

苯并[e][1,2,3]噁噻嗪-2,2-二氧化物的烯丙基化反应研究

王 凤 黄丹凤* 赵鹏飞 杨 明 韩侗育
王克虎 王君姣 苏瀛鹏 胡雨来*

(西北师范大学化学化工学院 兰州 730070)

摘要 探索了锡粉促进下苯并[e][1,2,3]噁噻嗪-2,2-二氧化物与烯丙基溴的烯丙基化反应. 研究表明: 各种底物都能顺利发生烯丙基化反应并且产物产率高; 当用烯丙基溴衍生物进行反应时, 得到的都是 γ -加成产物. 该烯丙基化反应产物在碱的促进下可发生 *N*-烯丙基化反应, 得到苯并[e][1,2,3]噁噻嗪-2,2-二氧化物的双烯丙基化产物. 该双烯丙基化产物进一步发生关环复分解反应, 得到苯并[e][1,2,3]噁噻嗪-2,2-二氧化物的环状衍生物.

关键词 锡粉; 烯丙基溴; 苯并[e][1,2,3]噁噻嗪-2,2-二氧化物; 烯丙基化反应

Study on the Allylation of Benzo[e][1,2,3]oxathiazine-2,2-dioxides

Wang, Feng Huang, Danfeng* Zhao, Pengfei Yang, Ming Han, Tongyu
Wang, Kehu Wang, Junjiao Su, Yingpeng Hu, Yulai*

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

Abstract The allylation of benzo[e][1,2,3]oxathiazine-2,2-dioxides with allyl bromides promoted by tin powder was explored. The results showed that the allylation proceeded smoothly with high yields for a variety of substrates. When various allyl bromides were used to perform the reaction, the γ -addition products were obtained. These allylated products underwent *N*-allylation reaction in the presence of base, and the diallylated products of benzo[e][1,2,3]oxathiazine-2,2-dioxides were obtained in high yields. The diallylated products of benzo[e][1,2,3]oxathiazine-2,2-dioxides further underwent ring closing metathesis reaction, and the cyclic derivatives of benzo[e][1,2,3]oxathiazine-2,2-dioxides were obtained in good yield.

Keywords tin powder; allyl bromides; benzo[e][1,2,3]oxathiazine-2,2-dioxides; allylation

有机锡试剂具有热稳定性高, 对氧气和水稳定, 官能团耐受性强及反应选择性好等优点, 一直以来受到有机化学家们的广泛研究和应用^[1]. 例如著名的 Stille 偶联反应已被广泛应用于有机合成中, 在复杂天然产物的全合成及有机功能材料的合成中, 有机锡试剂更是受到了人们格外的关注^[2]. 有机锡试剂可分为四价有机锡和二价有机锡化合物, 其中在有机合成中应用最广泛的是四价有机锡, 如三丁基烷基锡试剂^[3]. 但有机锡试剂有毒, 大量使用会造成环境污染. 而且目前所使用的有机锡试剂大多为三丁基烷基锡类化合物, 在反应中只有一个烷基被转移到产物分子中, 而 Bu_3Sn 部分被当作副产物丢弃, 原子利用率低^[3-4], 不符合现代绿色化学的理念. 这些缺点致使有机锡试剂在有机合成中的应用受到

极大的限制. 1981 年, Mukaiyama 等^[5]报道了锡粉促进下烯丙基卤化物对醛和酮的烯丙基化反应, 得到了相应的高烯丙基醇. 该反应通过锡粉与烯丙基卤化物原位生成的烯丙基卤化锡直接与醛酮反应, 降低了反应的毒性, 避免了有机锡试剂繁琐的制备过程. 此后, 锡粉促进的烯丙基化反应得到了广泛的研究. 迄今为止, 锡粉促进的烯丙基化反应主要涉及醛、酮、亚胺、烯醇醚和硝基烯烃的烯丙基化生成高烯丙基化合物的反应. 此外, 二硒醚和二硫醚也可在锡粉促进下进行烯丙基化反应^[6]. 鉴于锡粉参与的反应的诸多优点, 我们课题组探索了锡粉促进下烯丙基溴及其衍生物对醛酮与胺或酰胺的“一锅法”烯丙基化反应^[7]、烯丙基化/串联环化反应^[8]以及与苄基碳正离子的 C—C 偶联反应^[7d], 得到了一系列烯

