Selectfluor 氧化合成 2-芳基苯并噻唑的新方法

傅琴姣 张瑞芹 裘浣沂 马仁超* 马永敏*

(台州学院医药化工学院 浙江台州 318000)

摘要 开发了一种以芳基甲基酮或脂肪酮和 2-氨基苯硫酚为原料, 正丁醇为溶剂, 120 °C 条件下经 Selectfluor 氧化合成 2-取代苯并噻唑类衍生物的方法. 通过改变底物芳基甲基酮上的取代基可以获得具有生物活性的药物中间体.

关键词 选择性氟试剂; 2-芳基苯并噻唑; 芳基甲基酮; 2-氨基苯硫酚; 氧化

A New Method for the Synthesis of 2-Arylbenzothiazoles Oxidized by Selectfluor

Fu, Qinjiao Zhang, Ruiqin Qiu, Huanyi Ma, Renchao* Ma, Yongmin*

(School of Pharmaceutical and Chemical Engineering, Taizhou University, Taizhou, Zhejiang 318000)

Abstract 2-Arylbenzothiazoles were effectively synthesized via an oxidative process by Selectfluor in 1-butanol at 120 °C, using 2-arylbenzothiazoles and aryl/aliphatic ketones as starting materials. Bioactive pharmaceutical intermediates were obtained by selecting substituents on the ring of aryl methyl ketones.

Keywords Selectfluor; 2-arylbenzothiazole; aryl methyl ketone; 2-aminobenzenethiol; oxidation

苯并噻唑类化合物是一类重要而丰富的稠合杂环化合物, 具有广泛的生物活性, 如抗肿瘤、抗病毒、抗菌、抗溃疡及抗惊厥等作用^[1]. 含有苯并噻唑骨架的化合物广泛存在于各种药物^[2]、天然产物^[3]以及合成中间体^[4]中(图 1). 此外, 一些含有苯并噻唑骨架的分子也经常应用于工业染料^[5]和功能材料^[6]及 DNA 的定量检测^[7]. 因此, 苯并噻唑骨架的有效制备方法的研究引起了人们的广泛关注, 发展高效的此类化合物的合成方法非常必要.

迄今为止, 构建苯并噻唑骨架的合成方法有很多^[8], 主要分两种类型: 一种是将 2-氨基苯硫酚与芳香醇、醛、胺、芳香甲基酮、苯甲酸及其衍生物、腈或 β -酮酸酯缩合和环化^[9]; 另一种是芳基硫代苯甲酰胺化合物的金属催化分子内环化反应^[10]. 然而, 这些现有的方法存在一些缺陷, 比如反应步骤多、依赖于昂贵的金属催化剂、反应条件苛刻、适用范围窄或产率低等, 限制了它们的广泛应用. 因此, 开发有效的制备 2-取代苯并噻唑的方法是非常必要的. 2009 年, 马大为课题组^[11]报道了以 2-卤代苯胺和硫化物为原料, 在铜催化下合成 2-取代苯

图 1 含苯并噻唑骨架的代表性药物

Figure 1 Representative drugs containing benzothiazole skeleton

并噻唑的实用方法. 2012 年, 吴安心课题组^[12]开发了一种以碘或邻碘酰苯甲酸(IBX)介导的利用 2-氨基苯硫酚和芳香甲基酮、芳乙烯、芳乙炔、2-羟基芳基酮或 1-芳基乙醇经苯乙二醛中间体构建 2-芳基苯并噻唑骨架的方法. 同年, 邓国军课题组^[13a]发表了氧气促进的

* Corresponding authors. E-mail: marenchao@tzc.edu.cn; yongmin.ma@tzc.edu.cn

Received May 7, 2021; revised June 7, 2021; published online July 12, 2021.

Project supported by the Leading Innovative and Entrepreneur Team Introduction Program of Zhejiang (No. 2019R01005).

浙江省领军型创新团队(No. 2019R01005)资助项目.

合成 2-芳基苯并噻唑的新方法. 然而, 也有文献报道当使用二甲基亚砜(DMSO)时, 往往得到 2-芳基和 2-芳酰基苯并噻唑的混合产物^[13]. 芳基酮的 C(sp²)-C(sp³)键断裂并通过化学键的重组来构建结构多样的分子骨架已被科学家广泛关注^[14]. Selectfluor 作为一种亲电氟化试剂^[15]已成为最受欢迎的供氟试剂之一. 不仅如此, Selectfluor 还可以作为氧化剂参与一些官能团的氧化, 例如苄基醛的氧化^[16]、硫咪唑和芳酮的氧化关环^[17]和环氧酮的氧化开环^[18]. 受这些发现的启发, 我们尝试将 Selectfluor 应用于 2-氨基苯硫酚和芳基甲基酮的缩合环化反应, 并通过氧化芳基甲基酮的甲基实现碳-碳键断裂, 成功地合成了 2-芳基苯并噻唑类衍生物, 而另一种可能产物 2-芳酰基苯并噻唑并没有生成.

