亚磺酸钠盐和芳基乙酮/茛酮合成 β -酮磺

刘 丽^{†,a} 肖 洪^{†,a} 肖福红^{*,a,b} 谢艳军^b
黄华文^{*,a} 邓国军^a

(^a 湘潭大学绿色有机合成与应用湖南省重点实验室 湖南湘潭 411105)

(^b 湖南工程学院环境催化与废弃物再生化湖南省重点实验室 湖南湘潭 411104)

摘要 报道了一类以亚磺酸钠盐和芳基乙酮/茛酮为原料, 在无金属条件下直接 C—H 键功能化制备 β -酮磺的合成方法, 该方法操作步骤简便、反应条件温和, 同时具有良好的官能团兼容性. 该类反应实现了从 C(sp³)—H 直接到 C—S 键的构建, 从而避免了使用强氧化剂以及底物的预官能团化. 所得到的 β -酮磺类化合物可以作为有机合成中间体进行转化.

关键词 亚磺酸钠; β -酮磺化合物; C—H 键功能化; C—S 键; 无过渡金属

Synthesis of β -Ketosulfone from Sodium Sulfinat and Aryl Ethyl Ketone/Indanone

Liu, Li^{†,a} Xiao, Hong^{†,a} Xiao, Fuhong^{*,a,b} Xie, Yanjun^b
Huang, Huawen^{*,a} Deng, Guojun^a

(^a Hunan Key Laboratory of Green Organic Synthesis and Application, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105)

(^b Hunan Key Laboratory of Environmental Catalysis and Waste Rebiochemistry, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan, Hunan 411104)

Abstract An efficient and convenient strategy for the preparation of β -ketosulfone via C—H bond functionalization with sodium sulfite and aryl ethyl ketone/indenone under metal-free condition has been reported. The method has simple operation steps, mild reaction conditions and good functional group compatibility. The reaction enables the direct formation of C(sp³)—H into C—S bonds, thereby avoiding the use of strong oxidants and prefunctionalization of substrates. The β -ketosulfone compounds can be transformed as intermediates in organic synthesis.

Keywords sodium sulfites; β -keto sulfones; C—H functionalization; C—S bond; transition metal-free

有机磺类化合物是一类重要的含硫化合物, 具有广泛的生物活性, 如抗肝炎、抗细菌及抗真菌等作用, 因而在制药和农业方面都有广泛的应用^[1]. 合成有机磺类化合物的传统方法主要有硫醚氧化法^[2]、Friedel-Crafts 磺酰化^[3]以及亲核取代反应^[4]等, 这些方法大多都有反应条件苛刻、区域选择性差以及底物范围窄等缺点. 近些年来, 过渡金属催化亚磺酸盐与芳香卤化物的交叉偶联反应合成二芳基磺类化合物得到迅速的发展^[5]. 但是过渡金属的引入使得该类反应在应用方面受到很大的限制, 尤其在制药行业. 因此需要发展一类无过渡金属

催化合成有机磺类化合物的简洁高效和绿色环保的合成方法^[6].

β -酮磺是重要的有机磺类化合物, 具有羰基、磺基以及活泼的亚甲基, 因而成为有机合成中重要的合成砌块, 合成的 β -酮磺可以进一步成环或者合成 α -取代的酮磺^[7]. 其中 α -卤代酮与亚磺酸钠的亲核取代反应是一个经典的方法^[8], 但是需要底物的预官能团化. 2014 年, Yadav 等^[9]用苯亚磺酸钠和炔烃在三氯化铁和过硫酸钾的氧化条件下实现了 β -酮磺的合成, 在该反应中芳基端炔和杂环芳基炔均能发生该反应, 但是该反应引入了过

* Corresponding authors. E-mail: fhxiao@xtu.edu.cn; hwhuang@xtu.edu.cn

Received September 30, 2021; revised November 5, 2021; published online November 9, 2021.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21871226, 21502160, 21572194), and the Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department (No. 19B564).

国家自然科学基金(Nos. 21871226, 21502160, 21572194)和湖南省教育厅优秀青年(No.19B564)资助项目.

[†] 共同第一作者(These authors contributed equally to this work).

Previous work:

This work:

图式 1 β -酮磺的合成方法Scheme 1 Synthetic methods of β -keto sulfones

渡金属(Scheme 1, a), 同年, Yadav 等用苯亚磺酸钠和烯烃在过硫酸钾^[10]或者硝酸银^[11]的条件下也得到了 β -酮磺(Scheme 1, b), 在这两种反应条件下, 端烯和内烯均能得到产率良好的 β -酮磺, 但该反应的局限性是脂肪族或脂环烯烃不能发生该反应. 2018 年, Tang 课题组^[12]直接用酮类化合物与氢溴酸原位生成 α -溴代酮, 再与亚磺酸钠盐反应一锅合成 β -酮磺(Scheme 1, c), 该反应则需要多步合成. 虽然目前合成 β -酮磺取得了一定的进展, 但是, 繁琐的多步合成以及起始原料的预官能团化使得其合成具有一定的局限性.