* Corresponding authors. E-mail: huangdf@nwnu.edu.cn; huyli@nwnu.edu.cn

Received August 13, 2021; revised September 30, 2021; published online October 20, 2021.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21861033, 22061037) and the Shanghai Sino-fluoro Chemicals Co., Ltd. 国家自然科学基金(Nos. 21861033, 22061037)和上海恩氟佳科技有限公司资助项目.

丙基化合物和氮杂的环化产物。

另一方面, 苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物是一类重要的杂环化合物, 具有抗病毒、抗癌、抗惊厥和骨质疏松等生物活性^[9]。其中, 苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物的烯丙基衍生物是药物合成中重要的合成前体^[10]。但是, 到目前为止, 已经报道的苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物的烯丙基衍生物的合成方法较少, 仅有苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物与烯丙基硼试剂^[10,11a-11d](Scheme 1a)或 1,3-烯炔的亲核加成反应^[11e](Scheme 1b)。因此, 开发新型高效的苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物的烯丙基衍生物的合成方法显得非常重要。为了进一步扩展锡粉促进的反应在有机合成中的应用, 本文报道了锡粉促进下苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物与烯丙基溴衍生物的烯丙基化反应, 得到了苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物的烯丙基衍生物。在碱的促进下, 该反应产物可以与烯丙基溴衍生物进一步

反应, 生成苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物的双烯丙基衍生物。最后, 通过关环复分解反应, 成功地合成了苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物的环状衍生物^[12](Scheme 1c)。

1 结果与讨论

首先, 探索了锡粉促进下苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物的烯丙基化反应。将苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物(**1a**, 1.0 equiv.)、锡粉(**2**, 2.0 equiv.)和烯丙基溴(**3a**, 1.5 equiv.)在四氢呋喃(THF)中搅拌回流 4 h 后, 以 88% 的产率得到了目标产物 **4aa** (Table 1, Entry 1)。为了进一步提高 **4aa** 的产率, 首先对反应的物料比进行了考察(Table 1, Entries 2~6)。结果表明, 当 **1a**, **2** 和 **3a** 的物质的量比为 1.0/2.0/2.5 时, **4aa** 的产率达到了 98%, 并且反应时间也缩短到 3 h (Table 1, Entry 3)。然后, 探索了乙醇、1,4-二氧六环、水、二氯乙烷(DCE)、乙腈、甲苯、二氯甲烷(DCM)等溶剂对反应的影响(Table 1, Entries 7~13)。结果表明 THF 是反应的最佳溶剂。综上所述, 烯丙基化反应的最优的反应条件为: 苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物(**1a**)、锡粉和烯丙基溴(**3a**)的物质的量比为 1.0/2.0/2.5, 以 THF 为溶剂, 反应温度为 THF 的回流温度。

表 1 锡粉促进的烯丙基化反应的条件优化^a

Table 1 Optimization of reaction conditions of tin powder-promoted allylation

Entry	Molar ratio of 1a / 2 / 3a	Solvent	Yield ^b /%
1	1/2/1.5	THF	88
2	1/2/2	THF	91
3 ^c	1/2/2.5	THF	98
4	1/2/3	THF	96
5	1/1.5/2.5	THF	92
6	1/2.5/2.5	THF	93
7	1/2/2.5	CH ₃ CH ₂ OH	57
8	1/2/2.5	1,4-Dioxane	91
9	1/2/2.5	H ₂ O	27
10	1/2/2.5	DCE	65
11	1/2/2.5	CH ₃ CN	62
12	1/2/2.5	Toluene	74
13	1/2/2.5	DCM	0

^a All reactions were carried out by using 0.3 mmol of **1a**, 0.45~0.75 mmol of **2**, 0.45~0.9 mmol of **3a**, 4 mL of solvent, under reflux for 4 h; ^b Isolated yields; ^c Under reflux for 3 h.

