叔丁醇钾促进的硒氰酸酯与腙反应合成硒缩醛

叶浩^a 任婷婷^{a,b} 吴新星^{*,a}^(a) 南通大学化学化工学院 江苏南通 226019^(b) 江苏华创检测技术服务有限公司 江苏南通 226019

摘要 以硒氰酸酯和腙为起始物,在碱存在条件下实现了一系列硒缩醛类化合物的合成.本方法对硒氰酸(杂)芳酯以及(杂)芳基、烷基等类型的腙都具有良好的底物适应性和优秀的官能团兼容性,同时适合克级反应制备,为硒缩醛类化合物的高效合成提供了一种实用的新策略.

关键词 硒氰酸酯;腙;硒缩醛;重排

^tBuOK-Promoted Reaction of Selenocyanates and Hydrazones for the Synthesis of SelenoacetalsYe, Hao^a Ren, Tingting^b Wu, Xinxing^{*,a}^(a) College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong, Jiangsu 226019^(b) Jiangsu Huachuang Testing Technical Service Co., Ltd., Nantong, Jiangsu 226019

Abstract A series of selenoacetals were synthesized from selenocyanates and hydrazones under base condition. (Hetero)aryl selenocyanate and (hetero)aryl, alkyl hydrazones can undergo the process successfully, and shows broad substrate scope and excellent functional group tolerance. This protocol is suitable for gram-scale preparation, providing an efficient and practical synthetic strategy toward selenoacetals.

Keywords selenocyanate; hydrazone; selenoacetal; rearrangement

硒缩醛具有二硒结构,是有机硒化合物中结构较特殊的一种,因其在酸性或碱性条件下具有良好的稳定性,从而成为了用途广泛的保护基团,是多种天然产物合成的关键中间体,在有机合成中具有广阔的应用前景^[1].此外,硒缩醛类化合物在生物机体调控方面具有独特的生物特性,如经常被用作抗氧化剂、酶抑制剂、抗肿瘤和抗感染药物、细胞因子诱导剂和免疫调节剂等^[2].因此,对硒缩醛类化合物的合成研究具有重要的价值.

在过去的几十年中,合成硒缩醛的方法主要有两种:第一种方法是和经典的醇酮法合成缩醛类似,以羰基化合物为底物,在质子酸或路易斯酸的催化下与两分子硒酚或硒醇作用,实现硒缩醛的高效合成(Scheme 1a)^[3].第二种方法是在强酸的作用下,通过硒基硼烷与缩醛的交换反应合成相应的硒缩醛骨架(Scheme 1b)^[4].

以上两种路线为硒缩醛的合成提供了很好的思路,但是这些反应步骤通常存在需要较强的酸(如硫酸、三氟乙酸等)和相对较复杂甚至危险的起始原料等不足.因此,探索简洁和高效地合成硒缩醛的方法非常有意义.

硒氰酸酯作为一类高反应性分子,自1995年被报道以来,涉及其相关的化学反应得到了有机化学家们的广泛研究^[5].其中最为常见的反应是在金属催化下,通过硒氰键的断裂对富电子的不饱和键进行加成反应,进而实现不饱和键的双官能团化反应.Nakao和Werz等课题组^[6-7]在这一方面做出了大量的工作.此外,硒氰酸酯在碱的作用下可以生成二硒醚类化合物^[8],这种特性为拓展硒氰酸酯参与不同类型的反应奠定了基础.另一方面,腙作为一类安全、稳定、易得的卡宾前体,在有机合成中占据着十分重要的地位^[9].Barluenga、王剑波、梁永民以及黄学良等课题组在这一领域进行了深入系

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

Received June 25, 2021; revised July 28, 2021; published online August 24, 2021.

Project supported by the Program of High-level Talents of Nantong University (No. 03083031).

南通大学高层次人才科研基金(No. 03083031)资助项目.

统的研究^[10-14]. 基于对硒氰酸酯和胂类化合物性质的了解, 我们设想在碱的促进作用下, 硒氰酸酯产生二硒醚^[8c], 随后与原位产生的重氮卡宾作用, 通过经典的斯蒂文斯重排反应^[15], 快速地构建硒缩醛骨架, 这种策略为硒缩醛提供了一种更加快捷高效的合成方法(Scheme 1c).

Previous work

This work

图式 1 硒缩醛类化合物的合成

Scheme 1 Synthesis of selenoacetals

1 结果与讨论

选取硒氰酸苯酯(**1a**)和 *N*-对甲苯磺酰胂 **2a** 作为模型底物进行反应条件的优化, 结果如表 1 所示. 首先, 以 1,4-二氧六环为溶剂, 在对不同类型的碱进行筛选后发现, 无机碱如碳酸钾、碳酸铯对反应有一定的促进作用, 产率在 30%左右, 而氢氧化钾对反应是无效的. 有机叔丁氧盐型的碱均可以使反应得到较好的收率, 其中叔丁醇钾作为碱的反应效果最好(表 1, Entry 6), 而三乙胺不能使底物转化为产物(Entry 7). 随后, 在以叔丁醇钾作碱的条件下, 进一步筛查了溶剂对反应效果的影响. 总的来说, 常见的溶剂如甲苯、四氢呋喃、乙腈、乙二醇二甲醚以及 1,2-二氯乙烷都能够使该反应有效地转化, 其中乙腈可以得到最高的收率(Entry 10, 产率 87%), 而大极性溶剂如 *N,N*-二甲基甲酰胺和二甲基亚砷则抑制反应的发生(Entries 13, 14). 最后, 调节碱的量, 没有使反应的收率有明显增加(Entries 15, 16).