相较于常见的磺酰基前体苯磺酸、磺酰肼、硫醇、二甲基亚砜(DMSO)、DABCO·(SO₂)₂ 等, 亚磺酸钠具有无毒、无味等优点. 因此, 近些年以亚磺酸钠作为磺基来源合成有机磺类化合物引起了广大有机合成工作者的研究兴趣^[13]. 2014 年, 本课题组^[14]报道了一类以亚磺酸钠盐为原料, 与吡啶的区域选择性 C—H 磺基化反应. 随后在 2015 年, 我们^[15]又发展了一类碘化钾促进的亚磺酸钠与 2-甲基喹啉的苄位 C—H 键直接构建 C—S 键合成 2-磺甲基喹啉类化合物的新方法, 该方法实现了亚磺酸钠与 C(sp³)—H 键的直接功能化. 2016 年, 本课题组^[16]发展了一类利用亚磺酸盐和酚类及其衍生物为起始原料, 在无金属催化以及水相条件下, 选择性地合成了相应的有机磺和磺醚化合物的新方法. 2018 年, 本课题组以苯乙酮^[17]或 2-甲基氮杂芳烃^[18]与亚磺酸盐为起始原料, 以 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMA)为碳源, 在铁催化

剂和氧化剂的共同作用下, 多组分高效绿色合成酰基烯丙基磺类化合物. 在本次研究工作中, 课题组在无金属催化剂的条件下, 用芳基乙酮/茚酮和亚磺酸钠盐反应直接由 C(sp³)—H 构建 C—S 键得到 β -酮磺化合物. 该方法反应条件温和, 底物范围广, 不需要底物预官能团化.

1 结果与讨论

1.1 反应条件的优化

对苯亚磺酸钠和苯乙酮的最佳反应条件进行探究, 使用苯乙酮和苯亚磺酸钠为模型底物, 分别考察了添加物、添加物的用量以及溶剂的比例对该反应的影响(表 1). 首先, 在空气条件下, 80 °C 反应 24 h, 筛选了不同的含碘试剂, 如四丁基碘化铵(TBAI)、碘化铵(NH₄I)、碘化钠(NaI)、单质碘(I₂)以及碘化钾(KI) (Entries 1~5), 结果表明碘化钾的效果最好, 柱层析分离产率为 53%. 在此基础上, 调整碘化钾的用量(Entries 5~7), 当碘化钾的量为 1.5 equiv.时, 分离产率为 57% (Entry 7). 随后, 考察了溶剂的比例对该反应的影响(Entries 7~9), 当 DMSO/AcOH (V:V=1:1)时效果最佳. 延长反应时间至 18 h, 产率有所下降(Entry 10). 升高或者降低反应温度, 产率急剧下降(Entries 11, 12), 表明 80 °C 为最佳反应温度. 接着考察了该反应在不同气氛下的反应效果

表 1 合成 β -酮磺的反应条件优化^aTable 1 Optimaization of the reaction for synthesis of β -keto-sulfone

Entry	Additive (equiv.)	Solvent	Yield ^b /%
1	TBAI (2.0)	DMSO/AcOH (V:V=1:1)	47
2	NH ₄ I (2.0)	DMSO/AcOH (V:V=1:1)	Trace
3	NaI (2.0)	DMSO/AcOH (V:V=1:1)	50
4	I ₂ (1.0)	DMSO/AcOH (V:V=1:1)	Trace
5	KI (2.0)	DMSO/AcOH (V:V=1:1)	53
6	KI (1.0)	DMSO/AcOH (V:V=1:1)	53
7	KI (1.5)	DMSO/AcOH (V:V=1:1)	57
8	KI (1.5)	DMSO/AcOH (V:V=1:3)	35
9	KI (1.5)	DMSO/AcOH (V:V=1:1)	33
10 ^c	KI (1.5)	DMSO/AcOH (V:V=1:1)	51
11 ^d	KI (1.5)	DMSO/AcOH (V:V=1:1)	43
12 ^e	KI (1.5)	DMSO/AcOH (V:V=1:1)	50
13 ^f	KI (1.5)	DMSO/AcOH (V:V=1:1)	34
14 ^g	KI (1.5)	DMSO/AcOH (V:V=1:1)	34

^a **1a** (0.2 mmol), **2a** (0.6 mmol), 80 °C, 12 h, solvent (1 mL), under air atmosphere. ^b Isolated yield based on **1a**. ^c 18 h. ^d 60 °C. ^e 100 °C. ^f Under O₂ atmosphere. ^g Under Ar atmosphere.

(Entries 13, 14), 该实验结果表明, 空气氛围的效果最好. 根据上述实验, 确定最佳反应条件为: 在空气氛围下, KI 的量为 1.5 equiv. 时, 使用 DMSO/AcOH ($V:V=1:1$) 作为溶剂, 80 °C, 反应 12 h.

1.2 底物范围

在确定最佳反应条件之后, 对该反应的底物适用性范围进行了考察(Scheme 2). 首先考察了亚磺酸钠盐的底物范围, 由图可知: 模型反应的产率为 57%. 当对位带有给电子基, 如甲基、叔丁基、甲氧基时(**3ab**, **3ac**, **3ad**), 产率分别为 55%, 35% 和 52%; 当对位带有吸电子取代基, 如氟原子或者溴原子时, 反应也能以中等产率得到目标产物(**3ae**, **3ag**). 当苯亚磺酸钠的对位是氯原子取代时, 相应产物产率稍低(**3af**); 当氟原子取代在苯亚磺酸钠的间位时(**3aj**), 相应产物产率为 59%. 值得注意的是, 环丙基亚磺酸钠能以 80% 产率得到相对应的目标产物(**3ak**), 但是 2-萘基亚磺酸钠只能以 31% 的产率得到目标化合物(**3al**).

接着对不同取代的芳基乙酮进行了底物适用性的考察(Scheme 2), 可以发现当苯乙酮的对位被吸电子或者给电子取代时, 反应均能平稳进行, 产率为 48%~

71% (**3ba**~**3ma**). 当苯乙酮的邻位、对位、间位被甲基取代时(**3oa**, **3ea**, **3pa**), 可以发现间位取代的产物产率较低. 1-萘乙酮、2-萘乙酮能以 64% 和 68% 的产率得到相应的目标产物(**3sa**, **3va**). 关于杂环芳基乙酮的底物, 2-乙酰噻吩和 2-乙酰吡嗪能以 58% 和 66% 的产率分别得到相应的目标产物(**3qa**, **3ua**), 其中 2-乙酰吡啶和 3-乙酰噻吩都能以 80% 的产率分别得到相应的目标产物(**3ra**, **3ta**). 遗憾的是, 其他非芳香类乙酮不能进行该磺基化反应.