在上述最优反应条件下, 以苯并[e][1,2,3]噻嗪-

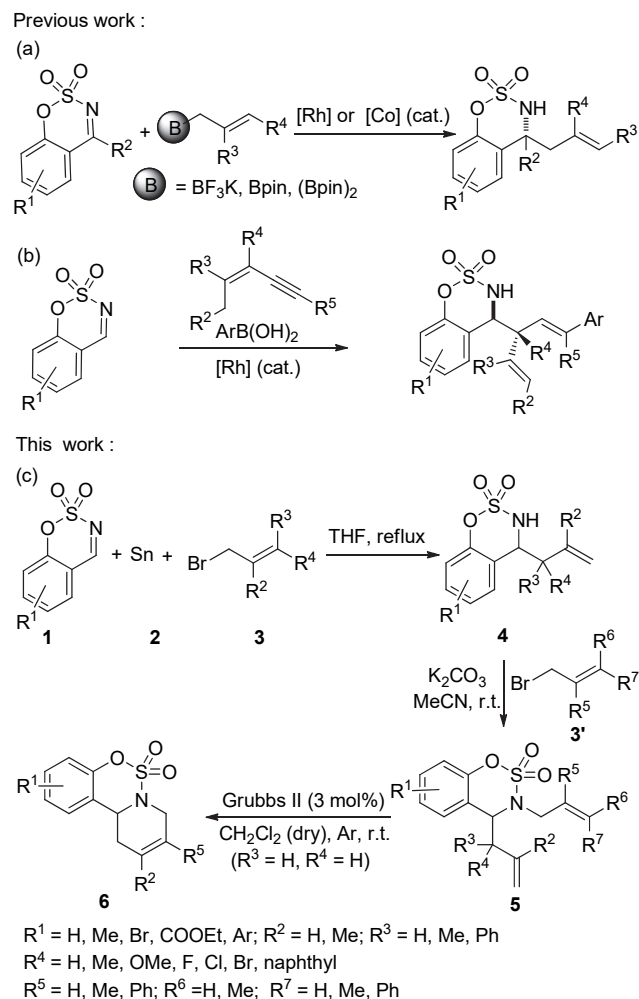


图 1 苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物的烯丙基化反应
Scheme 1 Allylation reaction of benz[e][1,2,3]oxathiazine 2,2-dioxides

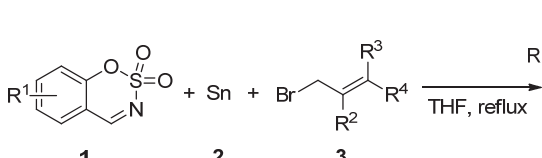
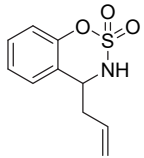
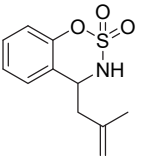
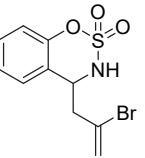
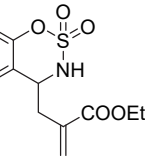
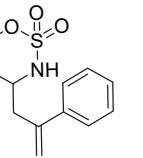
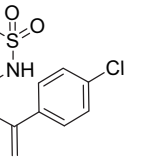
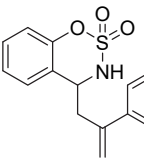
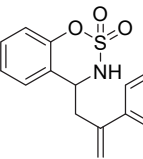
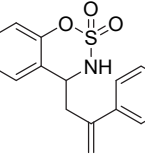
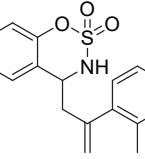
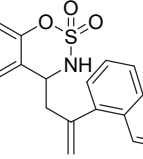
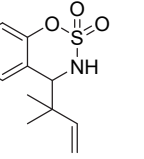
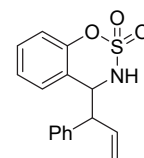
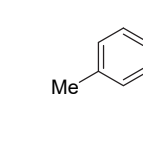
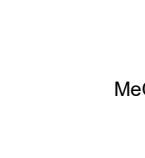
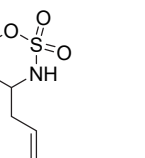
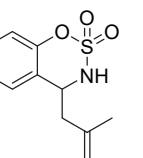
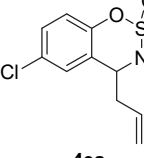
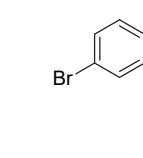
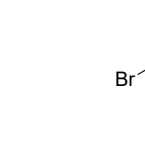
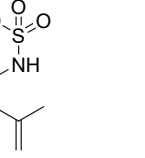
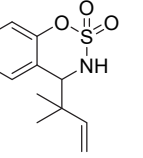
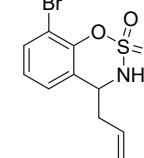
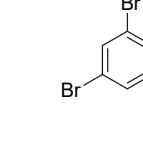
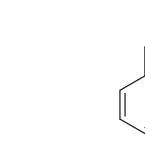
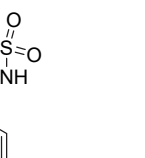
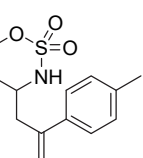
2,2-二氧化物(**1a**)为底物, 首先考察了不同烯丙基溴衍生物 **3** 在反应中的适用性. 当烯丙基溴 **3** 中的 R^3 、 R^4 均为氢原子时, 取代基 R^2 对反应的影响如下: 当取代基 R^2 为甲基、溴原子和酯基时, 反应均能生成较高产率的产物(Table 2, **4ab**~**4ad**). 当取代基 R^2 为芳基和萘基时, 并且无论是缺电子芳基还是富电子芳基, 反应均能以优良的产率生成相应的产物(Table 2, **4ae**~**4ak**). 当烯丙

