碘催化乙烯基叠氮与芳基亚磺酸钠反应合成 β -磺酰基烯胺

刘锐凯 许 峥 宁志涛 杜正银*

(西北师范大学化学化工学院 兰州 730070)

摘要 发展了一种使用廉价碘单质作为催化剂, 乙烯基叠氮作为自由基受体, 芳基亚磺酸钠作为自由基源, 合成 *Z* 型结构的 *N*-未保护的 β -磺酰基烯胺类化合物的方法. 该反应中乙醇作为溶剂, 双三氟甲烷磺酰亚胺(Trf_2NH)作为添加剂, 在 40 °C 下反应 4~6 h, 可以以优良的产率得到 β -磺酰基烯胺类化合物. 该方法无需使用金属催化剂, 具有条件简单、反应时间短、底物适用范围广等优点.

关键词 碘催化; 乙烯基叠氮; 自由基加成; 磺酰基烯胺

Synthesis of β -Sulfonyl Enamines via Iodine-Catalyzed Reaction between Vinyl Azides and Sodium Arylsulfonates

Liu, Ruikai Xu, Zheng Ning, Zhitao Du, Zhengyin*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract The present protocol provides the facile and highly efficient synthesis of various *Z*-structure *N*-unprotected β -sulfonyl enamine compounds in a manner by using inexpensive molecular iodine as catalyst, vinyl azides as free radical acceptor, and sodium arylsulfonates as free radical sources. In this reaction, ethanol was used as solvent and bistrifluoromethanesulfonimide (Trf_2NH) was used as additive. The reaction was carried out at 40 °C for 4~6 h to obtain β -sulfonyl enamine compounds with good yields. The method does not need to use metal catalyst, and has the advantages of simple conditions, short reaction time and wide substrate application range.

Keywords iodine catalysis; vinyl azide; free radical addition; sulfonyl enamine

乙烯基叠氮化合物^[1-3]是同时具有双键和叠氮基团的分子, 该类分子由 Forster 和 Newman^[4]首次提出并报道, 到现在已经有近一百年的历史^[5-6]. 其拥有单独的烯炔或叠氮基结构所没有的独特性质, 它可以作为亲电试剂^[7-8]、亲核试剂^[9-13]或自由基受体^[14-19]等, 同时能够通过多种反应途径生成各类高反应活性的中间体^[20], 因此这类化合物在有机合成方面具有非常重要的作用. 在过去的十几年中, 乙烯基叠氮化合物得到了很好的发展, 这也是由于过渡金属催化的强大推动力以及实际制备方法的最新发展所致. 乙烯基叠氮的大量化学转化反应为各种结构不同的分子骨架提供了可靠的合成方法, 这些骨架通常包括杂/碳环、酰胺、酮和 2*H*-氮丙啶等.

苯亚磺酸钠盐是一种廉价易得、反应活性高、绿色环保且高效清洁的磺酰化试剂, 可替代磺酰氯^[21]、硫醚

和硫脲等含硫化合物进行磺酰化反应, 近几年在有机合成领域也受到了越来越多的关注. 在一定条件下, 苯亚磺酸钠可以形成磺酰基自由基^[22-24], 乙烯基叠氮作为自由基受体与磺酰基自由基进行反应^[25]. 另一方面, 单质碘作为一类简便易得、性质稳定的化学试剂, 其温和的氧化性可以将 C—H 键高效地转化为 C—C, C—N 以及 C—O 键^[26].

烯胺结构在有机合成上的应用也非常广泛, 比如合成杂环、手性胺和药物分子等^[27-30]. 因此, 同时具有取代烯胺和磺酰基片段的结构在有机化学和药物化学中是非常有用的分子骨架. 但是, 现有的关于合成磺酰基烯胺的报道存在一些缺点, 如底物范围有限、繁琐的多步操作以及苛刻的反应条件. 所以, 开发新试剂并通过新机制获得 β -磺酰基烯胺的新方法既具有重要意义又

* Corresponding author. E-mail: clinton_du@126.com

Received June 6, 2021; revised August 11, 2021; published online September 6, 2021.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21262028, 21762039) and the Natural Science Foundation of Gansu Province (No. 20JR5RA521).

国家自然科学基金(Nos. 21262028, 21762039)和甘肃省自然科学基金(No. 20JR5RA521)资助项目.

具有很大的挑战性。

2014 年, 江焕峰课题组^[31]使用铜作为催化剂与亚磺酸钠和肟乙酸酯进行氧化偶联, 合成了 *N*-未保护的 β -磺酰基烯胺(Scheme 1, a). 毕锡和课题组^[18]也在 2017 年开发了使用末端炔烃、亚磺酸钠和 TMSN_3 在银催化下合成 *N*-未保护的 β -磺酰基烯胺的方法(Scheme 1, b). 同年, 他们课题组^[32]还报道了将吸电子自由基加成到乙烯基叠氮上, 形成多种 *N*-未保护的 β -官能化的烯胺(Scheme 1, c). 我们课题组在长期从事绿色高效有机合成方法学研究^[33]的基础上, 通过使用碘单质作为催化剂, 乙烯基叠氮作为自由基受体和芳基亚磺酸钠反应构建一系列 *N*-未保护的 β -磺酰基烯胺化合物(Scheme 1, d).