1 结果讨论

1.1 反应条件优化

为了优化 2-芳基苯并噻唑 **3** 的合成条件, 以苯乙酮 (**1a**) 和 2-氨基苯硫酚 (**2a**) 为反应模型, 以选择性氟试剂 Selectfluor 作为氧化剂, 首先, 探索了不同溶剂对反应的影响(表 1, Entries 1~11). 当以 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMA)、DMSO、四氢呋喃(THF)、二氧六环、甲苯或氯苯作为溶剂时, 都没有生成目标产物; 当使用甲醇和乙醇作为溶剂时, 在回流条件下可以生成少量目标产物, 收率分别为 17% 和 20%; 然后又尝试以高沸点的正丁醇及正辛醇作为溶剂, 在 120 °C 反应, 收率较大提高, 其中以正丁醇作溶剂为最好, 收率能达到 75%. 当该反应在氮气环境下进行时, 收率没有明显变化(表 1, Entry 12), 表明空气中的氧气并没有参与氧化反应. 然后考察了 Selectfluor 用量及反应时间对 **3aa** 收率的影响(表 1, Entries 13~16). 当 Selectfluor 的用量减少时, 产物的收率相应降低(表 1, Entries 13, 14); 当没有 Selectfluor 存在下, 该反应不会进行(表 1, Entry 15); 此外, 随着反应时间的缩短, 产物 **3aa** 的收率也相应地减少(表 1, Entries 16, 17). 然后又研究了反应温度对反应收率的影响(表 1, Entries 18, 19), 结果表明, 该反应在室温下完全不能进行转化; 当将反应温度升到 80 °C 时, 有少量产物地生成, 但薄层色谱(TLC)显示仍有大量原料剩余, 即使延长反应时间效果也不明显. 综上所述, 该反应的最佳反应条件为: 苯乙酮 (**1a**, 1 mmol)、2-氨基苯硫酚 (**2a**, 1.5 mmol) 和 Selectfluor (2 mmol), 以正丁醇作为溶剂、120 °C 下反应 12 h (Entry 10).

1.2 底物拓展

在最佳反应条件下, 进一步考察了在此反应条件下的底物普适性(表 2). 首先, 选择了不同取代的芳基乙酮

表 1 **3aa** 合成条件的优化^a

Table 1 Optimization of reaction conditions for the synthesis of **3aa**

Entry	Solvent	Selectfluor/equiv.	T/°C	Time/h	Yield/%
1	DMF	2	120	12	0
2	DMA	2	120	12	0
3	DMSO	2	120	12	Trace
4	THF	2	Reflux	12	0
5	1,4-Dioxane	2	Reflux	12	Trace
6	PhCH ₃	2	Reflux	12	Trace
7	PhCl	2	120	12	Trace
8	MeOH	2	Reflux	12	17
9	EtOH	2	Reflux	12	20
10	1-Butanol	2	120	12	75
11	1-Octanol	2	120	12	70
12 ^b	1-Butanol	2	120	12	73
13	1-Butanol	1	120	12	66
14	1-Butanol	0.5	120	12	42
15	1-Butanol	0	120	24	0
16	1-Butanol	2	120	6	50
17	1-Butanol	2	120	2	10
18	1-Butanol	2	r.t.	24	0
19	1-Butanol	2	80	24	25

^a Reaction conditions: **1a** (1 mmol), **2a** (1.5 mmol), solvent (2 mL) and Selectfluor at the indicated amount in a sealed tube at the indicated temperature for 12 h. ^b Reaction under N₂ atmosphere.

1 与 2-氨基苯硫酚 (**2a**) 反应. 结果表明, 除强吸电子基对硝基苯乙酮 (**1n**) 外, 无论是给电子基团还是吸电子基团取代的芳乙酮, 都具有耐受性并能获得中等至良好收率的目标化合物 **3aa**~**3ma**. 此外, 取代基的位置对收率没有明显影响, 譬如, 邻、间、对氯取代苯乙酮分别以 73%、60% 和 62% 的收率获得相应苯并噻唑类衍生物 (**3ca**, **3ea**, **3fa**). 另外, 二取代的芳乙酮也能以较好收率获得目标产物 (**3ia**~**3ma**). 值得说明的是, 当底物中含有活泼质子性官能团(NH₂, OH)时, 该反应也能顺利进行并取得较好的收率 (**3ha**: 73%, **3ma**: 56%). 化合物 **3ha** 和 **3ma** 是抗菌药物的关键前体, 具有抑制 DNA 螺旋酶和 α -葡萄糖苷酶活性的作用(图 2)^[19]. 为了进一步扩展底物的普适性, 尝试不同的芳杂环乙酮 (**1o**~**1r**) 与 2-氨基苯硫酚 (**2a**) 反应, 均能得到中等收率的目标产物 (40%~60%). 接着以 5-氯-2-氨基苯硫酚 (**2b**) 为底物来考察反应的耐受性, 发现反应都能顺利进行而且产率较高 (**3ab**~**3lb**, 66%~79%), 说明该反应具有很好的底物普适性. 另外, 当使用含有质子的底物时也能获得较好收率的目标产物 (**3mb**).

表 2 反应底物拓展^a

Table 2 Scope of the substrates

Entry	Product	Ar	R ¹	Yield/%
1	3aa	C ₆ H ₅	H	75 (72 ^b)
2	3ba	2-MeOC ₆ H ₄	H	75
3	3ca	2-ClC ₆ H ₄	H	73
4	3da	3-MeOC ₆ H ₄	H	68
5	3ea	3-ClC ₆ H ₄	H	60
6	3fa	4-ClC ₆ H ₄	H	62
7	3ga	4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	78
8	3ha	4-NH ₂ C ₆ H ₄	H	73
9	3ia	3,5-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	H	73
10	3ja	3,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	H	76
11	3ka	3,5-F ₂ C ₆ H ₃	H	70
12	3la	2,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	H	65
13	3ma	3-MeO-4-HO-C ₆ H ₃	H	56
14	3na	4-O ₂ NC ₆ H ₄	H	0
15	3oa	2-Thienyl	H	58
16	3pa	2-Benzothieryl	H	55
17	3qa	2-Benzofuryl	H	40
18	3ra	2-Naphthyl	H	60
19	3sa	4-CF ₃ C ₆ H ₄	H	74
20	3ab	C ₆ H ₅	5-Cl	79
21	3eb	4-FC ₆ H ₄	5-Cl	75
22	3fb	4-MeOC ₆ H ₄	5-Cl	66
23	3kb	3,5-F ₂ C ₆ H ₃	5-Cl	78
24	3lb	2,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	5-Cl	70
25	3mb	3-MeO-4-HO-C ₆ H ₃	5-Cl	67

^a Reaction conditions: **1** (1 mmol), **2** (1.5 mmol) and Selectfluor (2 mmol), 1-butanol (2 mL), 120 °C, 12 h; ^b 10 mmol scale.