基溴 **3** 中的 R^2 为氢原子时, 即当使用 1-溴-3-甲基-2-丁烯和肉桂基溴进行反应时, 反应也能顺利发生, 分别以 89% 和 80% 的产率得到了 γ -加成产物(Table 2, **4al**, **4am**). 值得一提的是, 该反应的区域选择性, 即生成 γ -加成产物与我们之前研究的锡粉促进的亚胺的烯丙基化反应的结果完全一致^[7a-7c,13].

接着, 考察了苯并[e][1,2,3]噁噻嗪-2,2-二氧化物衍

表 2 锡粉促进下苯并[e][1,2,3]噁噻嗪-2,2-二氧化物的烯丙基化反应^a

Table 2 Allylation reaction of benzol[e][1,2,3] oxathiazine-2,2-dioxides promoted by tin powder

					
 4aa 3 h, 98%	 4ab 7 h, 75%	 4ac 22 h, 71%	 4ad 6 h, 74%	 4ae 7 h, 93%	 4af 11 h, 88%
 4ag 6 h, 81%	 4ah 5 h, 92%	 4ai 8 h, 81%	 4aj 8 h, 70%	 4ak 11 h, 88%	 4al 4 h, 89%
 4am 6 h, 80%	 4ba 3 h, 60%	 4ca 4 h, 76%	 4cb 6 h, 97%	 4da 5 h, 95%	
 4ea 5 h, 90%	 4fa 6 h, 96%	 4fb 6 h, 83%	 4fi 8 h, 88%	 4ga 5 h, 91%	
 4ha 4 h, 93%	 4ia 6 h, 91%	 4ja 4 h, 85%	 4jh 7 h, 88%	 4jl 24 h, 84%	

^a Reaction conditions: **1** (0.3 mmol), tin (0.6 mmol), and **3** (0.75 mmol) were refluxed in THF (4 mL). Isolated yields.

生物 **1** 对该反应的适用性. 研究表明, 当苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物 **1** 的苯环上带有推电子基和吸电子基时, 反应均可以中等至优异的产率得到目标产物 (Table 2, **4ba**~**4ia**). 苯环上取代基的位置对该反应影响不明显. 例如, 当化合物 **1** 的苯环上取代基为 6-溴、7-溴、8-溴、6,8-二溴时, 都能以 90% 左右的产率得到目标化合物 (Table 2, **4fa**~**4ia**). 此外, 以萘并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物为底物时, 反应也能以优良的产率得到相应的产物 (Table 2, **4ja**, **4jh**, **4jl**).