(a) Cu-catalyzed coupling of oxime acetates with sodium sulfonates

(b) Ag-catalyzed stereoselective aminosulfonylation of alkynes

(c) Ag as a catalyst for synthesis of *N*-unprotected enamines

(d) This work: Iodine directly catalyzes the reaction of vinyl azides and sodium arylsulfonates

图式 1 β -磺酰基烯胺的合成方法

Scheme 1 Synthetic methods of β -sulfonyl enamines

1 结果与讨论

1.1 反应条件优化

对乙烯基叠氮和芳基亚磺酸钠反应的最优条件进行了探究, 使用 α -苯基乙烯基叠氮与对甲苯亚磺酸钠作为反应底物的模板, 对反应物料比、路易斯酸或质子酸的添加物以及添加物的用量和溶剂进行了优化, 实验结果见表 1。

最初, 选用 α -苯基乙烯基叠氮(**1a**, 0.2 mmol)和对甲苯亚磺酸钠(**2a**, 0.2 mmol)进行反应. 当加入碘单质(10 mol%)作为催化剂, 乙醇作为溶剂, 在 40 °C 下反应 4 h 后, 由于分子内氢键的原因, 反应最终得到单一的 *Z* 型产物 **3aa**, 产率为 53% (Entry 1). 延长反应时间, 产率没有明显增加. 在不添加碘单质作催化剂进行反应时, 反应没有目标产物生成(Entry 2). 由此可以看出, 碘单质

的存在对该反应的发生至关重要. 接着对反应的溶剂进行了筛选. 使用水作溶剂, 目标产物产率仅有 31% (Entry 3), 反应体系中存在另一种副产物. 根据之前的报道, 推测目标产物容易水解, 水作溶剂不利于产物的稳定存在. 乙烯基叠氮反应中常用到的乙腈和二氯甲烷都不利于该反应的进行(Entries 4, 5), 猜测原因是对于甲苯亚磺酸钠不溶于这两种溶剂. 使用甲醇作溶剂, 产率为 40% (Entry 6). 在接下来的实验选用乙醇为溶剂. 为了提高产物的产率, 考虑在反应中加入添加物以促进反应的进行. 在探索过程中发现, 加入 0.5 equiv. 的路易斯酸或质子酸, 目标产物的产率有所提高. 因此在反应中添加一系列路易斯酸或质子酸作为添加物, 进一步对反应条件进行优化. 使用对甲苯磺酸(TsOH)或三氟甲烷磺酸(TfOH)作为添加物时, 产物产率有所提高, 分别以 69% 和 66% 产率得到目标化合物 **3aa** (Entries 7, 8), 当使用三氟化硼乙醚作为添加剂时, 产物产率不增反减, 以 43% 的产率得到目标产物(Entry 9), 所以三氟化硼乙醚并不利于这个反应体系的进行.

表 1 乙烯基叠氮和芳基亚磺酸钠反应的条件优化

Table 1 Optimization of reaction conditions between vinyl azide and sodium arylsulfonate

Entry	Catalyst	Additive	Solvent	Yield ^b /%
1	I ₂	—	EtOH	53
2	—	—	EtOH	N.R.
3	I ₂	—	H ₂ O	31
4	I ₂	—	DCM	16
5	I ₂	—	MeCN	17
6	I ₂	—	MeOH	40
7	I ₂	TsOH	EtOH	69
8	I ₂	TfOH	EtOH	66
9	I ₂	BF ₃ ·Et ₂ O	EtOH	43
10	I ₂	Tf ₂ NH	EtOH	81
11	I ₂	Cu(OTf) ₂	EtOH	77
12 ^c	I ₂	Tf ₂ NH	EtOH	38
13 ^d	I ₂	Tf ₂ NH	EtOH	Trace
14 ^e	I ₂	Tf ₂ NH	EtOH	73
15 ^f	I ₂	Tf ₂ NH	EtOH	79

^a Reaction conditions: a mixture of **1a** (0.2 mmol), **2a** (0.4 mmol), I₂ (10 mol%) and additive (0.1 mmol) in designated solvent (2 mL) was heated to 40 °C under air for 4~6 h. ^b Isolated yields. ^c Tf₂NH (0.2 mmol). ^d Tf₂NH (0.4 mmol). ^e Room temperature. ^f The reaction was carried out at 70 °C. N.R. = no reaction.

接着又使用了双三氟甲烷磺酰亚胺(Tf₂NH)和三氟甲烷磺酸铜(Cu(OTf)₂)作为添加剂, 发现这两种物质可

以明显提高目标产物的产率, 其中加入双三氟甲烷磺酰亚胺($\text{ Tf}_2\text{NH}$)反应, 产物产率可达到 81% (Entry 10), 而加入三氟甲烷磺酸铜($\text{ Cu}(\text{OTf})_2$)反应, 反应性略逊于 Entry 10, 产率为 77% (Entry 11). 根据上述对酸性添加物的筛选, 最终选定双三氟甲烷磺酰亚胺($\text{ Tf}_2\text{NH}$)作为添加物. 接着对该添加物的用量进行了对比实验, 当使用 1 equiv. 的双三氟甲烷磺酰亚胺($\text{ Tf}_2\text{NH}$)时, 目标产物的产率降低至 38% (Entry 12), 同时有水解的副产物生成. 再将双三氟甲烷磺酰亚胺($\text{ Tf}_2\text{NH}$)的用量增加至 2 equiv., 反应几乎没有目标产物的生成(Entry 13). 由此可以看出少量的酸可以促进反应的进行, 有利于目标产物的产生, 但是过量的酸又会抑制这一反应, 因为过量的酸会使目标产物 *N*-未保护的 β -磺酰基烯胺发生水解生成 β -酮基. 同时, 对反应的温度也进行了实验探究, 发现在室温下反应时反应产率有所下降(Entry 14), 升高温度到 70 °C, 产率亦没有提升(Entry 15).

根据上述实验内容, 选择的最优条件是: 以 10 mol% 的碘单质作为催化剂, 0.5 equiv. 的双三氟甲烷磺酰亚胺($\text{ Tf}_2\text{NH}$)作为酸性添加物, 乙烯基叠氮与芳基亚磺酸钠盐按物质的量之比 1 : 2 投料, 乙醇作为溶剂, 40 °C 反应 4~6 h. 此时 β -磺酰基烯胺产率最高达 81%.