在确定了最优的反应条件之后, 对芳环或杂芳环的

表 1 反应条件优化^a

Table 1 Optimization of reaction conditions

Entry	Base	Solvent	T/°C	Yield ^b /%
1	K ₂ CO ₃	Dioxane	90	34
2	Cs ₂ CO ₃	Dioxane	90	26
3	KOH	Dioxane	90	Trace
4	^t BuOLi	Dioxane	90	59
5	^t BuONa	Dioxane	90	65
6	^t BuOK	Dioxane	90	69
7	Et ₃ N	Dioxane	90	Trace
8	^t BuOK	Toluene	90	73
9	^t BuOK	THF	60	56
10	^t BuOK	MeCN	80	87
11	^t BuOK	DCE	80	39
12	^t BuOK	DME	80	51
13	^t BuOK	DMF	100	Trace
14	^t BuOK	DMSO	100	Trace
15 ^c	^t BuOK	MeCN	80	74
16 ^d	^t BuOK	MeCN	80	89

^a Reaction conditions unless otherwise noted: **1a** (0.4 mmol), **2a** (0.3 mmol), MeCN (2.0 mL), base (0.8 mmol), 12 h under air atmosphere. ^b Isolated yields. ^c With 0.6 mmol of ^tBuOK. ^d With 1.0 mmol of ^tBuOK.

胂类化合物的反应规模进行了考察. 如表 2 所示. 对于单取代的芳胂, 无论是供电子(甲氧基、甲基、甲硫基)还是吸电子取代基(氟、氯), 在苯环上的不同位置都表现出了良好的反应活性(表 2, **3a**~**3h**). 含甲氧基、甲氧基; 甲氧基、甲基; 甲基、甲基; 甲基、氟; 氟、氯以及含氧杂环的二取代芳胂, 反应都能顺利进行并以良好到优秀的产率实现对应的目标产物(表 2, **3i**~**3p**). 2,4,6-三取代的芳胂也可以参与反应得到相应的产物(表 2, **3q**), 这一成功的例子说明空间位阻对该反应几乎没有影响. 此外, 蔡基结构的芳胂也可以顺利地应用于该反应(表 2, **3r**). 值得一提的是, 杂芳胂对于该反应也表现了良好的兼容性. 如呋喃、噻吩以及吡啶类胂都适用于该反应体系, 并取得较高的产率(表 2, **3s**~**3v**).

接下来考察了硒氰酸酯的底物范围, 如表 3 所示. 对于邻甲基、间甲氧基以及对甲氧基取代的硒氰酸苯酯, 反应均能以不错的产率得到目标产物(表 3, **3w**~**3y**). 吸电子基团(如氯、三氟甲氧基、氟、三氟甲基)取代的底物同样具有很好的兼容性(表 3, **3z**~**3ac**). 二取代(如甲基、甲基; 氟、氟)的底物也能顺利地参与反应(表 3, **3ad**, 产率 72%; **3ae**, 产率 61%). 三甲氧基取代的硒氰酸苯酯也是有效的底物, 可以以较高的产率得到目标产物(表 3, **3af**). 另外, 反应体系对含杂环的底物也可以有效兼容, 如含噻吩的硒氰酸酯(表 3, **3ag**).

表2 腈底物的范围^{a,b}
Table 2 Scope of hydrazones

^a Reaction conditions unless otherwise noted: **1a** (0.4 mmol), **2** (0.3 mmol), MeCN (2.0 mL), ^tBuOK (0.8 mmol), 12 h under air atmosphere. ^b Isolated yields. ^c Diphenyldiselenide instead of phenyl selenocyanate.

表3 硒氰酸酯底物的范围^{a,b}
Table 3 Scope of selenocyanates

^a Reaction conditions unless otherwise noted: **1** (0.4 mmol), **2a** (0.3 mmol), MeCN (2.0 mL), ^tBuOK (0.8 mmol), 12 h under air atmosphere. ^b Isolated yields.

值得一提的是,除了芳香腈,脂肪腈也是有效的反应底物.如表4所示,以环己烯甲醛、环戊烷甲醛、环己烷甲醛和苯乙醛衍生制备的脂肪腈,都能够很好地适用于反应体系,分别以不错的收率实现对应目标产物的合成(表4, **3ah~3ak**).对脂肪腈普适性的考察,进一步证实了本方法在合成结构多样性烷基硒缩醛类化合物方面的优势.

表4 脂肪腈底物的范围^{a,b}
Table 4 Scope of alkylhydrazones

^a Reaction conditions unless otherwise noted: **1e** (0.4 mmol), **2** (0.3 mmol), MeCN (2.0 mL), $t\text{BuOK}$ (0.8 mmol), 12 h under air atmosphere. ^b Isolated yields.

为了证明这种合成硒缩醛类化合物策略的实用性,实施了一个克级制备反应,如 Scheme 2 所示. **1e** (4.0 mmol)和 **2a** 反应在优化的条件下进行.结果表明,在最优的条件下以 77%的收率分离得到目标产物 **3y**.该收率与表 3 中 **3y** 的收率相差不大,这一实验结果充分说明,该反应体系同样适用于大规模克级制备反应.