S. aureus MIC = 7.81 μg/mL
E. fecalis MIC = 31.2 μg/mL
E. coli MIC = 15.6 μg/mL
K. pneumoniae MIC = 15.6 μg/mL

S. aureus MIC = 15.6 μg/mL
E. fecalis MIC = 31.2 μg/mL
E. coli MIC = 7.8 μg/mL
K. pneumoniae MIC = 3.9 μg/mL
 α-Glucosidase inhibition
 IC₅₀ = 52.7 ± 1.07 μmol/L

图 2 作为 DNA 螺旋酶和 α-葡萄糖苷酶抑制剂的苯并噻唑类药物

Figure 2 Benzothiazoles as DNA gyrase and α-glucosidase inhibitors

此外,也尝试了脂肪酮和其它芳酮对该反应的耐受性。当使用脂肪酮与 **2a** 反应时,发现频哪酮(**1t**)和 2-戊酮(**1u**)能以良好的收率获得目标化合物(**3ta** 和 **3ua**) (Scheme 1, a), 但以丙酮为底物时却仅得到缩合的产物 **4** (Scheme 1, b)。当以苯丙酮(**1w**)和 1,6-二苯基-1,6-己二酮(**1x**)为底物和 **2a** 反应时,产物均为 **3aa**, 收率中等 (Scheme 1, c, d)。令人遗憾的是,当以丁-3-烯-2-酮代替苯乙酮进行该反应时,并没有得到期望的苯并噻唑化合物。

图式 1 其它类型酮与 **2a** 的反应Scheme 1 Reactions of other ketones with **2a**

另外,又进一步考察反应的实用性,放大反应规模,结果显示,克级规模反应对收率无明显影响(表 2, Entry 1)。

1.3 可能的反应机理

为了验证此反应并不是自由基反应历程,在该反应中加入了 2 equiv. 的 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)作为自由基捕获剂,结果发现,TEMPO 的加入对该反应产率没有明显影响(Scheme 1, e)。基于以上实验结果,结合文献调研^[9g,12b,13a],提出了此化合物合成可能的反应机理(Scheme 2)。苯乙酮(**1a**)先与 2-氨基苯硫酚(**2a**)反应形成亚胺,得到中间体 **A**, 中间体 **A** 容易关环形成 **B**, 再通过氟试剂氧化甲基成甲酰基得中间体 **C**, 最后脱去

一分子甲醛得到目标产物 **3aa**, 其中中间体 **B** 和 **C** 分别通过气质联用色谱确认。

图式 2 合成 2-芳基苯并噻唑可能的反应机理

Scheme 2 Possible mechanism for the synthesis of 2-aryl-benzothiazoles

2 结论

总之, 发展了一条以苯乙酮和 2-氨基苯硫酚为原料, 经选择性氟试剂 Selectfluor 催化氧化合成 2-芳基苯并噻唑骨架的新方法. 该方法具有原料易得、反应选择性好(只得到专一产物 2-芳基苯并噻唑, 没有生成 2-芳酰基苯并噻唑)、条件温和及转化率高等优点, 拓展了 Selectfluor 作为氧化剂的使用范围。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

所有试剂和溶剂均来自商业来源. 所有反应均采用薄层色谱法(TLC)进行监测. 薄层色谱分析均在预涂硅胶板(青岛海阳化工有限公司)进行. 以石油醚和乙酸乙酯为洗脱剂, 在硅胶(240~400 目)上进行柱层析. 以四甲基硅烷为内标, CDCl_3 为溶剂, 在核磁共振波谱仪(400 MHz)上记录了 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱(400 和 101 MHz). 熔点用 WRS-1B 仪器测定. 高分辨质谱用 Q-TOF-Premier 质谱仪获得。

3.2 2-取代苯并噻唑 **3aa**~**3mb** 的合成

以 **3aa** 合成为例, 将苯乙酮(**1a**, 120 mg, 1 mmol)、2-氨基苯硫酚(**1b**, 125 mg, 1 mmol), Selectfluor (710 mg, 2 mmol)和正丁醇(2 mL)加入密封反应管中, 在 120 °C 回流反应 12 h, TLC 检测反应物消失后, 加入 10 mL 水, 并用乙酸乙酯(8 mL×3)萃取, 合并有机相, 加入饱和氯化钠溶液(10 mL)洗涤, 无水硫酸钠干燥, 浓缩滤液, 所得粗产物用硅胶柱层析[洗脱剂: 石油醚/乙酸乙酯, V : V =4:1]纯化分离得到目标化合物 **3aa**。

2-苯基苯并噻唑(**3aa**): 黄色固体, 收率 75%. m.p. 100~102 °C (Lit.^[20a] 102~104 °C); ^1H NMR (400

MHz, CDCl_3) δ : 8.06~8.12 (m, 3H), 7.91 (d, J =8.0 Hz, 1H), 7.48~7.52 (m, 4H), 7.39 (td, J =8.0, 0.8 Hz, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 168.12, 154.15, 135.07, 133.63, 131.00, 129.05, 127.58, 126.35, 125.22, 123.25, 121.65; ESI-MS m/z : 212 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