1.2 反应底物适用性拓展

在上述优化条件下, 用对甲苯亚磺酸钠与各种取代的苯基乙烯基叠氮化合物进行底物的拓展, 研究了该方法的适用性(表 2). 令人欣慰的是, 多种苯基乙烯基叠氮都适用于该反应.

从表 2 中可以看出, 一系列官能化的 α -苯基乙烯基叠氮参与反应时, 反应可以获得中等至良好的产率. 当苯环的 4-位连有甲基、叔丁基和甲氧基等给电子基团时, 反应分别以 77%, 79% 和 65% 的产率得到相应的产物 **3ab**、**3ac** 和 **3ad**. 当苯环的 3-位连有甲基时, 产物产率为 60% (**3ae**). 苯环的 2-位和 5-位各连接一个甲基的二取代底物进行反应时也可以顺利得到相应的目标产物, 其产率为 62% (**3af**). 在底物中引入吸电子基, 反应依然可以顺利进行, 在苯环的 4-位连接氟、氯和溴等卤素原子时, 反应分别以 57%~61% 的产率得到对应产物 **3ag**、**3ah** 和 **3ai**. 当苯环的 3-位连接氟原子时, 对应产物产率为 58% (**3aj**), 值得注意的是, 当苯环 3-位连接溴原子时, 产物产率达到 80% (**3ak**). 当苯环 4-位连接强吸电子基三氟甲基时, 反应以 57% 的产率得到目标产物 (**3al**). 苯环上 4-硝基和 2-氟以及苯乙炔基取代的底物在反应中虽然生成了少量的目标产物, 但是在分离提纯的过程中, 对应产物水解产生 β -酮基类化合物, 最终没有得到相应的 β -磺酰基烯胺. 从这部分实验可以看出, 无论 α -苯基乙烯基叠氮的苯环上连接的是吸电子基还是

给电子基, 反应均可以顺利进行. 总体而言, 带给电子基团的底物的反应性较吸电子基团的反应性更好.

表 2 α -苯基乙烯基叠氮化合物的底物拓展^{a,b}

Table 2 Scope of α -phenylvinyl azides

^a Reaction conditions: a mixture of **1a** (0.2 mmol), **2a** (0.4 mmol), I_2 (10 mol%) and $\text{ Tf}_2\text{NH}$ (0.1 mmol) in EtOH (2 mL) was heated to 40 °C under air for 4~6 h. ^b Isolated yields.

对官能化的芳基亚磺酸钠进行了底物拓展, 结果如表 3 所示. 首先使用苯亚磺酸钠进行反应得到产物 **4ab**, 产率为 76%. 接着使用 4-叔丁基、4-甲氧基等给电子基团取代的苯亚磺酸钠进行反应, 分别以 75% 和 63% 的产率得到相应目标产物 **4ac** 和 **4ad**. 使用 2,4,6-三甲基苯亚磺酸钠这一多取代芳基亚磺酸钠作为底物进行反应时, 反应以 68% 的产率得到目标产物 **4ae**. 由此可见, 使用给电子基团取代的芳基亚磺酸钠进行反应时, 反应产率良好. 然后, 采用带吸电子基团的底物进行反应, 当苯环 4-位为氟、氯或溴三种卤素原子时, 可分别以 61%, 49% 和 64% 的产率得到相应产物 **4af**、**4ag** 和 **4ah**. 2,4-二氯苯亚磺酸钠投入反应中, 可得到 60% 产率的目标产物 **4ai**. 使用 4-三氟甲基苯亚磺酸钠进行反应时, 得到的产物产率为 68% (**4aj**). 由此可以观察到吸电子基取代苯亚磺酸钠同样可以顺利反应, 以中等产率得到产

物. 与给电子取代亚磺酸钠相比, 反应性稍差一些. 接着对其他芳环的亚磺酸钠进行了拓展. 使用 2-噻吩亚磺酸钠作为底物, 以 68% 的产率得到产物 **4ak**. 所有产物的结构均为 *Z* 型, 这可能是由于 *Z* 型结构能形成分子内氢键, 从而使分子更加稳定的缘故.

表 3 芳基亚磺酸钠的底物拓展^{a,b}
Table 3 Scope of sodium arylsulfonates

^a Reaction conditions: a mixture of **1a** (0.2 mmol), **2a** (0.4 mmol), I_2 (10 mol%) and Tf_2NH (0.1 mmol) in EtOH (2 mL) was heated to 40 °C under air for 4~6 h. ^b Isolated yields.

1.3 产物转化的研究

由于产物 β -磺酰基烯胺在一定条件下可以转化成 β -酮磺类化合物, 而 β -酮磺在有机化学中也是一类重要的化合物, 因其有趣的生物学特性被广泛应用于合成天然产物和各种重要的有机化合物, 如双取代乙炔、丙二烯、乙烯基磺、酮、多功能 4-氢吡喃和光学活性 β -羟基磺等, 所以吸引了大多数化学家的合成研究. 本工作采用 Jiang 课题组^[27]报道的方法, 通过使用硅胶在 CH_2Cl_2 中水解处理 β -磺酰基烯胺制备 β -酮磺来研究

其反应性. 对 **3aa** 进行水解处理后得到了 49% 的目标产物 **5**, 随后又对 **3ab**, **3ah**, **4ad** 和 **4ak** 做了相同的处理, 以中等至良好的产率得到了产物 **6~9** (Scheme 2).

