 126.0, 121.8, 121.7, 119.0, 41.5; ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3) δ : 31.3; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{ClNO}_2\text{P}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 444.0915, found 444.0913.

2-(二苯基磷酰基)-2-(3-氟苯基)-2-(4-羟基苯基)乙腈(**3q**): 用乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:3$)为洗脱剂, 得到 35.5 mg 淡黄色油状物, 收率 83%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.93~7.82 (m, 4H), 7.59~7.51 (m, 2H), 7.51~7.42 (m, 4H), 7.32 (td, $J=8.0, 5.9$ Hz, 1H), 7.25~7.17 (m, 4H), 7.08 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.05~6.91 (m, 2H), 5.05 (s, 1H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 164.1, 162.1, 151.2, 151.1, 138.0, 138.0, 132.9, 132.8, 132.0, 131.9, 131.9, 132.9, 131.5, 131.4, 131.4, 131.0, 131.0, 130.3, 130.3, 129.3, 128.9, 128.8, 123.6, 123.5, 121.8, 121.8, 119.1, 115.7, 115.6, 115.2, 115.0, 41.7, 41.7; ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3) δ : 31.3; ^{19}F NMR (471 MHz, CDCl_3) δ : -111.1; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{FNO}_2\text{P}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 428.1210, found 428.1211.

2-(二苯基磷酰基)-2-(4-羟基苯基)-2-(萘-1-基)乙腈(**3r**): 用乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:3$)为洗脱剂, 得到 34.5 mg 白色固体, 收率 75%. m.p. 220~222 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.72 (s, 1H), 8.52 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 8.09~8.01 (m, 2H), 7.98 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.80 (d, $J=8.6$ Hz, 1H), 7.76~7.52 (m, 4H), 7.54~7.34 (m, 5H), 7.37~7.19 (m, 2H), 6.85 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 6.63 (d, $J=8.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (126 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 157.5, 134.6, 133.2, 133.2, 132.9, 132.7, 132.1, 132.0, 131.2, 130.5, 130.4, 130.1, 129.8, 129.7, 129.7, 129.5, 129.3, 129.2, 129.1, 129.0, 128.5, 127.8, 127.7, 126.4, 125.9, 124.5, 124.4, 121.8, 121.7, 120.0, 115.0, 51.0 (d, $J=57.0$ Hz); ^{31}P NMR (202 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 32.3; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{P}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 460.1461, found 460.1466.

2-(二苯基磷酰基)-2-(4-羟基苯基)-2-(萘-2-基)乙腈(**3s**): 用乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:3$)为洗脱剂, 得到 34.0 mg 乳白色油状物, 收率 74%. ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.76 (s, 1H), 8.06 (s, 1H), 7.93~7.86 (m, 2H), 7.83 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.75~7.60 (m, 6H), 7.60~7.48 (m, 5H), 7.48~7.35 (m, 4H), 6.73 (d, $J=8.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 157.5, 132.9, 132.4, 132.3, 132.2, 132.1, 131.9, 131.9, 129.9, 129.9,

129.7, 129.7, 128.7, 128.7, 128.6, 128.6, 128.5, 128.5, 128.3, 128.2, 127.5, 127.5, 127.4, 127.1, 126.9, 125.8, 125.7, 123.5, 123.5, 120.3, 115.5, 52.7 (d, $J=57.0$ Hz); ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3) δ : 33.7; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{P}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 460.1461, found 460.1463.

2-(二对甲苯基磷酰基)-2-(4-羟基苯基)-2-苯基乙腈(**4a**): 用乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:3$)为洗脱剂, 得到 37.6 mg, 白色固体, 收率 86%. m.p. 218~220 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.72 (s, 1H), 7.58~7.45 (m, 6H), 7.40 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.37~7.22 (m, 7H), 6.72 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 2.32 (d, $J=7.6$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (126 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 157.4, 143.0, 143.0, 134.4, 134.4, 132.3, 132.2, 129.7, 129.7, 129.1, 129.1, 129.0, 129.0, 128.5, 128.3, 128.3, 126.7, 126.6, 125.8, 125.8, 123.9, 123.8, 120.3, 115.4, 52.7 (d, $J=56.8$ Hz), 21.1; ^{31}P NMR (202 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 31.0; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{P}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 438.1617, found 438.1618.