2-(2-甲氧基苯基)苯并噻唑(**3ba**): 红色固体, 收率 75%. m.p. 99~102 °C (Lit.^[20b] 102~103 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.53 (dd, J =7.9, 1.8 Hz, 1H), 8.09 (d, J =8.0 Hz, 1H), 7.93 (d, J =8.0 Hz, 1H), 7.44~7.51 (m, 2H), 7.37 (td, J =8.0, 0.8 Hz, 1H), 7.14 (td, J =8.1, 1.1 Hz, 1H), 7.07 (d, J =8.0 Hz, 1H), 4.06 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 163.14, 157.23, 152.14, 136.11, 131.79, 129.55, 125.90, 124.59, 122.78, 122.27, 121.21, 121.18, 111.67, 55.73; ESI-MS m/z : 242 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

2-(2-氯苯基)苯并噻唑(**3ca**): 黄色固体, 收率 73%. m.p. 64~66 °C (Lit.^[20b] 71~73 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.20~8.22 (m, 1H), 8.14 (d, J =8.2 Hz, 1H), 7.95 (d, J =8.0 Hz, 1H), 7.51~7.55 (m, 2H), 7.40~7.45 (m, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 164.21, 152.53, 136.14, 132.74, 132.30, 131.79, 131.18, 130.84, 127.15, 126.33, 125.47, 123.49, 121.43; ESI-MS m/z : 246 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

2-(3-甲氧基苯基)苯并噻唑(**3da**): 白色固体, 收率 68%. m.p. 75~77 °C (Lit.^[20c] 81.5~82 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.07 (d, J =8.1 Hz, 1H), 7.88 (d, J =7.9 Hz, 1H), 7.66~7.68 (m, 1H), 7.63 (td, J =7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.48 (td, J =7.2, 1.2 Hz, 1H), 7.34~7.39 (m, 2H), 7.02 (dd, J =8.0, 2.4 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 167.95, 160.05, 154.06, 135.10, 130.06, 126.34, 125.25, 123.26, 121.64, 120.25, 117.35, 112.02, 55.52; ESI-MS m/z : 242 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

2-(3-氯苯基)苯并噻唑(**3ea**): 白色固体, 收率 60%. m.p. 92~93 °C (Lit.^[20d] 95.7~96.5 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.10 (t, J =1.6 Hz, 1H), 8.07 (d, J =8.0 Hz, 1H), 7.92 (dt, J =7.6, 1.6 Hz, 1H), 7.88 (d, J =8.0 Hz, 1H), 7.49 (td, J =7.2, 1.2 Hz, 1H), 7.36~7.45 (m, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 166.28, 153.99, 135.27, 135.16, 135.09, 130.86, 130.26, 127.40, 126.55, 125.70, 125.58, 123.47, 121.71; ESI-MS m/z : 246 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

2-(4-氯苯基)苯并噻唑(**3fa**): 红色固体, 收率 62%. m.p. 98~101 °C (Lit.^[20a] 106~108 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.06 (d, J =8.0 Hz, 1H), 8.02 (d, J =8.0 Hz, 2H), 7.90 (d, J =8.0 Hz, 1H), 7.49 (t, J =9.2 Hz, 1H), 7.46 (d, J =8.0 Hz, 2H), 7.39 (t, J =7.6 Hz, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 166.62, 154.08, 137.04, 135.06,

132.13, 129.28, 128.72, 126.49, 125.42, 123.31, 121.66; ESI-MS m/z : 246 ($[M+H]^+$).

2-(4-甲基苯基)苯并噻唑(**3ga**): 白色固体, 收率 78%. m.p. 72~74 °C (Lit.^[20d] 87~88 °C); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.05 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.98 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.88 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 7.47 (td, $J=8.3, 1.2$ Hz, 1H), 7.36 (td, $J=8.0, 1.2$ Hz, 1H), 7.28 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 2.41 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 168.27, 154.18, 141.45, 134.96, 130.96, 129.75, 127.50, 126.27, 125.03, 123.06, 121.60, 21.56; ESI-MS m/z : 226 ($[M+H]^+$).

2-(4-氨基苯基)苯并噻唑(**3ha**): 白色固体, 收率 73%. m.p. 120~122 °C (Lit.^[9g] 120~122 °C); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.99 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.90 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.85 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.44 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.32 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.73 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 4.00 (brs, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 168.52, 154.27, 149.24, 134.60, 129.15, 126.06, 124.45, 123.97, 122.50, 121.41, 114.79; ESI-MS m/z : 227 ($[M+H]^+$).

2-(3, 5-二甲氧基苯基)苯并噻唑(**3ia**)^[9g]: 无色油状液体, 收率 73%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.074 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.88 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.49 (td, $J=7.6, 1.3$ Hz, 1H), 7.38 (td, $J=7.6, 0.8$ Hz, 1H), 7.25 (d, $J=2.4$ Hz, 2H), 6.59 (t, $J=2.3$ Hz, 1H), 3.88 (s, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 167.97, 161.13, 153.97, 135.39, 135.07, 126.33, 125.29, 123.25, 121.61, 105.45, 103.43, 55.64; ESI-MS m/z : 272 ($[M+H]^+$).

2-(3,4-二甲基苯基)苯并噻唑(**3ja**): 白色固体, 收率 76%. m.p. 96~98 °C (Lit.^[9g] 96~98 °C); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.05 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.88 (s, 1H), 7.86 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.46 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.34 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.23 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.31 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 168.46, 154.19, 140.17, 137.42, 134.96, 131.29, 130.26, 128.47, 126.20, 125.17, 124.93, 123.00, 121.55, 19.87, 19.74; ESI-MS m/z : 240 ($[M+H]^+$).