图式 2 *N*-未保护烯胺的产物转化

Scheme 2 Synthetic transformation of *N*-unprotected enamines

1.4 可能的反应机理探讨

根据已有文献, 结合实验观察, 对反应机理进行了探讨. 该反应可能为自由基反应, I_2 作催化剂引发自由基的产生. 为了验证这一想法, 开展了一些对比实验 (表 4). 首先当模板反应中不加入分子碘时, 反应不能进行. 其次向模板反应中加入 3 equiv. 的自由基捕获剂 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物 (TEMPO) 时, 反应 4 h 后没有检测到目标产物的生成, 但通过 HRMS 谱图显示, $C_{16}H_{26}NO_3S$ $[M+H]^+$ 计算值 312.16322, 测量值 312.1632, 可以确定在该反应中, 对甲苯亚磺酸钠在 I_2 的催化作用下产生磺酰基自由基, 进而被 TEMPO 捕获得到衍生物 **10**. 此外, 当加入 *N*-碘代丁二酰亚胺 (NIS)

表 4 控制实验

Table 4 Control experiments

Reaction conditions	Yield/% of 3aa
Standard condition	81
No I_2	0
NIS (3 equiv.) instead of I_2	73
NIS (4 equiv.) instead of I_2	68
Under N_2 atmosphere	76
Add TEMPO (3 equiv.)	Trace

碘化物代替分子碘时, **3aa** 仍然获得相当高的产量, 表明磺酰碘化物可能是该转化中的中间体. 又为了确定该反应混合物中的微量氧是否参与了碘催化剂的循环, 所以在充入氮气的条件下进行了反应, 通过检测发现该反应并没有被抑制, 可以推断该反应过程不涉及氧气的参与.

因此, 在这些控制实验的基础上, 提出了这一实验可能存在的反应机理, 如 Scheme 3 所示. 首先, 在 I_2 的催化作用下, 对甲苯亚磺酸钠与碘反应产生磺酰碘化物中间体 **I** 和 NaI . 由于磺酰碘化物中间体不稳定, 容易发生均裂得到磺酰基自由基 **II** 和碘自由基, 碘自由基通过自偶联得到碘单质, 进而碘单质催化对甲苯亚磺酸钠, 实现了碘的循环^[34]. 而磺酰基自由基与乙烯基叠氮发生化学选择性加成反应^[35]以形成碳自由基, 随后释放氮气迅速转化为亚氨基自由基 **III**. 接着, 亚氨基自由基得到一个氢自由基形成亚胺中间体 **IV**, 该亚胺中间体发生互变异构得到目标产物 **3a**.

2 结论

使用碘单质作为反应的催化剂, 少量酸作为添加剂, 共同促进各种取代的 α -苯基乙烯基叠氮与芳基亚磺酸钠的自由基反应, 获得了许多中等至良好的 *N*-未保护的 β -磺酰基烯胺类目标化合物. 该方法与已报道的其他方法相比较, 反应中无需过渡金属催化剂, 体系简单, 产物的产率可观, 且底物适用范围广.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振仪: 采用 BRUKER 公司 Mercury-Plus 600 MHz 和 150 MHz 的核磁共振仪, $CDCl_3$ 作为溶剂, TMS 为内标; 高分辨质谱仪: ZAB-HS 双聚焦高分辨质谱仪; 显微熔点测定仪: 京泰克仪器有限公司生产的 XT-5 型显微熔点测定仪, 温度未经校正.

高效薄层层析板购自烟台江友硅胶开发有限公司; 中性氧化铝(200~300 目)购自天津市大茂化学试剂厂;

石油醚、乙酸乙酯均为工业品, 购自天津市福晨化学试剂厂; 取代苯乙烯、1,2-二溴乙基苯、叠氮钠、取代苯亚磺酸钠、双三氟甲烷磺酰亚胺和乙醇等均为市售分析纯, 使用前无需处理.

3.2 β -磺酰基烯胺的合成方法

向 10 mL 反应管中依次加入乙烯基叠氮(0.2 mmol)、芳基亚磺酸钠(0.4 mmol)、 I_2 (10 mol%)和双三氟甲烷磺酰亚胺(0.1 mmol), 再加入 2 mL 乙醇作为溶剂, 加热至 40 °C, 搅拌 4~6 h. 将反应液减压蒸馏除去溶剂后, 使用中性氧化铝柱(200~300 目)层析分离(乙酸乙酯/石油醚, $V:V=1:2$), 浓缩除去洗脱剂, 得到产物.

(*Z*)-1-苯基-2-甲苯磺酰基乙烯胺(**3aa**): 白色固体, 44.28 mg, 产率 81%. m.p. 112~114 °C (lit.^[18] 116.0~118.0 °C); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.81 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J=6.8$ Hz, 2H), 7.40 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.36 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 7.27 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.03 (br s, 2H), 5.05 (s, 1H), 2.39 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 156.2, 143.0, 141.6, 136.9, 130.7, 129.6, 128.9, 126.3, 126.0, 91.9, 21.5.

(*Z*)-1-(4-甲基)-2-甲苯磺酰基乙烯胺(**3ab**): 黄色晶体, 44.26 mg, 产率 77%. m.p. 125~127 °C (lit.^[32] 106~108 °C); 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.82 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.28 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.17 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 5.92 (br s, 2H), 5.08 (s, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.35 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 156.0, 142.9, 141.7, 141.1, 134.1, 129.5, 126.1, 126.0, 91.8, 21.5, 21.3.