2 结论

报道了在叔丁醇钾条件下,无需引入配体和特殊试

图式2 克级反应合成硒缩醛 **3y**

Scheme 2 Gram-scale synthesis of selenoacetal **3y**

剂,以硒氰酸酯和腈为起始物,实现一系列硒缩醛类化合物的合成.反应体系对硒氰酸芳酯、杂芳酯以及芳基、杂芳基、烷基等类型的腈都具有良好的底物适应性和优秀的官能团兼容性.该反应条件简单、温和、底物范围广,为硒缩醛类化合物的合成提供了高效、直接、实用的新合成方法.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

本研究中合成硒缩醛的反应在空气条件下进行,本实验所用到的硒氰酸酯底物和腈类底物均按照已知文献制备:硒氰酸酯由相应的硼酸制备^[16];腈由相应的醛为原料合成而得^[17].其它化学试剂和溶剂均为商业购得.产物采用硅胶(200~300 目)进行柱层析分离.核磁共振波谱以 CDCl_3 作为溶剂在 Bruker AVANCE 400 核磁共振仪中测试,化学位移以 TMS 为内标.高分辨质谱数据在配置了 TOF 离子源的质谱仪在 ESI 模式下测得.熔点通过 X-4A 熔点仪测试,测试前未经额外校正.

3.2 实验方法

在 25 mL 干燥的反应管中加入硒氰酸酯 **1** (0.4 mmol)、腈 **2** (0.3 mmol)以及叔丁醇钾(0.8 mmol),随后加入 2.0 mL 干燥的乙腈,所得的混合物在 80 °C 空气氛围下反应 12 h.待反应完成后,冷却至室温,用硅胶过滤,乙酸乙酯为洗脱剂,溶剂经减压旋蒸除去,残留物经硅胶柱过柱层析以石油醚和乙酸乙酯混合物($V:V=10:1$)为洗脱剂分离得到目标产物 **3**.

苯基亚甲基-双(苯基硒烷)(**3a**):淡黄色液体,69.9 mg,产率为 87%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.45~7.39 (m, 4H), 7.29~7.23 (m, 4H), 7.22~7.12 (m, 7H), 5.48 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 141.2, 134.5, 131.0, 128.9, 128.3, 128.0, 127.9, 127.5, 43.8. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{NaSe}_2$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$: 426.9475, found 426.9470.

(2-甲氧基苯基)亚甲基-双(苯基硒烷)(**3b**):淡黄色液体,61.3 mg,产率为 71%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.44 (dd, $J=7.7, 1.7$ Hz, 4H), 7.32 (d, $J=7.7$ Hz, 1H),

7.23~7.11 (m, 7H), 6.82 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 6.74 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 5.96 (s, 1H), 3.72 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 155.6, 134.2, 131.6, 129.7, 129.4, 128.7, 128.6, 127.7, 120.5, 110.6, 55.5. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{NaOSe}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 456.9580, found 456.9584.

(3-甲氧基苯基)亚甲基-双(苯基硒烷)(3c): 淡黄色液体, 66.5 mg, 产率为 77%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.47~7.39 (m, 4H), 7.22 (ddd, $J=14.4$, 7.8, 6.2 Hz, 6H), 7.11 (t, $J=7.9$ Hz, 1H), 6.88~6.83 (m, 1H), 6.80 (t, $J=2.1$ Hz, 1H), 6.70 (dd, $J=8.2$, 2.5 Hz, 1H), 5.45 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 159.3, 142.7, 134.5, 131.0, 129.3, 128.9, 128.1, 120.3, 113.6, 113.1, 55.2, 43.8. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{NaOSe}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 456.9580, found 456.9585.

(4-甲基苯基)亚甲基-双(苯基硒烷)(3d): 淡黄色液体, 69.1 mg, 产率为 83%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.35 (dt, $J=6.7$, 1.5 Hz, 4H), 7.13 (dddd, $J=14.7$, 8.6, 6.1, 2.7 Hz, 8H), 6.94 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 5.40 (s, 1H), 2.21 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 138.2, 137.3, 134.3, 131.2, 129.0, 128.9, 127.9, 127.8, 43.7, 21.1. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{NaSe}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 440.9631, found 440.9601.

(4-甲氧基苯基)亚甲基-双(苯基硒烷)(3e): 淡黄色固体, m.p. 97~99 °C. 76.9 mg, 产率为 89%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.42 (dt, $J=6.7$, 1.5 Hz, 4H), 7.26~7.16 (m, 8H), 6.77~6.69 (m, 2H), 5.49 (s, 1H), 3.75 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 158.8, 134.4, 133.2, 131.2, 129.1, 128.9, 127.9, 113.6, 55.2, 43.2. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{NaOSe}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 456.9580, found 456.9583.

(4-甲硫基苯基)亚甲基-双(苯基硒烷)(3f): 淡黄色固体, m.p. 102~104 °C. 75.3 mg, 产率为 84%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.47~7.38 (m, 4H), 7.29~7.17 (m, 8H), 7.11~7.04 (m, 2H), 5.45 (s, 1H), 2.44 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 138.0, 137.7, 134.5, 130.9, 128.9, 128.4, 128.1, 126.2, 43.2, 15.7. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{NaSSe}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 472.9352, found 472.9356.