2-(双(4-甲氧基苯基)磷酰基)-2-(4-羟基苯基)-2-苯基乙腈(**4b**): 用乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:3$)为洗脱剂, 得到 39.9 mg 白色固体, 收率 85%. m.p. 198~200 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 9.73 (s, 1H), 7.64~7.46 (m, 6H), 7.41 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.38~7.25 (m, 3H), 7.12~6.96 (m, 4H), 6.73 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 3.78 (d, $J=7.3$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 162.5, 157.4, 134.6, 134.3, 134.2, 129.8, 129.8, 128.6, 128.4, 128.3, 124.1, 121.1, 121.0, 120.5, 120.0, 119.9, 115.5, 114.2, 114.1, 114.0, 114.0, 55.4, 52.9 (d, $J=57.5$ Hz); ^{31}P NMR (162 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 30.9; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{NO}_4\text{P}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 470.1516, found 470.1518.

2-(双(3,5-二甲基苯基)磷酰基)-2-(4-羟基苯基)-2-苯基乙腈(**4c**): 用乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:3$)为洗脱剂, 得到 38.2 mg, 乳白色油状物, 收率 82%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.68~7.58 (m, 2H), 7.41~7.22 (m, 9H), 7.15 (s, 2H), 6.79 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 2.24 (d, $J=15.4$ Hz, 12H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 157.5, 138.2, 138.1, 138.1, 138.0, 134.7, 134.7, 134.7, 134.6, 134.5, 134.4, 130.8, 130.8, 130.7, 130.7, 130.5, 130.4, 129.4, 129.4, 129.0, 128.7 (d, $J=28.9$ Hz), 128.6, 128.4, 128.0, 127.9, 124.2, 124.1, 120.6, 116.1, 53.6 (d, $J=58.7$ Hz), 21.5; ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ : 35.1; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{P}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 466.1930, found 466.1933.

2-(二(萘-2-基)磷酰基)-2-(4-羟基苯基)-2-苯基乙腈(**4d**): 用乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:3$)为洗脱剂, 得到 40.8 mg 乳白色油状物, 收率 80%. ^1H NMR (400 MHz,

CDCl₃) δ : 8.37 (d, J =13.5 Hz, 1H), 8.26 (d, J =13.6 Hz, 1H), 7.92~7.77 (m, 6H), 7.77~7.65 (m, 4H), 7.65~7.49 (m, 3H), 7.49~7.35 (m, 3H), 7.26~7.19 (m, 3H), 6.83 (d, J =8.8 Hz, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 157.6, 136.0, 135.9, 135.6, 135.6, 135.1, 135.1, 135.1, 135.0, 134.2, 134.2, 132.4, 132.2, 132.2, 132.1, 130.8, 130.7, 129.5, 129.4, 129.4, 129.3, 129.0, 129.0, 128.9, 128.7, 128.5, 128.3, 128.3, 128.2, 128.0, 127.9, 127.5, 127.4, 127.3, 127.2, 127.1, 127.0, 126.7, 126.4, 125.6, 125.4, 123.9, 123.9, 120.6, 116.4, 53.8 (d, J =59.7 Hz); ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ : 34.6; HRMS (ESI) calcd for C₃₄H₂₅NO₂P [M+H]⁺ 510.1617, found 510.1612.