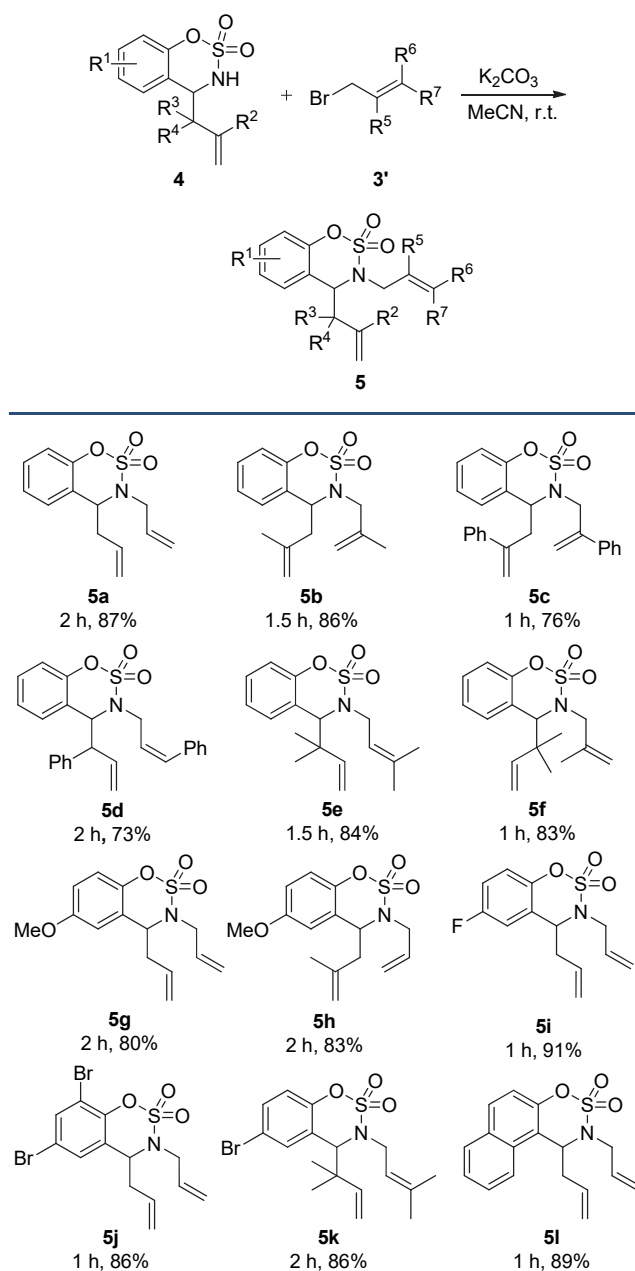
根据之前的工作^[7a], 发现 **4aa** 生成的过程中会产生含氮锡键的中间体(即化合物 **9**, 见机理部分), 而该氮原子具有亲核性. 我们想通过增大烯丙基溴(**3a**)的量, 实现锡粉促进下苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物(**1a**)的直接双烯丙基化反应. 因此, 在上述生成 **4aa** 的最优反应条件下, 尝试了将烯丙基溴(**3a**)的量由原来的 2.5 equiv. 增加到 5.0 equiv. 时的反应. 然而, 重复三次该反应并没有得到双烯丙基化产物 **5a**, 只是以 96%~98% 的产率得到单烯丙基化产物 **4aa**. 但是, 当把分离出来的纯净化合物 **4aa** (1.0 equiv.) 与烯丙基溴(**3a**, 2.0 equiv.) 和 K_2CO_3 (3.0 equiv.) 在 MeCN 中室温搅拌反应 2 h, 能以 87% 的产率得到双烯丙基化产物 **5a** (Table 3, **5a**). 然后, 在此条件下, 又探索了其他化合物 **4** 和烯丙基溴衍生物 **3'** 的烯丙基化反应. 令人高兴的是, 反应都以优良产率得到苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物的双烯丙基衍生物 **5** (Table 3, **5b**~**5l**).