(4-氟苯基)亚甲基-双(苯基硒烷)(3g): 淡黄色液体, 63.8 mg, 产率为 76%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.41 (dt, $J=6.8$, 1.5 Hz, 4H), 7.26~7.18 (m, 8H), 6.86 (t, $J=8.7$ Hz, 2H), 5.47 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 137.0, 137.0, 134.7, 130.6, 129.7, 129.6, 129.0, 128.2, 115.2, 115.0, 42.5; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -114.24. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NaFSe}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 444.9380, found 444.9380.

(4-氯苯基)亚甲基-双(苯基硒烷)(3h): 黄色固体, m.p. 43~45 °C. 63.8 mg, 产率为 73%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.45~7.38 (m, 4H), 7.26~7.12 (m, 10H), 5.43 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 139.8, 134.7, 134.6, 133.0, 130.5, 129.3, 129.0, 128.4, 128.3, 42.5. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NaClSe}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 460.9085, found 460.9090.

(2,5-二甲氧基苯基)亚甲基-双(苯基硒烷)(3i): 黄色固体, m.p. 51~53 °C. 73.0 mg, 产率为 79%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.47~7.42 (m, 4H), 7.26~7.18 (m, 6H), 6.87 (s, 1H), 6.69 (s, 1H), 5.94 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 153.3, 149.9, 134.3, 131.4, 130.5, 128.8, 127.8, 114.6, 114.1, 112.1, 56.2, 55.6. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NaO}_2\text{Se}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 486.9686, found 486.9690.

(2,3-二甲氧基苯基)亚甲基-双(苯基硒烷)(3j): 淡黄色液体, 71.1 mg, 产率为 77%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.50~7.40 (m, 4H), 7.27~7.15 (m, 6H), 7.10~7.03 (m, 1H), 6.95 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.74 (dd, $J=8.2$, 1.5 Hz, 1H), 5.96 (s, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.67 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 152.2, 145.4, 135.1, 134.2, 131.4, 128.9, 127.9, 123.8, 121.6, 111.5, 60.6, 55.8, 37.1. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NaO}_2\text{Se}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 486.9686, found 486.9670.

(4-甲氧基-3-甲基苯基)亚甲基-双(苯基硒烷)(3k): 淡黄色液体, 75.8 mg, 产率为 85%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.46~7.39 (m, 4H), 7.26~7.16 (m, 6H), 7.12~7.03 (m, 2H), 6.63 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 5.46 (s, 1H), 3.78 (s, 3H), 2.13 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 157.1, 134.3, 132.7, 131.5, 131.4, 130.3, 129.2, 128.8, 127.9, 126.5, 126.2, 109.4, 55.3, 43.6, 16.2. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NaOSe}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 470.9737, found 470.9745.

(3,5-二甲基苯基)亚甲基-双(苯基硒烷)(3l): 淡黄色液体, 69.7 mg, 产率为 81%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.47~7.39 (m, 4H), 7.28~7.19 (m, 6H), 6.86 (s, 2H), 6.80 (s, 1H), 5.41 (s, 1H), 2.22 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 141.0, 137.8, 134.4, 131.3, 129.3, 128.8, 128.0, 125.6, 44.3, 21.2. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NaSe}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 454.9788, found 454.9794.

(5-氟-2-甲基苯基)亚甲基-双(苯基硒烷)(3m): 淡黄色液体, 62.5 mg, 产率为 72%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.47~7.37 (m, 4H), 7.31~7.24 (m, 3H), 7.20 (dd, $J=8.1$, 6.4 Hz, 4H), 6.95 (dd, $J=8.4$, 5.8 Hz, 1H), 6.75 (td, $J=8.3$, 2.8 Hz, 1H), 5.74~5.57 (m, 1H), 2.10 (s,

3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 162.6, 160.1, 141.0, 134.6, 131.4, 131.3, 130.6, 130.0, 129.0, 128.3, 116.1, 115.9, 114.3, 114.1, 18.5; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -116.47. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NaFSe}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 458.9537, found 458.9534.

(4-氟-2-甲基苯基)亚甲基-双(苯基硒烷)(**3n**): 淡黄色液体, 60.8 mg, 产率为 70%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.52 (t, $J=8.3$ Hz, 1H), 7.41 (dt, $J=6.9$, 1.5 Hz, 4H), 7.30~7.16 (m, 6H), 6.85~6.67 (m, 2H), 5.68 (s, 1H), 2.12 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 162.7, 160.3, 134.8, 134.8, 134.6, 131.1, 131.0, 130.8, 128.9, 128.2, 116.6, 116.4, 113.3, 113.1, 19.4; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -115.10. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NaFSe}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 458.9537, found 458.9529.

(5-氯-2-氟苯基)亚甲基-双(苯基硒烷)(**3o**): 淡黄色液体, 61.0 mg, 产率为 67%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.50~7.42 (m, 4H), 7.34 (dd, $J=6.5$, 2.6 Hz, 1H), 7.25 (dddd, $J=16.0$, 8.4, 6.2, 2.0 Hz, 6H), 7.06 (ddd, $J=8.8$, 4.4, 2.6 Hz, 1H), 6.81 (t, $J=9.0$ Hz, 1H), 5.74 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 158.5, 156.1, 134.8, 130.3, 130.3, 130.0, 129.2, 129.1, 129.1, 128.8, 128.7, 128.5, 116.5, 116.3, 33.6; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -119.97. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{NaClFSe}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 478.8991, found 478.8990.