氰基(4-羟基苯基)(苯基)(甲基)膦酸二苄酯(4e): 用乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:3$)为洗脱剂, 得到 41.3 mg, 乳白色油状物, 收率 88%. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.86 (s, 1H), 7.63 (d, J =7.7 Hz, 2H), 7.53~7.39 (m, 5H), 7.39~7.27 (m, 6H), 7.27~7.10 (m, 4H), 6.85 (d, J =8.7 Hz, 2H), 5.12~4.95 (m, 2H), 4.86 (dd, J =20.7, 11.1 Hz, 2H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ : 151.5, 129.3, 129.2, 129.2, 128.0, 128.0, 123.2, 123.2, 122.8, 122.4, 122.2, 121.8, 121.7, 121.6, 121.5, 117.3, 117.3, 112.6, 112.5, 109.5, 63.2 (d, J =7.4 Hz), 63.1 (d, J =7.4 Hz), 45.3 (d, J =138.1 Hz); ³¹P NMR (202 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 16.5; HRMS (ESI) calcd for C₂₈H₂₅NO₄P [M+H]⁺ 470.1516, found 470.1519.

3.4 自由基捕获实验的一般步骤

将 1a (0.1 mmol)和 2 (0.105 mmol)溶解在色谱纯乙腈(1 mL)中, 室温下往溶液中加入 TEMPO (0.2 mmol), BHT (0.2 mmol)或者 1,1-二苯乙烯(0.2 mmol), 最后加入叔丁醇钠(0.02 mol). 混合物在室温下搅拌 1 h. 反应完成之后, 后处理和提纯步骤和上述相同, 得到产物 3a.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 1a~1s, 3a~3s, 4a~4e 的 NMR 图谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Bayne, J. M.; Stephan, D. W. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 765.
(b) Chen, X.; Kopecky, D. J.; Mihalic, J.; Jeffries, S.; Min, X.; Heath, J.; Deignan, J.; Lai, S.; Fu, Z.; Guimaraes, C.; Shen, S.; Li, S.; Johnstone, S.; Thibault, S.; Xu, H.; Cardozo, M.; Shen, W.; Walker, N.; Kayser, F.; Wang, Z. *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 3837.
(c) Demmer, C. S.; Krogsgaard-Larsen, N.; Bunch, L. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7981.
(d) Duffy, M. P.; Delaunay, W.; Bouit, P. A.; Hissler, M. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5296.
(e) Dutartre, M.; Bayardon, J.; Juge, S. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5771.
(f) George, A.; Veis, A. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4670.
- (g) Montchamp, J.-L. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 77.
(h) Nordheider, A.; Woollins, J. D.; Chivers, T. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10378.
(i) Queffelec, C.; Petit, M.; Janvier, P.; Knight, D. A.; Bujoli, B. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3777.
(j) Zhao, D.; Wang, R. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2095.
(k) Zhou, L.; Zhang, H.-W.; Tao, S.; Bassit, L.; Whitaker, T.; McBrayer, T. R.; Ehteshami, M.; Amiralaie, S.; Pradere, U.; Cho, J. H.; Amblard, F.; Bobeck, D.; Detorio, M.; Coats, S. J.; Schinazi, R. F. *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 3445.
(l) Li, N. S.; Frederiksen, J. K.; Piccirilli, J. A. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 1257.
(m) Ohata, K.; Terashima, S. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2244.
(n) Wakefield, Z. T.; Allen, S. E.; McCullough, J. F.; Sheridan, R. C.; Kohler, J. J. *J. Agric. Food Chem.* **1971**, *19*, 99.
(o) Baumgartner, T.; Reau, R. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4681.
(p) Bock, T.; Moehwald, H.; Mulhaupt, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1324.