最后, 通过关环复分解反应, 尝试了苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物的双烯丙基化产物 **5** 的环化. 如表 4 所示, 在 Grubbs II 催化剂催化下, 在二氯甲烷溶剂中, 双烯丙基化产物 **5a**、**5b**、**5j** 和 **5l** 都可以顺利发生环化, 分别得到苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物的环状衍生物 **6a**~**6d**, 产率在 74%~87% 之间.

在文献报道^[7-8,14]和实验结果的基础上, 对锡粉促进下, 苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物的烯丙基化反应提出了一个可能的反应机理, 如 Scheme 2 所示: 首先, 锡粉与烯丙基溴 **3** 生成了主要的烯丙基锡化合物 **7**^[15]; 然后, **7** 与苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物 **1** 发生亲核加成反应. 众所周知, 烯丙基有机金属试剂参与的烯丙基化反应有两种产物(只考虑区域选择性): α -加成产物和 γ -加成产物. 大多数情况下, 反应以 γ -加成产物为主, 一般可认为反应是通过一个六元环过渡态或非环状的过渡态(取决于 γ -加成产物的立体选择性, 即 *cis/trans* 异构体的比例)进行的^[1a,1c,16]. 当反应在助剂或路易斯酸(如过渡金属盐)作用下或水中进行时, 会产生 α -加成产物. 反应过程比较复杂, 涉及到助剂参与的六元环过渡态、四元环过渡态、转金属化以及其他过

表 3 碱存在下产物 **4** 的烯丙基化反应^a

Table 3 Allylation reaction of products **4** in the presence of base

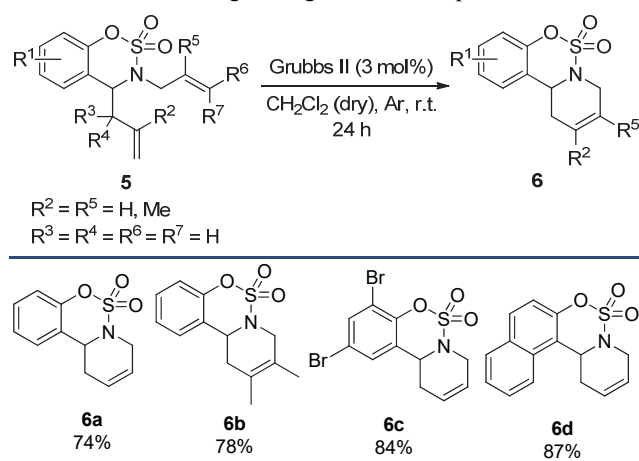


^a Reaction conditions: **4** (0.3 mmol), **3'** (0.6 mmol) and K_2CO_3 (0.9 mmol) were stirred at room temperature in MeCN (4 mL). Isolated yields.

程^[1a,1c,16,17]等. 限于篇幅, 这里不再详细赘述. 对于文献报道的锡粉促进的烯丙基化反应, 大多数也得到 γ -加成产物^[1c,16a]. 当反应在 nano-Sn/ H_2O ^[14b,18], Sn/ H_2O /Na-BF₄^[19]以及 Sn-powder/ H_2O ^[17]条件下进行时, 会产生 α -加成产物. 在我们的反应体系中, 没有额外添加金属盐, 反应又是在有机溶剂中进行, 而且得到的都是 γ -加成产物(例如 **4al**, **4am** 和 **4jl**), 因此认为 **7** 与 **1** 的亲核加成反应经过一个六元环过渡态 **8**, 生成了 γ -加成产物, 即中间体 **9**, **9** 再通过水解生成了化合物 **4**.

表4 产物5的关环烯复分解反应^a

Table 4 Ring closing metathesis of products 5



^a Reaction conditions: **5** (0.3 mmol), Grubbs II (3 mol%) were room temperature in CH_2Cl_2 (2 mL) and under argon atmosphere. Isolated yields.