对反应条件进行了微调, 使用了四正丁基碘化铵(TBAI)作为添加剂, 过氧化苯甲酸叔丁酯(TBPB)作为氧化剂(Scheme 3). 在调整后的最优反应条件下, 1-萘酮衍生物也可以得到相应磺基化合物. 带有吸电子基或者给电子基的亚磺酸钠盐底物对该反应耐受性良好, 产率为中等至良好(**5aa**~**5ak**). 但是, 萘基亚磺酸钠(**5al**, **5am**)和 2-吡啶亚磺酸钠(**5an**)所得到的目标产物产率稍微低一些. 值得注意的是, 环丙基亚磺酸钠(**5ao**)为底物的产率有 74%.

1-萘酮的 4、5、6 号位上带有卤素时(**5ba**, **5fa**, **5ga**, **5ia**, **5ha**), 相对应的产物的产率良好; 以 6-溴萘酮为底

图式 2 苯亚磺酸钠的底物适用范围
Scheme 2 Substrate range of sodium benzenesulfonate

物的产物(**5ia**)产率稍高(87%); 但以 4-三氟甲基茚酮为底物时(**5ca**)产率仅为 38%。1-茚酮的 4、5、6 号位上带有三氟甲氧基时(**5da**, **5ea**, **5ka**), 同样也是 6-三氟甲氧基茚酮的产物产率稍高(72%)。同时也尝试其他环状酮类化合物, 例如环丁酮、环戊酮等在最佳条件下没有得到目标产物。

The substrate of sodium sulfites:

The substrate of indanone:

Reaction conditions: **4** (0.2 mmol), **2** (0.6 mmol), TBAI (2.0 equiv.), TBPB (1.0 equiv.), DMSO:AcOH = 1:1 (V:V) (1.0 mL), 80 °C, 12 h, air. Isolated yield based on **4**.

图式 3 1-茚酮的底物适用范围

Scheme 3 The substrate range of indanone

为了探索该反应机理, 以 1-茚酮和苯亚磺酸钠在标准条件下做了自由基捕获实验(Scheme 4)。在不加自由基捕获剂 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)的条件下, 产率为 87%; 随着 TEMPO 的量的增加, 产率逐渐下降; 增加 TEMPO 的量到 3 equiv. 时, 几乎没有目标的产物的生成。实验结果表明该反应可能是自由基机理。

2 结论

以亚磺酸钠盐和芳基乙酮/茚酮为原料, 在无金属催化剂的条件下合成了一系列的 β -酮磺化合物, 实现了 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 直接功能化构建 C-S 键。该反应条件温和, 底物范围广, 其中以茚酮和亚磺酸钠为底物的反应的产

率高达 87%。为合成 β -酮磺化合物提供了一条简洁绿色的合成新途径。

图式 4 茚酮与苯亚磺酸钠的自由基捕获实验

Scheme 4 Radical trapping experiments of indanone and benzene sulfinic acid sodium salt

根据以上实验结果, 推测该反应的机理为: 茚酮 **4a** 在酸性条件下发生烯醇互变异构得到中间体 **C**, 同时苯亚磺酸钠在氧化剂过氧化苯甲酸叔丁酯(TBPB)的氧化作用下形成苯亚磺酰氧自由基 **A**, 自由基 **A** 经历共振形成苯亚磺酰硫自由基 **B**, 再与烯醇 **C** 氧化加成得到自由基 **D**。最后, 中间体 **D** 在碘自由基的氧化作用下生成碳正离子中间体 **E**, 中间体 **E** 脱去 H^+ 得到目标产物。其中碘负离子在氧化剂作用下进行单电子氧化产生碘自由基^[19]。

图式 5 合成 β -酮磺的可能反应机理

Scheme 5 Impossible reaction mechanism for the synthesis of β -ketosulfone

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

所有反应都在空气氛围中进行, 柱层析使用 200~300 目的硅胶, 薄层色谱采用 GF 254 的硅胶。核磁共振氢谱、碳谱、氟谱由 Bruker-AV 测定, 使用 TMS 作为内标; 质谱由 Agilent 5977 GC-MS 测定; 高分辨质谱由 FTMS ICR MS BRUKER 7T 或者 Agilent 6230 TOF LC/MS 测定。已知的化合物的氢谱、碳谱、氟谱以及质

谱均与参考文献进行对比. 熔点由 YUHUA X-5 测定. 所有的试剂、溶剂均是市售的分析纯试剂, 直接使用, 没有进一步纯化处理.

3.2 化合物 3 的合成

在空气氛围中, 向 10 mL 的反应管中依次加入碘化钾(49.8 mg, 0.3 mmol)、苯乙酮(**1a**, 23.4 μ L, 0.2 mmol)、苯亚磺酸钠(**2a**, 82 mg, 0.5 mmol), 加入溶剂 DMSO/AcOH ($V:V=1:1$, 1.0 mL). 反应管在油浴锅中加热到 80 $^{\circ}\text{C}$, 反应 12 h. 待冷却至室温, 反应液先用 5 mL 的乙酸乙酯稀释, 再用饱和食盐水洗涤. 有机层用硫代硫酸钠再次洗涤, 水相用乙酸乙酯萃取 3 次, 合并有机层, 并用无水硫酸镁干燥, 过滤后蒸馏除去溶剂后, 以石油醚/乙酸乙酯($V:V=10:1$)为洗脱剂柱层析分离得到目标产物 **3aa**.