6-双(苯基硒基)甲基-2,3-二氢苯并[b][1,4]二恶英(**3p**): 淡黄色固体, m.p. 69~71 $^{\circ}\text{C}$. 79.1 mg, 产率为 86%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.48~7.41 (m, 4H), 7.26~7.17 (m, 6H), 6.86 (d, $J=2.2$ Hz, 1H), 6.77 (dd, $J=8.4$, 2.2 Hz, 1H), 6.69 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 5.41 (s, 1H), 4.20 (s, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 143.1, 142.9, 134.4, 134.3, 131.3, 128.9, 127.9, 121.0, 116.9, 116.8, 64.3, 64.2, 43.3. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NaO}_2\text{Se}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 484.9529, found 484.9531.

(2,4,6-三甲苯基)亚甲基-双(苯基硒烷)(**3q**): 淡黄色液体, 48.0 mg, 产率为 54%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.45~7.35 (m, 4H), 7.27~7.23 (m, 2H), 7.21~7.13 (m, 4H), 6.93~6.86 (m, 1H), 6.64 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 5.87 (s, 1H), 2.69 (s, 3H), 2.24 (s, 3H), 1.85 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 137.8, 136.8, 135.1, 135.1, 133.9, 131.6, 130.9, 128.9, 128.5, 128.1, 42.5, 21.5, 20.8, 20.5. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{NaSe}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 468.9944, found 468.9940.

蔡-2-亚甲基-双(苯基硒烷)(**3r**): 黄色固体, m.p. 114~116 $^{\circ}\text{C}$. 73.2 mg, 产率为 81%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.76 (t, $J=8.9$ Hz, 2H), 7.67~7.61 (m, 1H),

7.58~7.51 (m, 2H), 7.45~7.38 (m, 6H), 7.25~7.14 (m, 6H), 5.63 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 138.4, 134.5, 132.8, 132.7, 130.9, 128.9, 128.4, 128.1, 127.9, 127.6, 126.4, 126.2, 126.0, 44.2. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{NaSe}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 476.9631, found 476.9625.

2-(双(苯基硒基)甲基)-5-甲基咪唑(**3s**): 淡黄色液体, 54.4 mg, 产率为 67%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.67~7.57 (m, 1H), 7.52~7.45 (m, 4H), 7.31~7.26 (m, 3H), 7.25~7.22 (m, 2H), 5.91 (d, $J=3.1$ Hz, 1H), 5.76 (d, $J=3.1$ Hz, 1H), 5.44 (s, 1H), 2.25 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 152.2, 150.7, 134.8, 131.5, 130.7, 129.2, 128.9, 128.2, 127.7, 109.1, 106.4, 33.7, 13.7. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NaOSe}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 430.9424, found 430.9438.

3-(双(苯基硒基)甲基)噻吩(**3t**): 淡黄色液体, 58.8 mg, 产率为 72%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.43 (dt, $J=6.9$, 1.5 Hz, 4H), 7.27~7.19 (m, 7H), 7.12 (dd, $J=5.0$, 1.4 Hz, 1H), 6.86 (dd, $J=3.1$, 1.4 Hz, 1H), 5.58 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 141.5, 134.7, 130.8, 128.9, 128.1, 127.5, 126.0, 122.4, 37.3. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NaSSe}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 432.9039, found 432.9040.

2-(双(苯基硒基)甲基)噻吩(**3u**): 淡黄色液体, 62.0 mg, 产率为 76%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.48 (dt, $J=6.8$, 1.5 Hz, 4H), 7.31~7.21 (m, 6H), 7.16 (dd, $J=5.2$, 1.3 Hz, 1H), 6.86~6.73 (m, 2H), 5.75 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 145.7, 134.6, 131.0, 129.0, 128.3, 126.5, 126.3, 125.2, 36.2. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NaSSe}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 432.9039, found 432.9053.

3-(双(苯基硒基)甲基)吡啶(**3v**): 淡黄色液体, 49.2 mg, 产率为 61%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.36 (s, 2H), 7.61 (dt, $J=7.9$, 1.8 Hz, 1H), 7.48~7.37 (m, 4H), 7.30~7.17 (m, 6H), 7.13 (dd, $J=7.8$, 4.5 Hz, 1H), 5.46 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 148.8, 148.5, 135.6, 135.0, 130.0, 129.1, 128.5, 39.7. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NaNSe}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 427.9427, found 427.9409.

苯亚甲基-双((2-甲氧基苯基)硒烷)(**3w**): 淡黄色液体, 65.4 mg, 产率为 76%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.36 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.26~7.20 (m, 2H), 7.16~7.05 (m, 7H), 6.95 (dt, $J=8.5$, 4.3 Hz, 2H), 5.33 (s, 1H), 2.24 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 141.2, 140.6, 134.7, 132.4, 129.9, 128.3, 128.1, 127.9, 127.5, 126.4, 42.9, 22.6. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NaSe}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 454.9788, found 454.9793.