(q) Caminade, A. M.; Majoral, J. P., *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3643.
(r) Joly, D.; Tondelier, D.; Deborde, V.; Delaunay, W.; Thomas, A.; Bhanuprakash, K.; Geffroy, B.; Hissler, M.; Reau, R. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 567.
(s) Kim, D.; Salman, S.; Coropceanu, V.; Salomon, E.; Padmaperuma, A. B.; Sapochak, L. S.; Kahn, A.; Bredas, J. L. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 247.
(t) Shimizu, G. K. H.; Vaidhyanathan, R.; Taylor, J. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1430.
(u) Walawalkar, M. G.; Roesky, H. W.; Murugavel, R. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 117.
- [2] (a) Grushin, V. V. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1629.
(b) Luehr, S.; Holz, J.; Boerner, A. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1708.
(c) Tang, W. J.; Zhang, X. M. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3029.
(d) Xia, H.; Yan, H.; Shen, C.; Shen, F.; Zhang, P. *Catal. Commun.* **2011**, *16*, 155.
(e) Yu, Y.-N.; Xu, M.-H. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 815 (in Chinese).
(于月娜, 徐明华, 化学学报, **2014**, *72*, 815.)
(f) Yu, Y.-N.; Xu, M.-H. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 655 (in Chinese).
(于月娜, 徐明华, 化学学报, **2017**, *75*, 655.)
- [3] (a) Hamels, D.; Dansette, P. M.; Hillard, E. A.; Top, S.; Vessieres, A.; Herson, P.; Jaouen, G.; Mansuy, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9124.
(b) Messiano, G. B.; da Silva, T.; Nascimento, I. R.; Lopes, L. M. X. *Phytochemistry* **2009**, *70*, 590.
(c) Wang, L.; Xie, Y.-B.; Huang, N.-Y.; Yan, J.-Y.; Hu, W.-M.; Liu, M.-G.; Ding, M.-W. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4010.
(d) Zhou, Q.; Qu, Y.; Mangrum, J. B.; Wang, X. *Chem. Res. Toxicol.* **2011**, *24*, 402.
(e) Leary, G. J. *Wood Sci. Technol.* **1980**, *14*, 21.
- [4] (a) Lam, K. H.; Gambari, R.; Yuen, C. W. M.; Kan, C. W.; Chan, P.; Xu, L.; Tang, W.; Chui, C. H.; Cheng, G. Y. M.; Wong, R. S. M.; Lau, F. Y.; Tong, C. S. W.; Chan, A. K. W.; Lai, P. B. S.; Kok, S. H. L.; Cheng, C. H.; Chan, A. S. C.; Tang, J. C. O. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 2266.
(b) Mondal, S.; Panda, G. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 28317.
(c) Ren, Y.; Baumgartner, T. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7792.
(d) Cao, Y.; Nagle, J. K.; Wolf, M. O.; Patrick, B. O. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4888.
(e) Thomas, B.; Régis, R. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4681.
(f) Wu, Z.-G.; Liang, X.; Zhou, J.; Yu, L.; Wang, Y.; Zheng, Y.-X.; Li, Y.-F.; Zuo, J.-L.; Pan, Y. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 6637.
(g) Remond, E.; Bayardon, J.; Takizawa, S.; Rousselin, Y.; Sasai, H.; Juge, S. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1870.
(h) Sues, P. E.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9322.
- [5] (a) Bhattacharya, A. K.; Thyagarajan, G. *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 415.