1-苯基-2-(苯磺酰基)乙酮(**3aa**): 白色固体, 产率 57%, m.p. 102~104 $^{\circ}\text{C}$ (lit.^[20] m.p. 102~104 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.92 (dd, $J=16.7$, 7.7 Hz, 4H), 7.70~7.60 (m, 2H), 7.56 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.49 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 4.75 (s, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 188.00, 138.72, 135.73, 134.42, 134.28, 129.32, 129.24, 128.90, 128.62, 77.38, 77.06, 76.74, 63.46.

1-苯基-2-对甲基苯磺酰基乙酮(**3ab**): 白色固体, 产率 57%. m.p. 111~113 $^{\circ}\text{C}$ (lit.^[21] m.p. 110~112 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.89 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.84 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.66 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.55 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.27 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 4.72 (s, 2H), 2.42 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 188.22, 145.43, 135.75, 134.39, 129.88, 129.36, 128.88, 128.63, 77.42, 77.10, 76.78, 63.56, 21.76.

2-(4-(叔丁基苯基)磺酰基)乙酮(**3ac**): 白色固体, 产率 35%. m.p. 124~126 $^{\circ}\text{C}$ (lit.^[22] m.p. 124~125 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.92 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.61 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.53 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.46 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 4.73 (s, 2H), 1.34 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 188.16, 158.26, 135.81, 134.32, 129.30, 128.85, 128.47, 126.26, 77.39, 77.07, 76.75, 63.50, 35.34, 31.05.

2-(4-甲氧基)磺酰基乙酮(**3ad**): 白色固体, 产率 52%; m.p. 106~108 $^{\circ}\text{C}$ (lit.^[22] m.p. 103~105 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.94 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.76 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.62 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.48 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.33 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 4.73 (s, 2H), 2.44 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 188.34, 164.17, 135.79, 134.35, 130.90, 130.15, 129.36, 128.87, 114.39, 77.37, 77.05, 76.73, 63.77, 55.73.

2-(4-氟苯基)磺酰基-1-乙酮(**3ae**): 白色固体, 产率 56%; m.p. 148~150 $^{\circ}\text{C}$ (lit.^[22] m.p. 146~148 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.96~7.88 (m, 4H), 7.64 (t, $J=7.0$ Hz, 1H), 7.49 (t, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.22 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 4.75 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 188.04, 167.43, 164.87, 135.61, 134.67 (d, $J=3.1$ Hz), 134.55, 131.69 (d, $J=9.8$ Hz), 129.27, 128.96, 116.57 (d, $J=22.8$ Hz), 77.38, 77.06, 76.74, 63.43; ^{19}F NMR (377 MHz, CDCl_3) δ : -102.30.

2-(4-氯苯基)磺酰基-1-乙酮(**3af**): 白色固体, 产率 38%; m.p. 132~134 $^{\circ}\text{C}$ (lit.^[22] m.p. 133~134 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.88 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.74~7.53 (m, 5H), 4.71 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 187.97, 141.16, 137.03, 135.55, 134.62, 130.21, 129.57, 129.28, 128.99, 77.39, 77.07, 76.76, 63.31.

2-(4-溴苯基)磺酰基-1-乙酮(**3ag**): 白色固体, 产率 53%. m.p. 123~125 $^{\circ}\text{C}$ (lit.^[22] m.p. 122~124 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.88 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.65 (td, $J=18.8$, 8.0 Hz, 3H), 7.56 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 4.71 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 187.93, 137.60, 135.56, 134.60, 132.56, 130.24, 129.82, 129.28, 128.99, 77.38, 77.06, 76.75, 63.29.

2-(4-三氟甲基苯基)磺酰基-1-乙酮(**3ah**): 白色固体, 产率 50%. m.p. 103~105 $^{\circ}\text{C}$ (lit.^[22] m.p. 104~106 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.06 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.97~7.90 (m, 2H), 7.83 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.65 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.50 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 4.79 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 187.74, 142.09, 135.85 (d, $J=33.2$ Hz), 135.49, 134.70, 129.43, 129.22, 129.02, 126.35 (q, $J=3.7$ Hz), 124.42, 121.70, 77.36, 77.04, 76.72, 63.09; ^{19}F NMR (377 MHz, CDCl_3) δ : -63.24.

2-(4-三氟甲氧基苯基)磺酰基-1-乙酮(**3ai**): 白色固体, 产率 46%. m.p. 91~93 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.02 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 7.92~7.82 (m, 2H), 7.69 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.56 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.30 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 4.73 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 187.89, 153.39, 136.80, 134.60, 131.13, 129.10 (d, $J=23.6$ Hz), 120.79, 77.35, 77.03, 76.72, 63.30; ^{19}F NMR (377 MHz, CDCl_3) δ : -57.52. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{NaO}_4\text{S} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 367.0222, found 367.0243.

2-(3-氟苯基)磺酰基-1-乙酮(**3aj**)^[12]: 白色固体, 产率 59%. m.p. 97~99 $^{\circ}\text{C}$ (lit.^[12] m.p. 98~99 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.93 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.71 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.68~7.58 (m, 2H), 7.52 (dt, $J=26.3$,

7.8 Hz, 3H), 7.36 (t, $J=8.2$ Hz, 1H), 4.77 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 187.77, 162.33 (d, $J=252.6$ Hz), 140.59, 135.57, 134.60, 129.12 (d, $J=28.5$ Hz), 124.53 (d, $J=3.4$ Hz), 121.61 (d, $J=21.2$ Hz), 116.06 (d, $J=24.6$ Hz), 77.39, 77.07, 76.75, 63.20; ^{19}F NMR (377 MHz, CDCl_3) δ : -108.86.