苯亚甲基-双((3-甲氧基苯基)硒烷)(**3x**): 淡黄色液体, 64.7 mg, 产率为 70%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ :

7.33~7.28 (m, 2H), 7.25~7.16 (m, 3H), 7.12 (t, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.03 (dt, $J=7.5, 1.3$ Hz, 2H), 6.93 (t, $J=2.0$ Hz, 2H), 6.78 (dd, $J=8.2, 2.6$ Hz, 2H), 5.51 (s, 1H), 3.68 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 159.4, 141.2, 131.9, 129.6, 128.3, 128.0, 127.5, 126.5, 119.1, 114.3, 55.2, 43.5. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NaO}_2\text{Se}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 486.9686, found 486.9667.

苯亚甲基-双((4-甲氧基苯基)硒烷)(3y): 淡黄色液体, 84.1 mg, 产率为 91%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.34 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 7.20~7.11 (m, 5H), 6.75~6.68 (m, 4H), 5.28 (s, 1H), 3.76 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 159.9, 141.5, 137.1, 128.1, 127.9, 127.3, 121.1, 114.4, 55.2, 45.0. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NaO}_2\text{Se}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 486.9686, found 486.9690.

苯亚甲基-双((4-氯苯基)硒烷)(3z): 淡黄色固体, m.p. 74~76 °C. 74.4 mg, 产率为 79%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.34~7.30 (m, 4H), 7.24~7.14 (m, 9H), 5.41 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 140.4, 136.1, 134.6, 129.1, 128.7, 128.4, 127.9, 127.9, 44.1. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{NaCl}_2\text{Se}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 494.8695, found 494.8677.

苯亚甲基-双((4-三氟甲氧基苯基)硒烷)(3aa): 淡黄色固体, m.p. 87~89 °C. 79.8 mg, 产率为 70%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.44~7.39 (m, 4H), 7.23~7.16 (m, 5H), 7.04 (d, $J=8.2$ Hz, 4H), 5.44 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 149.3, 149.3, 140.4, 136.3, 128.8, 128.5, 127.9, 127.9, 121.6, 121.3, 119.0, 44.3; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -57.84. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{NaF}_6\text{O}_2\text{Se}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 594.9121, found 594.9115.

苯亚甲基-双((3-氟苯基)硒烷)(3ab): 淡黄色液体, 58.7 mg, 产率为 67%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.31~7.11 (m, 11H), 6.94 (ddt, $J=9.2, 7.6, 2.4$ Hz, 2H), 5.53 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 163.5, 161.0, 140.3, 132.3, 132.3, 130.2, 130.1, 129.9, 129.9, 128.5, 127.9, 127.9, 121.1, 120.9, 115.3, 115.1, 43.7; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -111.84. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{NaF}_2\text{Se}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 462.9286, found 462.9299.

苯亚甲基-双((3-三氟甲基苯基)硒烷)(3ac): 淡黄色液体, 58.1 mg, 产率为 54%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.66~7.55 (m, 4H), 7.51 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.32 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.27~7.18 (m, 5H), 5.54 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 139.8, 137.7, 131.4, 131.3, 131.2, 131.2, 131.1, 131.0, 129.2, 128.6, 128.2, 127.9, 125.1, 125.0, 125.0, 122.2, 43.8; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -62.78. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{NaF}_6\text{Se}_2$

$[\text{M} + \text{Na}]^+$: 562.9222, found 562.9237.

苯亚甲基-双((2,3-二甲基苯基)硒烷)(3ad): 淡黄色液体, 66.0 mg, 产率为 72%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.36~7.26 (m, 4H), 7.21~7.12 (m, 3H), 7.03 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 6.92 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 5.36 (s, 1H), 2.25 (s, 6H), 2.23 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 141.2, 139.0, 137.2, 132.8, 132.7, 129.8, 128.2, 127.9, 127.4, 125.9, 43.6, 21.1, 19.2. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{NaSe}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 483.0101, found 483.0113.

苯亚甲基-双((2,4-二氟苯基)硒烷)(3ae): 淡黄色液体, 57.8 mg, 产率为 61%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.43~7.34 (m, 2H), 7.31~7.26 (m, 2H), 7.18 (q, $J=8.1, 7.2$ Hz, 3H), 6.75 (dtd, $J=13.7, 8.4, 2.7$ Hz, 4H), 5.67 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 164.9, 164.8, 164.0, 163.9, 162.4, 162.3, 139.6, 137.9, 137.8, 137.8, 137.7, 128.4, 128.0, 127.8, 112.5, 112.4, 112.1, 112.1, 111.9, 111.9, 104.4, 104.2, 104.1, 103.9, 42.0; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -96.86 (d, $J=9.4$ Hz), -107.95 (d, $J=9.4$ Hz). HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{NaF}_4\text{Se}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 498.9098, found 498.9101.

苯亚甲基-双((3,4,5-三甲氧基苯基)硒烷)(3af): 黄色固体, m.p. 106~108 °C. 103.6 mg, 产率为 89%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.29~7.18 (m, 5H), 6.62 (s, 4H), 5.45 (s, 1H), 3.81 (s, 6H), 3.72 (s, 12H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 153.0, 141.3, 138.3, 128.3, 127.5, 124.6, 112.2, 60.8, 56.1, 44.0. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{NaO}_6\text{Se}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 607.0109, found 607.0109.