2-(3,5-二氟苯基)苯并噻唑(**3ka**): 白色固体, 收率 70%. m.p. 104~106 °C (Lit.^[9g] 104~106 °C); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.09 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.92 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.63 (dd, $J=7.6, 2.4$ Hz, 2H), 7.53 (td, $J=7.6, 1.3$ Hz, 1H), 7.43 (td, $J=7.8, 1.2$ Hz, 1H), 6.93 (tt, $J=7.6, 2.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 165.09 (t, $J=3.6$ Hz), 163.25 (dd, $J=248, 12.6$ Hz), 153.83, 136.56 (t, $J=9.8$ Hz), 135.12, 126.72, 125.90, 123.67, 121.75, 110.46 (dd, $J=19.3, 7.8$ Hz), 106.07 (t,

$J=25.2$ Hz); ESI-MS m/z : 248 ($[M+H]^+$).

2-(2,4-二甲苯基)苯并噻唑(**3la**): 粉色固体, 收率 65%. m.p. 31~33 °C (Lit.^[9g] 31~33 °C); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.08 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 7.90 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.67 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 7.49 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.38 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.15 (s, 1H), 7.11 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 2.64 (s, 3H), 2.38 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 168.19, 153.85, 140.20, 137.09, 135.51, 132.38, 130.57, 130.31, 126.88, 126.06, 124.93, 123.25, 121.32, 21.41, 21.32; ESI-MS m/z : 240 ($[M+H]^+$).

2-(3-甲氧基-4-羟基苯基)苯并噻唑(**3ma**): 白色固体, 收率 56%. m.p. 170~172 °C (Lit.^[20e] 171.4~173.6 °C); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.02 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.86 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J=1.6$ Hz, 1H), 7.53 (dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, 1H), 7.45 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.35 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 6.99 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.42 (br s, 1H), 3.96 (s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 168.14, 154.11, 148.53, 146.95, 134.86, 126.24, 124.86, 122.77, 121.97, 121.53, 114.72, 109.28, 56.22; ESI-MS m/z : 258 ($[M+H]^+$).

2-噻吩苯并噻唑(**3oa**): 黄色固体, 收率 58%. m.p. 99~101 °C (Lit.^[20b] 97~99 °C); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.03 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.85 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.66 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 7.50 (d, $J=5.2$ Hz, 1H), 7.46 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.37 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.14 (t, $J=4.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 161.42, 153.68, 137.34, 134.69, 129.33, 128.64, 128.07, 126.46, 125.25, 122.99, 121.48; ESI-MS m/z : 218 ($[M+H]^+$).

(2-苯并噻吩)苯并噻唑(**3pa**): 黄色固体, 收率 55%. m.p. 185~188 °C (Lit.^[9g] 185~188 °C); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.07 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.81~7.86 (m, 4H), 7.49 (td, $J=7.8, 1.2$ Hz, 1H), 7.36~7.42 (m, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 161.48, 153.70, 140.84, 139.55, 137.17, 135.02, 126.58, 126.17, 125.64, 125.32, 125.01, 124.60, 123.35, 122.62, 121.55; ESI-MS m/z : 268 ($[M+H]^+$).

(2-苯并呋喃)苯并噻唑(**3qa**): 黄色固体, 收率 40%. m.p. 189~191 °C (Lit.^[9g] 189~191 °C); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.13 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.94 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.69 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.63 (dd, $J=8.4, 0.9$ Hz, 1H), 7.54 (d, $J=0.8$ Hz, 1H), 7.53 (td, $J=7.6, 1.2$ Hz, 1H), 7.39~7.45 (m, 2H), 7.31 (td, $J=7.6, 0.8$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 157.60, 155.50, 153.85, 149.78, 134.70, 128.15, 126.70, 126.48, 125.67, 123.81, 123.51, 122.14, 121.69, 111.89, 107.59; ESI-MS m/z : 252

([M+H]⁺).

2-(2-萘)苯并噻唑(**3ra**): 黄色固体, 收率 60%. m.p. 110~112 °C (Lit.^[20b] 126~127 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.57 (d, *J*=1.2 Hz, 1H), 8.22 (dd, *J*=8.6, 1.8 Hz, 1H), 8.12 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.93~7.99 (m, 3H), 7.87~7.90 (m, 1H), 7.49~7.58 (m, 3H), 7.41 (td, *J*=8.0, 1.2 Hz, 1H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 168.13, 154.23, 135.13, 134.61, 133.19, 130.98, 128.85 (2C), 127.89, 127.60, 127.49, 126.91, 126.42, 125.27, 124.45, 123.24, 121.67; ESI-MS *m/z*: 262 ([M+H]⁺).

2-(4-三氟甲基苯基)苯并噻唑(**3sa**): 白色固体, 收率 74%. m.p. 123~125 °C (Lit.^[20d] 129.8~131.5 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.21 (d, *J*=8.2 Hz, 2H), 8.11 (d, *J*=8.2 Hz, 1H), 7.94 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.76 (d, *J*=8.2 Hz, 2H), 7.53 (t, *J*=8.5 Hz, 1H), 7.44 (t, *J*=8.5 Hz, 1H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 166.09, 154.06, 136.79, 135.23, 132.48 (q, *J*=32.5 Hz), 127.80, 126.69, 126.03 (q, *J*=3.7 Hz), 125.82, 123.65, 121.78; ESI-MS *m/z*: 280 ([M+H]⁺).