(*Z*)-1-(4-叔丁基)-2-甲苯磺酰基乙烯胺(**3ac**): 白色固体, 52.05 mg, 产率 79%. m.p. 120~122 °C (lit.^[36] 136~138 °C); 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.81 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.39 (s, 4H), 7.27 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 5.95 (br s, 2H), 5.08 (s, 1H), 2.40 (s, 3H), 1.29 (s, 9H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 156.0, 154.3, 142.9, 141.7, 133.9, 129.5, 126.0, 125.9, 125.8, 91.7, 34.8, 31.1, 21.5; HRMS (ESI) calcd for $C_{19}H_{24}NO_2S$ $[M+H]^+$

图式 3 合成 *Z*- β -磺酰基烯胺的可能机理
Scheme 3 Possible mechanism for the synthesis of *Z*- β -sulfonyl enamines

330.15223, found 330.1522.

(Z)-1-(4-甲氧基苯基)-2-甲苯磺酰基乙烯胺(**3ad**): 白色晶体, 39.44 mg, 产率 65%. m.p. 117~119 °C (lit.^[18] 115~116 °C); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.82 (d, *J*=8.3 Hz, 2H), 7.40 (d, *J*=8.9 Hz, 2H), 7.27 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 6.87 (d, *J*=8.9 Hz, 2H), 5.90 (br s, 2H), 5.05 (s, 1H), 3.80 (s, 3H), 2.40 (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 161.6, 155.7, 142.9, 141.8, 129.5, 127.7, 125.9, 114.2, 91.3, 55.4, 21.5.

(Z)-1-(3-甲基苯基)-2-甲苯磺酰基乙烯胺(**3ae**): 白色晶体, 34.49 mg, 产率 60%. m.p. 124~126 °C (lit.^[18] 138~139 °C); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.82 (d, *J*=8.3 Hz, 2H), 7.28 (d, *J*=8.4 Hz, 2H), 7.24 (dd, *J*=8.1, 7.0 Hz, 4H), 5.97 (br s, 2H), 5.07 (s, 1H), 2.40 (s, 3H), 2.34 (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 156.3, 143.0, 141.7, 138.8, 136.9, 131.5, 129.5, 128.8, 126.9, 126.0, 123.4, 92.0, 21.5, 21.3.

(Z)-1-(2,5-二甲基苯基)-2-甲苯磺酰基乙烯胺(**3af**): 黄色固体, 37.37 mg, 产率 62%. m.p. 128~130 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.82 (d, *J*=8.2 Hz, 2H), 7.29 (d, *J*=8.2 Hz, 2H), 7.05 (d, *J*=3.3 Hz, 2H), 7.00 (s, 1H), 5.97 (br s, 2H), 4.74 (s, 1H), 2.42 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 2.22 (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 156.7, 142.9, 141.8, 137.0, 135.5, 131.8, 130.6, 130.1, 129.5, 128.2, 125.9, 93.2, 21.5, 20.7, 18.7; HRMS (ESI) calcd for C₁₇H₂₀NO₂S [M+H]⁺ 302.12093, found 302.1209.

(Z)-1-(4-氟苯基)-2-甲苯磺酰基乙烯胺(**3ag**): 白色晶体, 34.96 mg, 产率 60%. m.p. 122~124 °C (lit.^[32] 122~123 °C); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.81 (d, *J*=8.3 Hz, 2H), 7.44 (d, *J*=3.6 Hz, 2H), 7.28 (d, *J*=8.3 Hz, 2H), 7.04 (t, *J*=8.5 Hz, 2H), 5.95 (br s, 2H), 5.02 (s, 1H), 2.40 (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 164.9, 163.2, 155.0, 143.2, 141.4, 129.9, 129.6, 128.4, 126.0, 116.1, 115.9, 92.5, 21.5.

(Z)-1-(4-氯苯基)-2-甲苯磺酰基乙烯胺(**3ah**): 白色固体, 37.55 mg, 产率 61%. m.p. 116~118 °C (lit.^[32] 118~119 °C); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.82 (d, *J*=8.2 Hz, 2H), 7.35 (d, *J*=7.4 Hz, 1H), 7.31 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.28 (d, *J*=8.1 Hz, 3H), 7.24 (d, *J*=7.6 Hz, 1H), 5.97 (br s, 2H), 4.80 (s, 1H), 2.40 (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 153.9, 143.1, 141.3, 136.0, 131.6, 130.8, 130.2, 129.7, 129.5, 127.0, 126.2, 94.2, 21.5.

(Z)-1-(4-溴苯基)-2-甲苯磺酰基乙烯胺(**3ai**): 白色晶体, 40.01 mg, 产率 57%. m.p. 125~126 °C (lit.^[18] 121~122 °C); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.80 (d, *J*=8.3

Hz, 2H), 7.50 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 7.32 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 7.29 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 5.93 (br s, 2H), 5.05 (s, 1H), 2.41 (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 154.8, 143.2, 141.3, 135.9, 132.1, 129.6, 127.9, 126.1, 125.0, 92.9, 21.5.

(Z)-1-(3-氟苯基)-2-甲苯磺酰基乙烯胺(**3aj**): 白色固体, 33.80 mg, 产率 58%. m.p. 133~134 °C (lit.^[18] 132~133 °C); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.80 (d, *J*=7.9 Hz, 2H), 7.34~7.31 (m, 1H), 7.28 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.24 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.14 (d, *J*=9.5 Hz, 1H), 7.10 (t, *J*=8.3 Hz, 1H), 5.99 (br s, 2H), 5.06 (s, 1H), 2.40 (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 163.5, 161.9, 154.6, 143.3, 141.3, 139.1, 130.7, 129.9, 129.6, 128.5, 126.0, 122.1, 117.7, 117.5, 113.7, 113.5, 93.1, 21.5.