2-(环丙基磺酰基)-1-乙酮(**3ak**): 白色固体, 产率 80%. m.p. 63~65 °C (lit.^[22] m.p. 62~65 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.02 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.64 (d, $J=6.6$ Hz, 1H), 7.53 (d, $J=7.3$ Hz, 2H), 4.66 (s, 2H), 2.77 (s, 1H), 1.27 (s, 2H), 1.09 (d, $J=6.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 188.94, 135.76, 134.57, 129.30, 129.00, 77.45, 77.13, 76.81, 60.94, 30.87, 5.54.

2-(1-萘基-2-磺酰基)-1-乙酮(**3al**): 白色固体, 产率 31%. m.p. 121~123 °C (lit.^[22] m.p. 120~123 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.56 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.99 (dd, $J=16.9, 7.7$ Hz, 2H), 7.85 (d, $J=7.8$ Hz, 3H), 7.64~7.50 (m, 3H), 7.47 (t, $J=7.7$ Hz, 3H), 4.86 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 188.04, 135.75, 135.62, 135.55, 134.40, 132.03, 130.70, 129.64, 129.58, 129.55, 129.33, 128.88, 128.04, 127.77, 122.98, 77.38, 77.06, 76.75, 63.55.

1-(4-叔丁基)苯基)-2-(苯磺酰基)乙酮(**3ba**): 白色固体, 产率 58%. m.p. 126~128 °C (lit.^[22] m.p. 128~130 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.89 (t, $J=7.5$ Hz, 4H), 7.65 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.58~7.43 (m, 4H), 4.73 (s, 2H), 1.33 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 187.52, 158.45, 138.76, 134.21, 133.22, 129.36, 129.21, 128.61, 125.90, 77.41, 77.09, 76.77, 63.39, 35.31, 31.01.

1-(4-异丁基)苯基)-2-(苯磺酰基)乙酮(**3ca**): 白色固体, 产率 48%. m.p. 70~72 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.88 (dd, $J=20.9, 7.8$ Hz, 4H), 7.66 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.55 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.24 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 4.72 (s, 2H), 2.54 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 1.96~1.84 (m, 1H), 0.91 (d, $J=6.6$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 187.52, 149.33, 138.79, 134.20, 133.58, 129.62, 129.34, 129.19, 128.64, 77.35, 77.03, 76.72, 63.42, 45.46, 30.09, 22.35. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NaO}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 339.1025, found 339.1048.

1-(4-甲氧基)苯基)-2-(苯磺酰基)乙酮(**3da**): 白色固体, 产率 62%. m.p. 117~119 °C (lit.^[22] m.p. 116~118 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.90 (dd, $J=14.8, 8.2$ Hz, 4H), 7.65 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.54 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 4.69 (s, 2H), 3.87 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 186.21, 164.60, 138.77,

134.21, 131.91, 129.21, 128.84, 128.57, 114.11, 77.43, 77.11, 76.79, 63.39, 55.67.

2-(苯磺酰基)-1-(4-甲基苯基)乙酮(**3ea**): 白色固体, 产率 61%. m.p. 120~123 °C (lit.^[22] m.p. 123~125 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.89 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.84 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.66 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.55 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.27 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 4.72 (s, 2H), 2.42 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 187.53, 145.70, 138.72, 134.25, 133.30, 129.62, 129.50, 129.23, 128.61, 77.40, 77.09, 76.77, 63.41, 21.84. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NaO}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 297.0556, found 297.0579.

4-(2-苯基磺酰基)乙酰基)苯甲腈(**3fa**): 白色固体, 产率 60%. m.p. 150~152 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.00 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.73 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.64 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.51 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 4.68 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 187.05, 138.47, 138.30, 134.65, 132.69, 129.78, 129.46, 128.53, 117.62, 117.54, 77.39, 77.07, 76.76, 63.73. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NNaO}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 308.0352, found 308.0373.

1-(4-氟苯基)-2-(苯基磺酰基)乙酮(**3ga**): 白色固体, 产率 65%. m.p. 114~116 °C (lit.^[24] m.p. 114~116 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.99 (dd, $J=8.9, 5.3$ Hz, 2H), 7.94~7.82 (m, 2H), 7.68 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.56 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.15 (t, $J=8.6$ Hz, 2H), 4.72 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 186.48, 166.49 (d, $J=257.7$ Hz), 138.59, 134.39, 132.25 (d, $J=9.8$ Hz), 129.31, 128.55, 116.16 (d, $J=22.2$ Hz), 77.42, 77.11, 76.79, 63.54; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -102.28. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{FNaO}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 301.0305, found 301.0324.

1-(4-氯苯基)-2-(苯基磺酰基)乙酮(**3ha**): 白色固体, 产率 68%. m.p. 124~126 °C (lit.^[23] m.p. 126~127 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.88 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.72~7.60 (m, 3H), 7.56 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 4.71 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 186.91, 141.17, 138.53, 134.42, 134.04, 130.78, 129.33, 129.26, 128.55, 77.41, 77.09, 76.77, 63.55.

1-(4-溴苯基)-2-(苯基磺酰基)乙酮(**3ia**): 白色固体, 产率 62%. m.p. 136~138 °C (lit.^[23] m.p. 136~138 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.88 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.65 (dd, $J=18.8, 8.0$ Hz, 3H), 7.56 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 4.71 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 187.13, 138.52, 134.43, 132.27, 130.81, 130.06, 129.33, 128.56, 77.40, 77.08, 76.76, 63.55.

1-(4-碘苯基)-2-(苯基磺酰基)乙酮(**3ja**): 白色固体, 产率 61%. m.p. 149~151 °C (lit.^[23] m.p. 149~151 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.91~7.81 (m, 4H), 7.71~7.62 (m, 3H), 7.55 (t, J =7.8 Hz, 2H), 4.70 (s, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 187.50, 138.52, 138.26, 134.95, 134.42, 130.58, 129.33, 128.55, 103.16, 77.43, 77.11, 76.79, 63.45.