2-叔丁基苯并噻唑(**3ta**)^[20d]: 无色液体, 收率 72%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.99 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 7.83 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.43 (t, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.31 (t, *J*=8.0 Hz, 1H), 1.52 (s, 9H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 181.83, 153.27, 134.98, 125.74, 124.52, 122.68, 121.46, 38.32, 30.76; ESI-MS *m/z*: 192 ([M+H]⁺).

2-丙基苯并噻唑(**3ua**): 红色油状液体^[20f], 收率 87%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.97 (d, *J*=8 Hz, 1H), 7.83 (d, *J*=8 Hz, 1H), 7.44 (t, *J*=7.6 Hz, 1H), 7.33 (t, *J*=7.6 Hz, 1H), 3.09 (t, *J*=7.6 Hz, 2H), 1.96~1.86 (m, 2H), 1.06 (t, *J*=7.4 Hz, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 172.23, 152.28, 135.18, 125.88, 124.65, 122.53, 121.50, 36.26, 23.12, 13.73; ESI-MS *m/z*: 178 ([M+H]⁺).

6-氯-2-苯基苯并噻唑(**3ab**): 白色固体, 收率 79%. m.p. 140~142 °C (Lit.^[20a] 135.5~136.7 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.03~8.08 (m, 3H), 7.79 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 7.47~7.51 (m, 3H), 7.35 (dd, *J*=8.4, 2.0 Hz, 1H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 169.94, 155.01, 133.33, 133.27, 132.34, 131.36, 129.12, 127.63, 125.67, 123.06, 122.32; ESI-MS *m/z*: 246 ([M+H]⁺).

6-氯-2-(4-氟苯基)苯并噻唑(**3eb**): 红色固体, 收率 75%. m.p. 139~142 °C (Lit.^[20g] 151~153 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.03~8.09 (m, 3H), 7.81 (t, *J*=7.2 Hz, 1H), 7.36 (dd, *J*=8.4, 2.0 Hz, 1H), 7.19 (t, *J*=8.4 Hz, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 168.56, 164.66 (d, *J*=251 Hz), 154.96, 133.29, 132.44, 129.63 (d, *J*=8.6

Hz), 129.62, 125.72, 123.01, 122.30, 116.28 (d, *J*=22.0 Hz); ESI-MS *m/z*: 264 ([M+H]⁺).

6-氯-2-(4-甲氧基苯基)苯并噻唑(**3fb**): 黄色固体, 收率 66%. m.p. 142~145 °C (Lit.^[20a] 136~138 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.00 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.99 (s, 1H), 7.76 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 7.31 (dd, *J*=8.4, 1.6 Hz, 1H), 6.99 (t, *J*=8.8 Hz, 2H), 3.88 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 169.70, 162.22, 155.10, 133.11, 132.17, 129.20, 126.06, 125.18, 122.63, 122.16, 114.44, 55.49; ESI-MS *m/z*: 276 ([M+H]⁺).

6-氯-2-(3,5-二氟苯基)苯并噻唑(**3kb**): 白色固体, 收率 78%. m.p. 155~157 °C (Lit.^[9g] 155~157 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.05 (d, *J*=1.6 Hz, 1H), 7.81 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 7.59 (d, *J*=6.0 Hz, 2H), 7.39 (dd, *J*=8.6, 2.0 Hz, 1H), 6.95 (tt, *J*=7.6, 2.3 Hz, 1H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 166.87 (t, *J*=3.5 Hz), 163.24 (dd, *J*=249, 12.5 Hz), 154.62, 136.14 (t, *J*=9.9 Hz), 133.33, 132.78, 126.40, 123.44, 122.42, 110.51 (dd, *J*=19.4, 7.9 Hz), 106.43 (t, *J*=25.3 Hz); HRMS (ESI) calcd. for C₁₃H₇ClF₂NS [M+H]⁺ 281.9950, found 281.9942.

6-氯-2-(2,4-二甲基)苯并噻唑(**3lb**): 黄色固体, 收率 70%. m.p. 104~106 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.06 (d, *J*=1.9 Hz, 1H), 7.81 (d, *J*=8.8 Hz, 1H), 7.66 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 7.36 (dd, *J*=8.4, 1.6 Hz, 1H), 7.16 (s, 1H), 7.12 (d, *J*=7.6 Hz, 1H), 2.64 (s, 3H), 2.39 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 170.10, 154.72, 140.59, 137.23, 133.69, 132.51, 132.04, 130.56, 129.89, 126.95, 125.37, 123.04, 121.98, 21.45, 21.30; HRMS (ESI) calcd. for C₁₅H₁₃ClNS [M+H]⁺ 274.0452, found 274.0463.

6-氯-2-(3-甲氧基-4-羟基苯基)苯并噻唑(**3mb**): 绿色固体, 收率 67%. m.p. 165~166 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.03 (d, *J*=1.4 Hz, 1H), 7.76 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 7.69 (d, *J*=1.6 Hz, 1H), 7.51 (dd, *J*=8.0 Hz, 1.6 Hz, 1H), 7.32 (dd, *J*=8.0 Hz, 1.6 Hz, 1H), 7.00 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 6.08 (br s, 1H), 4.01 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 169.97, 154.95, 148.87, 146.99, 133.09, 132.21, 125.83, 125.26, 122.55, 122.18, 122.09, 114.79, 109.29, 56.21; HRMS (ESI) calcd. for C₁₄H₁₁ClNO₂S [M+H]⁺ 292.0194, found 292.0196.

2,2-二甲基-2,3-二氢苯并噻唑(**4**)^[9g]: 无色油状液体, 收率 85%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.05 (dd, *J*=7.6, 0.8 Hz, 1H), 6.90 (td, *J*=7.6, 1.2 Hz, 1H), 6.75 (td, *J*=7.6, 0.8 Hz, 1H), 6.65 (dd, *J*=7.6, 0.8 Hz, 1H), 3.91 (br s, 1H), 1.71 (s, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 145.83, 128.53, 125.05, 122.12, 121.00, 111.48, 74.71,

31.65; ESI-MS m/z : 166 ($[M+H]^+$).