3,3'-(苯亚甲基-双(硒二基))二噻吩(3ag): 淡黄色液体, 53.0 mg, 产率为 64%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.25 (dd, $J=2.8, 1.4$ Hz, 2H), 7.21 (td, $J=4.8, 3.3$ Hz, 7H), 6.94 (dd, $J=4.9, 1.2$ Hz, 2H), 5.32 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 141.2, 133.0, 130.3, 128.3, 127.8, 127.6, 125.9, 123.8, 44.2. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NaS}_2\text{Se}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 438.8603, found 438.8601.

环己烷-3-烯-1-亚甲基-双((4-甲氧基苯基)硒烷)(3ah): 淡黄色液体, 73.6 mg, 产率为 79%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.56~7.39 (m, 4H), 6.86~6.71 (m, 4H), 5.71~5.56 (m, 2H), 4.28 (d, $J=3.4$ Hz, 1H), 3.79 (d, $J=3.2$ Hz, 6H), 2.27~2.07 (m, 3H), 1.98 (dddd, $J=18.7, 13.2, 11.4, 4.8$ Hz, 3H), 1.57 (d, $J=10.6$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 159.7, 136.9, 136.8, 126.8, 126.1, 121.5, 121.3, 114.6, 114.6, 55.4, 55.2, 55.2, 39.5, 30.0, 27.1, 25.6. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{NaO}_2\text{Se}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 490.9999, found 490.9983.

环戊基亚甲基-双((4-甲氧基苯基)硒烷)(3ai): 淡黄

色液体, 74.5 mg, 产率为 82%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.52~7.43 (m, 4H), 6.83~6.73 (m, 4H), 4.31 (d, $J=5.7$ Hz, 1H), 3.80 (s, 6H), 2.41~2.22 (m, 1H), 1.92~1.75 (m, 2H), 1.69~1.66 (m, 2H), 1.58~1.38 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 159.7, 136.9, 121.3, 114.5, 55.2, 54.3, 45.9, 31.8, 25.8. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{NaO}_2\text{Se}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 478.9999, found 478.9996.

环己基亚甲基-双((4-甲氧基苯基)硒烷)(**3aj**): 淡黄色液体, 83.6 mg, 产率为 86%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.50~7.39 (m, 4H), 6.84~6.73 (m, 4H), 4.21 (d, $J=3.2$ Hz, 1H), 3.80 (s, 6H), 1.94~1.81 (m, 2H), 1.81~1.72 (m, 2H), 1.64 (ddt, $J=9.7, 6.5, 3.3$ Hz, 2H), 1.36 (tt, $J=14.3, 7.3$ Hz, 2H), 1.24~1.12 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 159.6, 136.8, 136.8, 121.7, 114.6, 56.6, 55.2, 43.6, 31.1, 26.2. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{NaO}_2\text{Se}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 493.0155, found 493.0157.

2-苯乙烷-1,1-二基-双((4-甲氧基苯基)硒烷)(**3ak**): 淡黄色液体, 88.5 mg, 产率为 93%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.48~7.40 (m, 4H), 7.30~7.21 (m, 3H), 7.14~7.07 (m, 2H), 6.84~6.75 (m, 4H), 4.40 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 3.79 (s, 6H), 3.16 (d, $J=7.2$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 159.9, 139.3, 137.3, 129.2, 128.2, 126.6, 120.4, 114.6, 55.2, 45.1, 43.1. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{NaO}_2\text{Se}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 500.9842, found 500.9856.

辅助材料(Supporting Information) 所有产物的 ^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