- (b) Rajeshwaran, G. G.; Nandakumar, M.; Sureshbabu, R.; Mo-hanakrishnan, A. K. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1270.
- [6] Pallikonda, G.; Chakravarty, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 944.
- [7] (a) Fujii, K.; Ito, S.; Mikami, K. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 12281.
(b) Matsude, A.; Hirano, K.; Miura, M. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3553.
(c) Montel, S.; Raffier, L.; He, Y.; Walsh, P. J. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1446.
- [8] (a) Errede, L. A.; Szwarc, M. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1958**, *12*, 301.
(b) Li, W.; Xu, X.; Zhang, P.; Li, P. *Chem.-Asian J.* **2018**, *13*, 2350.
(c) Parra, A.; Tortosa, M. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1524.
(d) Richter, D.; Hampel, N.; Singer, T.; Ofial, A. R.; Mayr, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 3203.
(e) Itoh, T. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1019.
- [9] (a) Jansen, R.; Gerth, K.; Steinmetz, H.; Reinecke, S.; Kessler, W.; Kirschning, A.; Mueller, R. *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 7739.
(b) Martin, H. J.; Magauer, T.; Mulzer, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5614.
(c) Peter, M. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1989**, *28*, 555.
(d) Turner, A. B. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1964**, *18*, 347.
(e) Takao, K.; Sasaki, T.; Kozaki, T.; Yanagisawa, Y.; Tadano, K.; Kawashima, A.; Shinonaga, H. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4291.
- [10] (a) Mei, G.-J.; Xu, S.-L.; Zheng, W.-Q.; Bian, C.-Y.; Shi, F. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 1414.
(b) Yuan, Z.; Wei, W.; Lin, A.; Yao, H. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3370.
(c) Wu, Z.; Wang, J. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 74 (in Chinese).
(吴自俊, 汪舰, 化学学报, **2017**, *75*, 74.)
- [11] (a) Wang, J.-Y.; Hao, W.-J.; Tu, S.-J.; Jiang, B. *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 1743.
(b) Lima, C. G. S.; Pauli, F. P.; Costa, D. C. S.; de Souza, A. S.; Forezi, L. S. M.; Ferreira, V. F.; da Silva, F. d. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2650.
(c) Wang, Z.; Zhu, Y.; Pan, X.; Wang, G.; Liu, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 3053.
(d) Yuan, H.; Kowah, J. A. H.; Jiang, J. *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*.
(e) Nigst, T. A.; Ammer, J.; Mayr, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 1353.
- (f) Shen, Y.; Qi, J.; Mao, Z.; Cui, S. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2722.
- (g) Lopez, A.; Parra, A.; Jarava-Barrera, C.; Tortosa, M. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 17684.
- (h) Dong, N.; Zhang, Z.-P.; Xue, X.-S.; Li, X.; Cheng, J.-P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 1460.
- (i) Mao, Y.; Wang, Z.; Wang, G.; Zhao, R.; Kan, L.; Pan, X.; Liu, L. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 7785.
- (j) Pan, X.; Wang, Z.; Kan, L.; Mao, Y.; Zhu, Y.; Liu, L. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 2414.
- (k) Lin, J.; Sun, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 4367 (in Chinese).
(林进, 孙伟, 有机化学, **2020**, *40*, 4367.)
- (l) Zuo, H.-D.; Hao, W.-J.; Zhu, C.-F.; Guo, C.; Tu, S.-J.; Jiang, B. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 4471.
- (m) Zuo, H.-D.; Ji, X.-S.; Guo, C.; Tu, S.-J.; Hao, W.-J.; Jiang, B. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 1496.
- [12] (a) Yang, B.; Yao, W.; Xia, X.-F.; Wang, D. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 4547.
(b) Xiong, B.; Wang, G.; Zhou, C.; Liu, Y.; Xu, W.; Xu, W.-Y.; Yang, C.-A.; Tang, K.-W. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 3273.
(c) Zhang, B.; Liu, L.; Mao, S.; Zhou, M.-D.; Wang, H.; Li, L. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 3898.
(d) Aher, Y. N.; Pawar, A. B. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 7536.
(e) Yuan, H.; Kowah, J. A. H.; Jiang, J. *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 151748.
(f) Arde, P.; Anand, R. V. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 5550.
(g) Wang, L.; Yang, F.; Xu, X.; Jiang, J. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 2002.
- [13] (a) Qi, Y.; Zhang, F.; Wang, L.; Feng, A.; Zhu, R.; Sun, S.; Li, W.; Liu, L. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 3522.
(b) Wang, L.; Wang, N.; Qi, Y.; Sun, S.; Liu, X.; Li, W.; Liu, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 3934 (in Chinese).
(王琳, 王楠, 齐越, 孙书涛, 刘希功, 李伟, 刘磊, 有机化学, **2020**, *40*, 3934.)
- [14] Itoh, T.; Nakanishi, E.; Okayama, M.; Kubo, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 269.

(Zhao, C.)