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

References

- (a) Zablotskaya, A.; Segal, I.; Geronikaki, A.; Eremkina, T.; Belyakov, S.; Petrova, M.; Shestakova, I.; Zveznicce, L.; Nikolajeva, V. *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, *70*, 846.
(b) Cai, J.; Sun, M.; Wu, X.; Chen, J.; Wang, P.; Zong, X.; Ji, M. *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, *63*, 702.
(c) Huang, S.-T.; Hsei, I. J.; Chen, C. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 6106.
(d) Djuidje, E. N.; Sciabica, S.; Buzzi, R.; Dissette, V.; Balzarini, J.; Liekens, S.; Serra, E.; Andreotti, E.; Manfredini, S.; Vertuani, S.; Baldisserotto, A. *Bioorg. Chem.* **2020**, *101*, 103960.
(e) Azam, M. A.; Suresh, B. *Sci. Pharm.* **2012**, *80*, 789.
- (a) Diao, P.-C.; Lin, W.-Y.; Jian, X.-E.; Li, Y.-H.; You, W.-W.; Zhao, P.-L. *Eur. J. Med. Chem.* **2019**, *179*, 196.
(b) Racane, L.; Pticek, L.; Fajdetic, G.; Tralic-Kulenovic, V.; Klobucar, M.; Pavelic, S. K.; Peric, M.; Paljetak, H. C.; Verbanac, D.; Starcevic, K. *Bioorg. Chem.* **2019**, *95*, 103537.
(c) Li, E.; Meng, Y.; Zhang, L.; Zhang, Y.; Zhou, R.; Liu, L.; Li, N.; Xin, J.; Zheng, J.; Shan, L.; Liu, H.; Zhang, Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 417 (in Chinese).
(李二冬, 孟娅琪, 张路野, 张洋, 周蕊, 刘丽敏, 栗娜, 辛景超, 郑甲信, 单丽红, 刘宏民, 张秋荣, 有机化学, **2020**, *40*, 417.)
- (a) Keri, R. S.; Patil, M. R.; Patil, S. A.; Budagumpi, S. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *89*, 207.
(b) Sumit, K. A.; Kumar, A.; Mishra, A. K. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2020**, *21*, 314.
- (a) Huang, X.; Meggers, E. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 833.
(b) Lu, H.-Y.; Barve, I. J.; Selvaraju, M.; Sun, C.-M. *ACS Comb. Sci.* **2020**, *22*, 42.
(c) Huo, X.; Li, W.; Zhang, B.; Chen, X.; Zhou, Y.; Zhang, J.; Han, X.; Dai, B. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 3356 (in Chinese).
(霍新玉, 李文斌, 张博雅, 陈晓飞, 周月婷, 张洁, 韩小强, 代斌, 有机化学, **2018**, *38*, 3356.)
(d) Jiang, K.; Cao, L.; Hao, Z.; Chen, M.; Cheng, J.; Li, X.; Xiao, P.; Chen, L.; Wang, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 2221 (in Chinese).
(蒋凯, 曹梁, 郝志峰, 陈美燕, 程洁鑫, 李晓, 肖萍, 陈亮, 王朝阳, 有机化学, **2017**, *37*, 2221.)
(e) Gabr, M. T.; El-Gohary, N. S.; El-Bendary, E. R.; El-Kerdawy, M. M.; Ni, N. *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27*, 380.
- (a) Guria, U. N.; Gangopadhyay, A.; Ali, S. S.; Maiti, K.; Samanta, S. K.; Manna, S.; Ghosh, A. K.; Uddin, M. R.; Mandal, S.; Mahapatra, A. K. *Anal. Methods* **2019**, *11*, 5447.
(b) Maliyappa, M. R.; Keshavayya, J.; Mahanthappa, M.; Shivaraj, Y.; Basavarajappa, K. V. *J. Mol. Struct.* **2020**, *1199*, 126959.
- (a) Zhang, F.; Xu, J.; Guo, X.; Yuan, B.; Huang, H.; Li, L. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *501*, 144054.
(b) Devi, A. S.; Aswathy, V. V.; Mary, Y. S.; Panicker, C. Y.; Armakovic, S.; Armakovic, S. J.; Ravindran, R.; Van Alsenoy, C. *J. Mol. Struct.* **2017**, *1148*, 282.
(c) Dzulkharnien, N. S. F.; Salleh, N. M.; Yahya, R.; Karim, M. R. *Soft Mater.* **2017**, *15*, 292.
- Wang, Y.; Zhou, R.; Liu, W.; Liu, C.; Wu, P. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 2950.
- (a) Zhang, J.; Liu, Y.; Zhang, Y.; Hu, L.; Han, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 1053 (in Chinese).
(张俊, 刘雅菲, 张育榕, 呼亮, 韩世清, 有机化学, **2021**, *41*, 1053.)
(b) Dai, X.; Zhu, Y.; Wang, Z.; Weng, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 1924 (in Chinese).
(戴小强, 朱亚波, 汪洲洋, 翁建全, 有机化学, **2017**, *37*, 1924.)
(c) Zhu, N.; Zhang, Z.; Gao, M.; Han, L.; Suo, Q.; Hong, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 1423 (in Chinese).
(竺宁, 张志伟, 高敏, 韩利民, 索全伶, 洪海龙, 有机化学, **2013**, *33*, 1423.)
(d) Yang, W.; Li, B.; Zhang, M.; Wang, S.; Ji, Y.; Dong, S. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 1313.
(e) Wan, J.-P.; Zhou, Y.; Liu, Y.; Sheng, S. *Green Chem.* **2016**, *18*, 402.
(f) Singh, M.; Vaishali, Paul, A. K.; Singh, V. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 4459.
- (a) Ferlin, F.; van der Hulst, M. K.; Santoro, S.; Lanari, D.; Vaccaro, L. *Green Chem.* **2019**, *21*, 5298.
(b) Fan, L.-Y.; Shang, Y.-H.; Li, X.-X.; Hua, W.-J. *Chin. Chem. Lett.* **2015**, *26*, 77.
(c) Samanta, S.; Das, S.; Biswas, P. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 11184.
(d) Mali, J. K.; Mali, D. A.; Telvekar, V. N. *Tetrahedron. Lett.* **2016**, *57*, 2324.
(e) Nagao, I.; Ishizaka, T.; Kawanami, H. *Green Chem.* **2016**, *18*, 3494.
(f) Sun, Y.; Jiang, H.; Wu, W.; Zeng, W.; Wu, X. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1598.
(g) Ma, R.; Ding, Y.; Chen, R.; Wang, Z.; Wang, L.; Ma, Y. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 310.
(h) Sharma, H.; Singh, N.; Jang, D. O. *Green Chem.* **2014**, *16*, 4922.
(i) Li, Z.; Dong, J.; Chen, X.; Li, Q.; Zhou, Y.; Yin, S.-F. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 9392.
(j) Liu, J.; Wang, C.; Ma, X.; Shi, X.; Wang, X.; Li, H.; Xu, Q. *Catal. Lett.* **2016**, *146*, 2139.
(k) Shi, X.; Guo, J.; Liu, J.; Ye, M.; Xu, Q. *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 9988.
- (a) Xu, Y.; Li, B.; Zhang, X.; Fan, X. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 9637.
(b) Mishra, N.; Singh, A. S.; Agrahari, A. K.; Singh, S. K.; Singh, M.; Tiwari, V. K. *ACS Comb. Sci.* **2019**, *21*, 389.
(c) Urzúa, J. I.; Contreras, R.; Salas, C. O.; Tapia, R. A. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 82401.
- Ma, D.; Xie, S.; Xue, P.; Zhang, X.; Dong, J.; Jiang, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4222.
- (a) Zhu, Y.-P.; Jia, F.-C.; Liu, M.-C.; Wu, A.-X. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4414.
(b) Zhu, Y.-P.; Lian, M.; Jia, F.-C.; Liu, M.-C.; Yuan, J.-J.; Gao, Q.-H.; Wu, A.-X. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9086.
- (a) Liao, Y.; Qi, H.; Chen, S.; Jiang, P.; Zhou, W.; Deng, G.-J. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 6004.
(b) Wang, J.; Zhang, X.-Z.; Chen, S.-Y.; Yu, X.-Q. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 245.
(c) Liu, S.; Chen, R.; Chen, H.; Deng, G.-J. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 3838.
- (a) Yu, X.-Y.; Chen, J.-R.; Xiao, W.-J. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 506.
(b) Wan, J.-P.; Gao, Y.; Wei, L. *Chem.-Asian J.* **2016**, *11*, 2092.
(c) Gan, L.; Yu, Q.; Liu, Y.; Wan, J.-P. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 1231.
(d) Gan, Y.; Zhang, N.; Huang, S.; Liu, Y. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 1686.
(e) Wang, G.; Guo, Y.; Wan, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 645 (in Chinese).
(王国栋, 郭艳辉, 万结平, 有机化学, **2020**, *40*, 645.)
- (a) Nyffeler, P. T.; Duron, S. G.; Burkart, M. D.; Vincent, S. P.; Wong, C.-H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *44*, 192.
(b) Syvret, R. G.; Butt, K. M.; Nguyen, T. P.; Bullecke, V. L.; Rieth, R. D. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4487.
- Lv, Y.; Sun, K.; Pu, W.; Mao, S.; Li, G.; Niu, J.; Chen, Q.; Wang, T. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 93486.
- Zhao, J.; Xiao, Q.; Chen, J.; Xu, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 5201.
- Wang, H.; Ren, S.; Zhang, J.; Zhang, W.; Liu, Y. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 6856.