(Z)-1-(3-溴苯基)-2-甲苯磺酰基乙烯胺(**3ak**): 黄色固体, 56.16 mg, 产率 80%. m.p. 130~131 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.79 (d, *J*=8.3 Hz, 2H), 7.57 (t, *J*=1.8 Hz, 1H), 7.52 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.37 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.28 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.22 (t, *J*=7.9 Hz, 1H), 5.97 (br s, 2H), 5.02 (s, 1H), 2.40 (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 154.4, 143.3, 141.2, 138.9, 133.6, 130.5, 129.6, 129.4, 126.1, 125.1, 122.9, 93.1, 21.5; HRMS (ESI) calcd for C₁₅H₁₅BrNO₂S [M+H]⁺ 352.00014, found 352.0001.

(Z)-1-(4-三氟甲基苯基)-2-甲苯磺酰基乙烯胺(**3al**): 黄色固体, 38.91 mg, 产率 57%. m.p. 108~109 °C (lit.^[32] 108~109 °C). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.80 (d, *J*=8.1 Hz, 2H), 7.61 (d, *J*=8.3 Hz, 2H), 7.57 (d, *J*=8.3 Hz, 2H), 7.29 (d, *J*=8.1 Hz, 2H), 6.04 (br s, 2H), 5.07 (s, 1H), 2.40 (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 154.4, 143.4, 141.1, 140.4, 129.7, 126.9, 126.1, 125.9, 93.6, 21.5.

(Z)-1-苯基-2-苯磺酰基乙烯胺(**4ab**): 白色晶体, 39.42 mg, 产率 76%. m.p. 104~106 °C (lit.^[26] 117~119 °C); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.94 (d, *J*=7.2 Hz, 2H), 7.53 (d, *J*=7.4 Hz, 1H), 7.49 (t, *J*=7.5 Hz, 2H), 7.45 (d, *J*=7.0 Hz, 2H), 7.42 (d, *J*=7.4 Hz, 1H), 7.37 (t, *J*=7.5 Hz, 2H), 6.03 (br s, 2H), 5.08 (s, 1H), 4.73 (s, 1H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 156.5, 144.4, 136.9, 132.3, 130.8, 129.2, 128.9, 128.5, 126.3, 125.9.

(Z)-2-(4-叔丁基苯磺酰基)-1-苯基乙烯胺(**4ac**): 白色晶体, 44.79 mg, 产率 71%. m.p. 118~119 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.86 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 7.49 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 7.46 (d, *J*=7.1 Hz, 2H), 7.41 (s, 1H), 7.37 (d, *J*=7.8 Hz, 2H), 5.99 (br s, 2H), 5.08 (s, 1H), 1.32 (s, 9H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 156.1, 141.5,

137.0, 130.7, 128.9, 126.3, 125.9, 125.8, 92.1, 35.1, 31.1; HRMS (ESI) calcd for $C_{18}H_{22}NO_2S$ $[M+H]^+$ 316.13658, found 316.1366.

(Z)-2-(4-甲氧基苯磺酰基)-1-苯基乙烯胺(**4ad**): 白色晶体, 36.46 mg, 产率 63%. m.p. 131~134 °C (lit.^[32] 121~123 °C); 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.87 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), 7.41 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.36 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 6.95 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 5.93 (br s, 2H), 5.08 (s, 1H), 3.84 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 162.7, 155.6, 137.0, 136.4, 130.7, 128.9, 128.1, 126.3, 114.1, 92.8, 55.6.

(Z)-2-(2,4,6-三甲基苯磺酰基)-1-苯基乙烯胺(**4ae**): 黄色固体, 40.99 mg, 产率 68%. m.p. 131~133 °C (lit.^[32] 90~92 °C); 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.46 (d, $J=7.1$ Hz, 2H), 7.41 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.36 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 6.93 (s, 2H), 5.93 (br s, 2H), 5.06 (s, 1H), 2.68 (s, 6H), 2.28 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 154.8, 141.8, 139.1, 137.5, 137.4, 131.9, 130.5, 128.9, 126.3, 93.7, 22.7, 20.9.

(Z)-2-(4-氟苯磺酰基)-1-苯基乙烯胺(**4af**): 黄色固体, 33.80 mg, 产率 61%. m.p. 146~148 °C (lit.^[32] 62~63 °C); 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.94 (d, $J=1.8$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.42 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.37 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.15 (t, $J=8.6$ Hz, 2H), 6.07 (br s, 2H), 5.05 (s, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 165.8, 164.1, 156.7, 140.6, 130.9, 129.0, 128.6, 126.3, 116.2, 116.0, 91.5.

(Z)-2-(4-氯苯磺酰基)-1-苯基乙烯胺(**4ag**): 黄色固体, 28.79 mg, 产率 49%. m.p. 127~129 °C (lit.^[32] 128~130 °C); 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.87 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.47~7.43 (m, 5H), 7.38 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 6.03 (br s, 2H), 5.05 (s, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 156.9, 143.0, 138.7, 136.7, 131.0, 129.2, 129.0, 127.5, 126.3, 91.3.

(Z)-2-(4-溴苯磺酰基)-1-苯基乙烯胺(**4ah**): 白色晶体, 43.29 mg, 产率 64%. m.p. 132~134 °C (lit.^[32] 149.5~150.5 °C); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.79 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.61 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.44 (t, $J=7.4$ Hz, 3H), 7.38 (d, $J=7.1$ Hz, 2H), 6.04 (br s, 2H), 5.04 (s, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 157.0, 143.5, 136.6, 132.2, 131.0, 129.0, 127.6, 127.2, 126.3, 91.1.

(Z)-2-(2,4-二氯苯磺酰基)-1-苯基乙烯胺(**4ai**): 黄色固体, 39.38 mg, 产率 60%. m.p. 120~122 °C; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.11 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.50 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 7.47 (d, $J=7.1$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J=7.4$ Hz,

1H), 7.41~7.36 (m, 3H), 5.49 (br s, 2H), 5.10 (s, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 158.4, 139.8, 138.8, 136.8, 133.7, 131.4, 131.0, 130.5, 129.0, 127.2, 126.4, 88.3; HRMS (ESI) calcd for $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2SNa$ $[M+Na]^+$ 349.97798, found 349.9779.