1-(4-硝基苯基)-2-(苯基磺酰基)乙酮(**3ka**): 白色固体, 产率 65%. m.p. 130~132 °C (lit.^[25] m.p. 138~139 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.33 (d, J =8.8 Hz, 2H), 8.15 (d, J =8.8 Hz, 2H), 7.89 (d, J =7.5 Hz, 2H), 7.71 (t, J =7.5 Hz, 1H), 7.59 (t, J =7.8 Hz, 2H), 4.80 (s, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 186.93, 150.88, 139.92, 138.31, 134.68, 130.51, 129.48, 128.52, 124.04, 77.40, 77.08, 76.76, 63.92. HRMS (ESI) calcd for C₁₄H₁₁NNaO₅S [M+Na]⁺ 328.0250, found 328.0274.

1-(4-[1-1'-联苯])-2-(苯基磺酰基)乙酮(**3la**): 白色固体, 产率 59%. m.p. 148~150 °C (lit.^[22] m.p. 148~149 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.01 (d, J =8.4 Hz, 2H), 7.91 (d, J =7.4 Hz, 2H), 7.72~7.59 (m, 5H), 7.55 (t, J =7.7 Hz, 2H), 7.44 (dt, J =24.1, 7.2 Hz, 3H), 4.77 (s, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 187.54, 147.06, 139.41, 138.74, 134.42, 134.31, 130.01, 129.28, 129.09, 128.63, 127.48, 127.36, 77.43, 77.11, 76.79, 63.55.

1-(苯基磺酰基)-1-(4-三氟甲氧基)乙酮(**3ma**): 白色固体, 产率 71%. m.p. 91~93 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.02 (d, J =8.9 Hz, 2H), 7.92~7.82 (m, 2H), 7.69 (t, J =7.5 Hz, 1H), 7.56 (t, J =7.8 Hz, 2H), 7.30 (d, J =8.2 Hz, 2H), 4.73 (s, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 186.57, 153.53, 138.48, 134.45, 133.80, 131.57, 129.34, 128.56, 121.52, 120.42, 118.94, 77.37, 77.06, 76.74, 63.64. HRMS (ESI) calcd for C₁₅H₁₁F₃NaO₄S [M+Na]⁺ 367.0222, found 367.0245.

1-(2-羟基苯基)-2-(苯基磺酰基)乙酮(**3na**): 白色固体, 产率 53%. m.p. 142~144 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 11.59 (s, 1H), 7.90 (d, J =7.4 Hz, 2H), 7.78~7.65 (m, 2H), 7.61~7.49 (m, 3H), 7.02~6.88 (m, 2H), 4.74 (s, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 193.18, 163.30, 138.49, 138.01, 133.80, 134.49, 133.53, 129.38, 128.56, 119.54, 119.23, 118.70, 77.37, 77.06, 76.74, 63.64. HRMS (ESI) calcd for C₁₄H₁₂NaO₄S [M+Na]⁺ 299.0349, found 299.0349.

1-(苯磺酰基)-1-(2-甲基苯基)乙酮(**3oa**): 白色固体, 产率 56%. m.p. 65~67 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.88 (d, J =7.4 Hz, 2H), 7.73~7.63 (m, 2H), 7.53 (t,

J =7.8 Hz, 2H), 7.42 (t, J =7.5 Hz, 1H), 7.29~7.22 (m, 2H), 4.72 (s, 2H), 2.43 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 190.39, 140.08, 138.95, 135.64, 134.19, 132.88, 132.35, 130.39, 129.24, 128.49, 125.96, 77.43, 77.11, 76.79, 65.47, 21.57. HRMS (ESI) calcd for C₁₅H₁₄NaO₃S [M+Na]⁺ 297.0556, found 297.0579.

2-(苯磺酰基)-1-(3-甲基苯基)乙酮(**3pa**): 白色固体, 产率 49%. m.p. 112~114 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.94~7.86 (m, 2H), 7.73 (d, J =9.0 Hz, 2H), 7.66 (t, J =7.5 Hz, 1H), 7.55 (t, J =7.8 Hz, 2H), 7.42 (d, J =7.6 Hz, 1H), 7.36 (t, J =7.5 Hz, 1H), 4.73 (s, 2H), 2.40 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 188.17, 138.80, 138.75, 135.74, 135.26, 134.25, 129.68, 129.22, 128.77, 128.63, 126.63, 77.41, 77.09, 76.77, 63.41, 21.34. HRMS (ESI) calcd for C₁₅H₁₄NaO₃S [M+Na]⁺ 297.0556, found 297.0579.

1-(苯基磺酰基)-1-(2-噻吩基)乙酮(**3qa**): 白色固体, 产率 58%. m.p. 109~111 °C (lit.^[22] m.p. 110~112 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.90 (d, J =7.4 Hz, 2H), 7.80 (d, J =3.9 Hz, 1H), 7.75 (d, J =4.9 Hz, 1H), 7.67 (t, J =7.5 Hz, 1H), 7.56 (t, J =7.8 Hz, 2H), 7.19~7.13 (m, 1H), 4.64 (s, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 180.17, 143.16, 138.41, 136.58, 135.30, 134.39, 129.30, 128.78, 128.64, 77.40, 77.08, 76.76, 64.56.

2-(苯基磺酰基)-1-(2-吡啶基)乙酮(**3ra**): 白色固体, 产率 80%. m.p. 103~105 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.58 (d, J =4.7 Hz, 1H), 8.02 (d, J =7.8 Hz, 1H), 7.93 (d, J =7.3 Hz, 2H), 7.83 (t, J =7.7 Hz, 1H), 7.62 (t, J =7.4 Hz, 1H), 7.55~7.45 (m, 3H), 5.17 (s, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 189.68, 151.82, 149.12, 139.55, 137.18, 133.95, 129.07, 128.56, 128.01, 122.57, 77.39, 77.07, 76.76, 60.98. HRMS (ESI) calcd for C₁₃H₁₁NNaO₃S [M+Na]⁺ 284.0352, found 284.0367.