- [1] Clive, D. L. J. *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1049.
- [2] (a) Rao, C. V.; Wang, C.-Q.; Simi, B.; Rodriguez, J. G.; Cooma, I.; El-Bayoumy, K.; Reddy, B. S. *Cancer Res.* **2001**, *61*, 3647.
(b) Richie, J. P.; Kleinman, W.; Desai, D. H.; Das, A.; Amin, S. G.; Pinto, J. T.; El-Bayoumy, K. *Chem.-Biol. Interact.* **2006**, *161*, 93.
(c) Anan, Y.; Kimura, M.; Hayashi, M.; Koike, R.; Ogra, Y. *Chem. Res. Toxicol.* **2015**, *28*, 1803.
- [3] Dumont, W.; Krief, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1977**, *16*, 540.
- [4] Clive, D. L. J.; Menchen, S. M. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1883.
- [5] (a) Dong, T.; Nie, J.; Zhang, C. *Tetrahedron* **2018**, *74*, 5642.
(b) Yu, Y.; Zhou, Y.; Song, Z.; Liang, G. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 4958.
(c) Marpna, I. D.; Wanniang, K.; Lipon, T. M.; Risuklang Shangpliang, O.; Myrboh, B. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 1980.
(d) Mugeshe, G.; Du Mont, W.-W.; Sies, H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2125.
(e) Wu, Y.; Tian, X.; Zhang, H.; Chen, R.; Cao, T. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 1384 (in Chinese).
(吴燕, 田仙芝, 张海玲, 陈睿, 曹团武, 有机化学, **2020**, *40*, 1384.)
- [6] (a) Bürger, M.; Röttger, S. H.; Loch, M. N.; Jones, P. G.; Werz, D. *B. Org. Lett.* **2020**, *22*, 5025.
(b) Jacob, A.; Jones, P. G.; Werz, D. B. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 8720.
(c) Sun, M.; Xu, K.; Guo, B.; Zeng, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 2302 (in Chinese).
(孙名扬, 徐坤, 郭兵兵, 曾程初, 有机化学, **2021**, *41*, 2302.)
- [7] (a) Maity, P.; Paroi, B.; Ranu, B. C. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5748.
(b) Zhu, Y.-S.; Xue, Y.; Liu, W.; Zhu, X.; Hao X.-Q.; Song, M.-P. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 9106.
(c) Wu, D.; Qiu, J.; Li, C.; Yuan, L.; Yin, H.; Chen, F.-X. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 934.
- [8] (a) Cao, Y.; Jiang, L.; Yi, W. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 4360.
(b) Pan, C.; Liu, P.; Wu, A.; Li, M.; Wen, L.; Guo, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 2855 (in Chinese).
(潘超, 刘鹏, 武安国, 李明, 文丽荣, 郭维斯, 有机化学, **2020**, *40*, 2855.)
(c) Krief, A.; Dumont, W.; Delmotte, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1669.
(d) Wang, J.; Zhou, X.; Fan, W.; Du, S. *Acta Chim. Sinica* **1992**, *50*, 504 (in Chinese).
(王瑾, 周洵钧, 范伟强, 杜少斌, 化学学报, **1992**, *50*, 504.)
(e) Zhao, H.-R.; Liu, M.-Q.; Zhao, X.-J. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 2155 (in Chinese).
(赵华绒, 刘曼琼, 赵新建, 化学学报, **2007**, *65*, 2155.)
(f) Ge, Y.; Kong, J.; Yang, C.; Yang, Q.; Zhang, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 1760 (in Chinese).
(葛颜玉, 孔晶, 杨成根, 杨倩, 张旭, 有机化学, **2020**, *40*, 1760.)
- [9] (a) Zhang, Y.; Wang, J. *Top. Curr. Chem.* **2012**, *327*, 239.
(b) Zhu, D.; Chen, L.; Fan, H.; Yao, Q.; Zhu, S. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 908.
(c) Kaufman, G. M.; Cook, F. B.; Shechter, H.; Bayless, J. H.; Friedman, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5736.
- [10] (a) Barluenga, J.; Valdes, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7486.
(b) Barluenga, J.; Moriel, P.; Valdes, C.; Aznar, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5587.
(c) Barluenga, J.; Tomas-Gamasa, M.; Aznar, F.; Valdes, C. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 494.
(d) Barluenga, J.; Tomas-Gamasa, M.; Aznar, F.; Valdes, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 4993.
- [11] (a) Xiao, Q.; Zhang, Y.; Wang, J. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 236.
(b) Liu, Z.; Wang, J. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10024.
(c) Xia, Y.; Zhang, Y.; Wang, J. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2586.
(d) Xia, Y.; Qiu, D.; Wang, J. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13810.
(e) Zhou, Q.; Gao, Y.; Xiao, Y.; Yu, L.; Fu, Z.; Li, Z.; Wang, J. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 569.
(f) Liu, Z.; Zhang, Y.; Wang, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 687 (in Chinese).
(刘振兴, 张艳, 王剑波, 有机化学, **2013**, *33*, 687.)
- [12] (a) Chen, Z.-S.; Duan, X.-H.; Wu, L.-Y.; Ali, S.; Ji, K.-G.; Zhou, P.-X.; Liu, X.-Y.; Liang, Y.-M. *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 6918.
(b) Wu, X.-X.; Shen, Y.; Chen, W.-L.; Chen, S.; Hao, X.-H.; Xia, Y.; Xu, P.-F.; Liang, Y.-M. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8031.
(c) Ye, Y.-Y.; Zhou, P.-X.; Luo, J.-Y.; Zhong, M.-J.; Liang, Y.-M. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10190.
(d) Zhou, P.-X.; Ye, Y.-Y.; Liang, Y.-M. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5080.
- [13] (a) Ren, X.; Zhu, L.; Yu, Y.; Wang, Z.-X.; Huang, X. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 3251.
(b) Zhu, L.; Ren, X.; Yu, Y.; Ou, P.; Wang, Z.-X.; Huang, X. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 2087.
- [14] (a) Feng, J.; Li, B.; He, Y.; Gu, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 2186.
(b) Chen, H.; Huang, L.; Fu, W.; Liu, X.; Jiang, H. *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 10497.

- (c) Zhou, F.; Ding, K.; Cai, Q. *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 12268.
(d) Xu, K.; Shen, C.; Shan, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 294 (in Chinese).
(许恺, 沈冲, 单尚, 有机化学, **2015**, *35*, 294.)
- [15] (a) Bamford, W. R.; Stevens, T. S. *J. Chem. Soc.* **1952**, 4735.
(b) Arunprasath, D.; Sekar, G. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 698.
- [16] (a) Harusawa, S.; Yoneda, R.; Omori, Y.; Kurihara, T. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4189.
(b) Wang, Z.-H.; Ji, X.-M.; Hu, M.-L.; Tang, R.-Y. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 5067.
- [17] Fulton, J. R.; Aggarwal, V. K.; de Vicente, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1479.

(Fan, Y.)