(Z)-2-(4-三氟甲基苯磺酰基)-1-苯基乙烯胺(**4aj**): 黄色固体, 44.52 mg, 产率 68%. m.p. 116~119 °C; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.06 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.75 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.45 (dd, $J=8.4$, 6.9 Hz, 3H), 7.38 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 6.08 (br s, 2H), 5.06 (s, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 157.7, 147.9, 136.5, 131.1, 129.0, 126.4, 126.4~126.0 (m), 122.4, 90.3; HRMS (ESI) calcd for $C_{15}H_{13}F_3NO_2S$ $[M+H]^+$ 328.06136, found 328.0614.

(Z)-2-(2-噻吩磺酰基)-1-苯基乙烯胺(**4ak**): 黄色固体, 34.32 mg, 产率 68%. m.p. 96~99 °C; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.63 (d, $J=2.5$ Hz, 1H), 7.53 (d, $J=5.0$ Hz, 1H), 7.46 (t, $J=6.0$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.38 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.05 (dd, $J=4.9$, 3.8 Hz, 1H), 5.99 (br s, 2H), 5.18 (s, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 156.4, 146.4, 136.6, 131.3, 130.9, 130.5, 129.0, 127.4, 126.4, 92.5; HRMS (ESI) calcd for $C_{12}H_{12}NO_2S_2$ $[M+H]^+$ 266.03040, found 266.0301.

3.3 β -酮砜 5~9 合成一般步骤

室温下在二氯甲烷中加入硅胶和 β -磺酰基烯胺(0.2 mmol), 在室温下过夜. 对得到的混合物进行过滤并浓缩, 然后用硅胶进行柱状层析法纯化(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=4:1$).

2-(4-甲苯磺酰基)-1-苯基乙酮(**5**): 黄色固体, 26.79 mg, 产率 49%. m.p. 102~103 °C (lit.^[27] 102~104 °C); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.94 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.75 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.61 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.47 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 4.71 (s, 2H), 2.43 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 186.5, 145.5, 135.6, 132.2, 130.0, 128.4, 126.0, 116.0, 63.7, 21.7.

2-(4-甲苯磺酰基)-1-(4-甲基)乙酮(**6**): 白色固体, 40.91 mg, 产率 71%. m.p. 127~128 °C (lit.^[27] 125~127 °C); 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.84 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.75 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.27 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 4.68 (s, 2H), 2.43 (s, 3H), 2.41 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 187.6, 145.5, 145.2, 135.8, 133.4, 129.8, 129.5, 128.6, 63.5, 21.8, 21.7.

2-(4-甲苯磺酰基)-1-(4-氯苯基)乙酮(**7**): 白色固体, 36.35 mg, 产率 59%. m.p. 136~138 °C (lit.^[27] 118~119 °C); 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.00~7.98 (m, 2H), 7.74 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.33 (d, $J=7.2$ Hz, 2H),

7.16~7.13 (m, 2H), 4.67 (s, 2H), 2.44 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 187.0, 145.5, 141.0, 135.6, 134.1, 130.7, 129.9, 129.2, 128.9, 128.5, 63.7, 21.7.

2-(4-甲氧基苯磺酰基)-1-苯基乙酮(**8**): 黄色固体, 37.13 mg, 产率 64%. m.p. 102~104 $^{\circ}\text{C}$ (lit.^[37] 103~105 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.92~7.90 (m, 2H), 7.79~7.76 (m, 2H), 7.60~7.57 (m, 1H), 7.44 (t, $J=8.7$ Hz, 2H), 6.96~6.94 (m, 2H), 4.70 (s, 2H), 3.84 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 188.3, 164.1, 135.7, 134.2, 130.8, 130.2, 129.2, 128.8, 114.3, 63.7, 55.7.

1-苯基-2-(2-噻吩磺酰基)乙酮(**9**): 白色固体, 23.97 mg, 产率 45%. m.p. 109~110 $^{\circ}\text{C}$ (lit.^[38] 132.5~133.4 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.94 (dd, $J=8.4, 1.2$ Hz, 2H), 7.73 (dd, $J=5.1, 1.2$ Hz, 1H), 7.69 (dd, $J=3.8, 1.2$ Hz, 1H), 7.64~7.61 (m, 1H), 7.51~7.46 (m, 2H), 7.13 (dd, $J=5.1, 3.9$ Hz, 1H), 4.82 (s, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 187.8, 135.5, 134.95, 134.4, 129.2, 128.9, 127.9, 64.3.