1-(萘基)-2-(苯基磺酰基)乙酮(**3sa**): 白色固体, 产率 64%. m.p. 148~150 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.56 (d, J =8.4 Hz, 1H), 7.99 (dd, J =16.9, 7.7 Hz, 2H), 7.85 (d, J =7.8 Hz, 3H), 7.64~7.50 (m, 3H), 7.47 (t, J =7.7 Hz, 3H), 4.86 (s, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 190.42, 138.81, 134.75, 134.21, 133.91, 133.28, 130.87, 130.36, 129.24, 128.85, 128.64, 128.56, 126.92, 125.56, 124.31, 77.46, 77.15, 76.83, 66.13. HRMS (ESI) calcd for C₁₈H₁₄NaO₃S [M+Na]⁺ 333.0556, found 333.0583.

2-(苯基磺酰基)-1-(3-噻吩基)乙酮(**3ta**): 白色固体, 产率 80%. m.p. 130~132 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.20 (d, J =2.7 Hz, 1H), 7.89 (d, J =7.3 Hz, 2H), 7.67

(t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.58~7.49 (m, 3H), 7.33 (dd, $J=5.1$, 2.8 Hz, 1H), 4.63 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 181.58, 141.12, 138.52, 135.69, 134.36, 129.29, 128.57, 127.22, 127.05, 77.41, 77.10, 76.78, 65.10. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NaO}_3\text{S}_2$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 288.9964, found 288.9986.

2-(苯基磺酰基)-1-(2-对二氮杂苯基)乙酮(**3ua**): 白色固体, 产率 66%. m.p. 147~149 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.21 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.60 (s, 1H), 7.92 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.66 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.55 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 5.10 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 189.16, 148.59, 146.32, 144.27, 143.65, 139.20, 134.26, 129.25, 128.53, 77.39, 77.07, 76.75, 61.06. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{NaO}_3\text{S}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 285.0304, found 285.0322.

1-(2-萘基)-2-(苯基磺酰基)乙酮(**3va**): 白色固体, 产率 68%. m.p. 143~146 °C (lit.^[23] m.p. 143~146 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.46 (s, 1H), 8.04~7.80 (m, 6H), 7.69~7.61 (m, 2H), 7.62~7.49 (m, 3H), 4.87 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 187.88, 138.70, 136.05, 134.30, 133.08, 132.30, 132.20, 130.01, 129.44, 129.26, 128.88, 128.65, 127.84, 127.19, 123.92, 77.39, 77.07, 76.75, 63.63. HRMS (ESI) calcd for $[\text{M} + \text{Na}]^+$ $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NaO}_3\text{S}$ 299.0349, found 299.0366.

3.3 化合物 **5aa** 的合成

在空气氛围中, 向 10 mL 的反应管中依次加入四丁基碘化铵(148 mg, 0.4 mmol)、过氧化苯甲酸叔丁酯(37 μL , 0.2 mmol)、1-茛酮(**4a**, 26.4 mg, 0.2 mmol)、苯亚磺酸钠(**2a**, 98.4 mg, 0.6 mmol), 加入溶剂 DMSO/AcOH ($V:V=1:1$, 1.0 mL). 反应管在油浴锅中加热到 80 °C, 反应 12 h. 待冷却至室温, 反应液用 5 mL 的乙酸乙酯稀释, 并用饱和食盐水洗涤. 有机层用硫代硫酸钠再次洗涤, 水相用乙酸乙酯萃取 3 次, 合并有机层, 并用无水硫酸镁干燥, 过滤蒸馏除去溶剂后, 以石油醚/乙酸乙酯($V:V=5:1$)为洗脱剂柱层析分离, 得到目标产物 2-(苯基磺酰基)-1-茛酮(**5aa**), 白色固体, 产率 87%. m.p. 161~163 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.93 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.64 (ddt, $J=42.0$, 15.3, 7.7 Hz, 5H), 7.50 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.38 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 4.29 (dd, $J=8.4$, 3.4 Hz, 1H), 3.83 (d, $J=18.3$ Hz, 1H), 3.55 (dd, $J=18.3$, 8.5 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 194.51, 151.87, 137.53, 135.99, 135.79, 134.28, 129.31, 129.12, 128.26, 126.45, 124.89, 77.39, 77.07, 76.76, 68.67, 28.12. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{NaO}_3\text{S}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 295.0399, found 295.0406.