- [19] (a) Shah, S.; Arshia; Javaid, K.; Zafar, H.; Khan, K. M.; Khalil, R.; Ul-Haq, Z.; Perveen, S.; Choudhary, M. I. *Bioorg. Chem.* **2018**, *78*, 269.
(b) Ghannam, I. A. Y.; Abd El-Meguid, E. A.; Ali, I. H.; Sheir, D. H.; El Kerdawy, A. M. *Bioorg. Chem.* **2019**, *93*, 103373.
- [20] (a) Deligeorgiev, T. G.; Kaloyanova, S.; Vasilev, A.; Vaquero, J. J., *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2010**, *185*, 2292.
(b) Fawzia, A. Q.; Ramadan, A. M.; Kamal, U. S. *Molecules* **2008**, *13*, 2908.
(c) Kiyofumi, I.; Chisa, H.; Kou, H.; Takayuki, D. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5147.
(d) Wang, Z.; Tang, R.; Li, J. *Chin. J. Chem.* **2011**, *29*, 314.
(e) Das, K.; Mondal, A.; Srimani, D. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10582.
(f) Xu, Z.-M.; Li, H.-X.; Young, D. J.; Zhu, D.-L.; Li, H.-Y.; Lang, J.-P. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 237.
(g) Song, Q.; Feng, Q.; Zhou, M. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5990.

(Zhao, C.)