辅助材料(Supporting Information) 化合物**3~9**的 ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR 和 HRMS 谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Gu, P.; Su, Y.; Li, R. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2246.
- [2] Liu, Z.; Liao, P.; Bim, X. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3668.
- [3] Li, X.; Liao, S.; Zhang, L. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3687.
- [4] (a) Forster, M.; Newman, S. *J. Chem. Soc.* **1910**, 97, 2570.
(b) Forster, M.; Newman, S. *J. Chem. Soc.* **1911**, 99, 1277.
- [5] Naresh Kumar Reddy, N.; Nageswara Rao, S.; Ravi, C.; Adimurthy, S. *ACS Omega* **2017**, *2*, 5235.
- [6] Zhu, Z.; Tang, X.; Jiang, H. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1370.
- [7] Lei, W.; Wang, T.; Feng, K.; Wu, L.; Liu, Q. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7941.
- [8] Liu, Z.; Zhang, Z.; Zhu, G.; Zhou, Y.; Yan, L.; Gao, W.; Tong, L.; Tang, B. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 7324.
- [9] Dey, R.; Banerjee, P. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 304.
- [10] Wang, Y.; Hu, M.; Hayashi, H.; Xing, B.; Chiba, S. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 992.
- [11] Lopez, E.; Lopez, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 5121.
- [12] Rasool, F.; Ahmed, A.; Hussain, N.; Yousuf, S.; Mukherjee, D. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 4036.
- [13] Das, D.; Kannaujia, V.; Sadhu, M.; Ray, S.; Singh, V. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 15865.
- [14] Studer, A.; Curran, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 58.
- [15] Sun, X.; Yu, S. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 10898.
- [16] Lei, W.; Feng, K.; Wang, T.; Wu, L.; Liu, Q. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7220.
- [17] Tang, P.; Zhang, C.; Chen, E.; Chen, B.; Chen, W.; Yu, Y. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 2157.
- [18] Ning, Y.; Ji, Q.; Liao, P.; Anderson, E.; Bi, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 13805.
- [19] Jung, H.; Kim, D. *Synth. Commun.* **2020**, *50*, 380.
- [20] Banert, V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1985**, *97*, 231.
- [21] Wang, D.; Zhang, R.; Lin, S.; Deng, R.; Yan, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 2757 (in Chinese).
- [22] (a) Mulina, O.; Ilovaisky, A.; Parshin, V.; Terent'ev, A. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 4579.
(b) Wei, W.; Liu, X.; Yang, D.; Dong, R.; Cui, Y.; Yuan, F.; Wang, H. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 1808.
(c) Hu, F.; Gao, W.; Chang, H.; Li, X.; Wei, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 1848 (in Chinese).
(胡飞, 高文超, 常宏宏, 李兴, 魏文琰, 有机化学, **2015**, *35*, 1848.)
(d) Chen, F.; Zhou, N.; Zhan, J.; Han, B.; Yu, W. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 135.
- [23] Terent'ev, A.; Mulina, O.; Pirgach, D.; Nikishin, G. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *73*, 6871.
- [24] Yuan, Y.; Cao, Y.; Lin, Y.; Li, Y.; Huang, Z.; Lei, A. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 10871.
- [25] Mulina, O.; Ilovaisky, A.; Opatz, T.; Terent'ev, A. *Tetrahedron Lett.* **2021**, *64*, 152737.
- [26] (a) Tan, C.; Liu, Y.; Liu, H.; Xu, K.; Huang, S.; Wang, J.; Tan, J. *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 780.
(b) Yan, Y.; Xu, Y.; Niu, B.; Xie, H.; Liu, Y. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5581.
(c) Fan, W.; Yang, Z.; Jiang, B.; Li, G. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 1091.
- [27] Tang, X.; Huang, L.; Xu, Y.; Yang, J.; Wu, W.; Jiang, H. *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4289.
- [28] Sun, X.; Lyu, Y.; Zhang-Negrerie, D.; Du, Y.; Zhao, K. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 6222.
- [29] Gao, P.; Wang, J.; Bai, Z.; Shen, L.; Yan, Y.; Yang, D.; Fan, M.; Guan, Z. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6074.
- [30] Bohnen, C.; Bolm, C. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3011.
- [31] Tang, X.; Huang, L.; Xu, Y.; Yang, J.; Wu, W.; Jiang, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 4205.
- [32] Ning, Y.; Zhao, X.; Wu, Y.; Bi, X. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6240.
- [33] (a) Gang, F.; Xu, G.; Dong, T.; Yang, L.; Du, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 1428 (in Chinese).
(刚芳莉, 徐光利, 董涛生, 杨丽, 杜正银, 有机化学, **2015**, *35*, 1428.)
(b) Xu, G.; Gang, F.; Dong, T.; Fu, Y.; Du, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 1513 (in Chinese).
(徐光利, 刚芳莉, 董涛生, 傅颖, 杜正银, 有机化学, **2016**, *36*, 1513.)
(c) Wu, H.; Wu, J.; Du, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 1127 (in Chinese).
(吴慧, 武俊成, 杜正银, 有机化学, **2017**, *37*, 1127.)
(d) Zhang, W.; Dong, T.; Wang, T.; Du, Z. *J. Liaocheng Univ. (Nat. Sci.)* **2019**, *32*, 35 (in Chinese).
(张文莹, 董涛生, 王天昀, 杜正银, 聊城大学学报(自然科学版), **2019**, *32*, 35.)
(e) Hu, B.; Zhang, Y.; Wang, T.; Du, Z. *J. Liaocheng Univ. (Nat. Sci.)* **2020**, *33*, 67 (in Chinese).
(胡贝, 张源民, 王天昀, 杜正银, 聊城大学学报(自然科学版), **2020**, *33*, 67.)
(f) Li, H.; Yang, P.; Xu, Z.; Du, Z.; Fu, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 2476 (in Chinese).
(李怀贵, 杨澎, 许崢, 杜正银, 傅颖, 有机化学, **2020**, *40*, 2476.)
- [34] Pan, X.; Gao, J.; Liu, J.; Lai, J.; Jiang, H.; Yuan, G. *Green Chem.* **2015**, *17*, 1400.
- [35] Wang, Y.; HervLonca, G.; Chiba, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 1067.
- [36] Mulina, O.; Zhironkina, N.; Paveliev, S.; Demchuk, D.; Terent'ev, A. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1818.
- [37] Liu, Q.; Zhang, J.; Zhao, G.; Lei, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11481.
- [38] Yi, D.; He, L.; Qi, Z.; Zhang, Z.; Li, M.; Fu, Q.; Wei, S. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 859.

(Zhao, C.)