辅助材料(Supporting Information) 所合成目标化合物的 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、 ^{19}F NMR 谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Ahmad, I.; Shagufta, S. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* **2015**, 7, 19.
(b) Alba, A.-N. R.; Companyó, X.; Rios, R. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2018.
(c) Meadows, D. C.; Gervay-Hague, J. *Med. Res. Rev.* **2006**, 26, 793.
(d) Trost, B. M.; Kalnals, C. A. *Chem.-Eur. J.* **2019**, 25, 11193.
- [2] (a) Kupwade, R. V. J. *Chem. Rev.* **2019**, 1, 99.
(b) Liu, N.-W.; Liang, S.; Manolikakes, G. *Synthesis* **2016**, 48, 1939.
- [3] (a) Thomsen, M. W.; Handwerker, B. M.; Katz, S. A.; Belser, R. B. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 906.
(b) Liu, K.; Ou, H.; Shi, X.; Dong, X.; Ma, W.; Wei, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, 34, 681 (in Chinese).
(刘课艳, 偶辉, 石先莹, 董雪芬, 马文娟, 魏俊发, 有机化学, **2014**, 34, 681.)
- [4] Vennstra, G. E.; Zwaneburg, B. *Synthesis* **1975**, 519.
- [5] (a) Gund, S. H.; Shelkar, R. S.; Nagarkar, J. M. *RSC Adv.* **2015**, 5, 62926.
(b) Zhang, K.; Xu, X. H.; Qing, F. L. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 7658.
(c) Huang, F.; Batey, R. A. *Tetrahedron* **2007**, 63, 7667.
(d) Yang, H.; Li, Y.; Jiang, M.; Wang, J.; Fu, H. *Chem.-Eur. J.* **2011**, 17, 5652.
(e) Zhang, S.; Yang, S.; Huang, L.; Zhao, B.; Cheng, K.; Qi, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, 35, 2259 (in Chinese).
(张诗浓, 杨胜虎, 黄乐浩, 赵保丽, 程凯, 齐陈泽, 有机化学, **2015**, 35, 2259.)
- [6] (a) Wang, Y.; Liu, Y. *Acta Chim. Sinica* **2019**, 77, 418 (in Chinese).
(王昱赞, 刘云云, 化学学报, **2019**, 77, 418.)
(b) Tian, L.; Wan, J.-P.; Sheng, S. *ChemCatChem* **2020**, 12, 2533.
(c) Chen, Z.; Zhang, H.; Zhou, S.; Cui, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, 40, 3866 (in Chinese).
(陈志超, 张红, 周树峰, 崔秀灵, 有机化学, **2020**, 40, 3866.)
(d) Guo, Y.; Wang, G.; Wei, L.; Wan, J.-P. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 2984.
(e) Yu, Q.; Liu, Y.; Wan, J.-P. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, DOI: 10.1016/j.ccl.2021.04.037.
- [7] Reddy, R.-J.; Kumari, A.-H.; Kumar, J.-J. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, 19, 3087.
- [8] Samakkanad, N.; Katrun, P.; Techajaronjit, T.; Hlekhlai, S.; Pohmakotr, S.; Reutrakul, V.; Jaipetch, T.; Soorukram, D.; Kuhakarn, C. *Synthesis* **2012**, 44, 1693.
- [9] Singh, A. K.; Chawla R.; Yadav, L. D. S. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 2845.
- [10] Chawla, R.; Singh A. K.; Yadav, L. D. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 10, 2032.
- [11] Singh, A. K.; Chawla, R.; Yadav, L. D. S. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 4742.
- [12] Deng, S.; Liang, E.; Wu Y.; Tang, X. *Tetrahedron Lett.* **2018**, 59, 3955.
- [13] (a) Zhou, X.; Yu, R.; Wang, J.; Liao, X.; Xiong, Y.-S.; *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, 41, 4370 (in Chinese).
(周翔, 余茹鉴, 王金涛, 廖向文, 熊艳师, 有机化学, **2021**, 41, 4370.)
(b) Wang, X.; Gao, J.; Xu, X.; Fang, Q.; Mei, T. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, 41, 384 (in Chinese).
(王向阳, 高君青, 徐学涛, 方萍, 梅天胜, 有机化学, **2021**, 41, 384.)
(c) Jiang, L.; Li, Y.-G.; Li, H.; Yuan, M.; Chuan, Y.; Li, H.; Yuan, M.-L. *J. Chem. Res.* **2017**, 41, 160.
(d) Huang, G.; Li, X.; Luo, J.; Luo, Z.; Tan, M. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, 39, 617 (in Chinese).

- (黄国保, 李秀英, 罗金荣, 罗志辉, 谭明雄, 有机化学 **2019**, 39, 617.)
(e) Cheng, Z.; Zhang, H.; Zhou, S.; Cui, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, 40, 3866 (in Chinese).
(陈志超, 张红, 周树锋, 崔秀灵, 有机化学, **2020**, 40, 3866.)
(f) Wang, B.; Zhou, Y.; Luo, S.; Luo, X.; Chen, W.; Yang, S.; Wang, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, 41, 171 (in Chinese).
(王柏文, 周永军, 罗时荷, 罗晓燕, 陈伟清, 杨诗敏, 汪朝阳, 有机化学, **2021**, 41, 171.)
- [14] Xiao, F.; Cheng, H.; Xie, H.; Cheng, S.; Yang, L.; Deng, G.-J. *Org. Lett.* **2014**, 16, 50.
[15] Xiao, F.; Cheng, S.; Cheng, Y.; Huang, H.; Yang, L.; Deng, G.-J. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 652.
[16] Xiao, F.; Chen, S.; Tian, J. X.; Huang, H.; Liu, Y.; Deng, G.-J. *Green Chem.* **2016**, 18, 1538.
[17] Xiao, F.; Liu, C.; Wang, D.; Huang, H.; Deng, G.-J. *Green Chem.* **2018**, 20, 973.
[18] Xiao, F.; Liu, C.; Yuan, S.; Huang, H.; Liu, Y.; Deng, G.-J. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 10420.
[19] (a) Fu, L.; Xu, Z.; Wan, J.-P.; Liu, Y. *Org. Lett.* **2020**, 22, 9518.
(b) Wan, J.-P.; Tu, Z.; Wang, Y. *Chem.-Eur. J.* **2019**, 25, 6907.
[20] Samanta, K.; Sarkar, R.; Bera, M. *Tetrahedron Lett.* **2021**, 94, 132310.
[21] Sahoo, A.; Dahiya, A.; Das, B.; Behera, A.; Patel, B. *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 11968.
[22] Xiong, Y.-S.; Weng, J.; Lu, G. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360, 1611.
[23] Ssa, Y.; Sina, S. *Org. Lett.* **2020**, 22, 464.
[24] Chen, J.; Allyson, Z. G.; Xin, J.-R.; Guan, Z.; He, Y.-H. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 362, 2045.
[25] Yang, J.; Li, H.; Li, M.; Peng, J.; Gu, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 688.

(Lu, Y.)