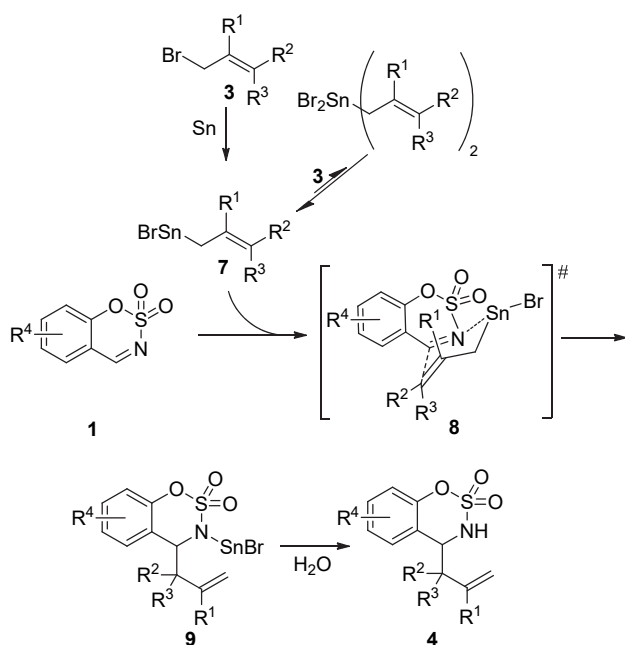


图2 锡粉促进的烯丙基化反应的可能的反应机理

Scheme 2 Proposed reaction mechanism of allylation promoted by tin powder

2 结论

综上所述, 本文主要探索了锡粉促进下, 苯并[e][1,2,3]噁嗪-2,2-二氧化物与烯丙基溴衍生物的烯丙基化反应, 得到了苯并[e][1,2,3]噁嗪-2,2-二氧化物的烯丙基衍生物. 该方法通过锡粉与烯丙基溴原位生成的有机锡试剂直接参与反应, 避免了使用有毒的烯丙基烷基锡试剂, 具有操作简单、产率高、底物普适性广等特点. 值得一提的是, 当用各种取代的烯丙基溴衍生物进行反应时, 得到的都是 γ -加成产物. 然后, 在碱的促进下, 该反应产物可以与烯丙基溴衍生物进一步反应, 生成苯

并[e][1,2,3]噁嗪-2,2-二氧化物的双烯丙基衍生物. 最后, 通过关环复分解反应, 高产率地得到了苯并[e][1,2,3]噁嗪-2,2-二氧化物的环状衍生物.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振谱使用 Varian Mercury 400 MHz 或 Agilent DD2 600 MHz 型核磁共振仪测定, 氘代氯仿或氘代丙酮作为溶剂, TMS 为内标; 高分辨质谱使用 Bruker APEX II 傅里叶变换离子回旋共振质谱仪测定, ESI 源; 熔点利用 X-4 型显微熔点测定仪测定, 温度未校正. 四氢呋喃、1,4-二氧六环、甲苯、二氯甲烷按标准程序处理, 蒸馏备用, 其它试剂均为国产分析纯级. 化合物 **1a~1j**^[10a,20]按照文献方法制备, 烯丙基溴化物 **3a~3d** 均是从市场购买, **3e~3k**^[21]根据文献方法制备.

3.2 实验方法

3.2.1 化合物 4 的合成方法

向反应管中依次加入苯并[e][1,2,3]噁嗪-2,2-二氧化物(1a, 0.30 mmol, 1.0 equiv.)、锡粉(**2**, 2.0 equiv.)、THF (4 mL)和烯丙基溴(**3a**, 2.5 equiv.). 将此混合液回流 3 h, 直至薄层色谱(TLC)监测反应完全. 冷却至室温, 将饱和 NH_4Cl 溶液(6 mL)加入到反应液中并搅拌 10 min. 将混合液用 EtOAc (10 mL $\times$ 3)萃取. 合并的有机相经无水 $MgSO_4$ 干燥, 然后减压蒸馏除去溶剂, 残留物利用柱层析分离[V(石油醚): V(乙酸乙酯)=5:1]得到产物 4-烯丙基-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噁嗪-2,2-二氧化物(**4aa**) 66 mg, 白色固体, 产率 98%. m.p. 79~80 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.34~7.27 (m, 2H), 7.23~7.20 (m, 1H), 6.99 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 5.75~5.65 (m, 1H), 5.32~5.24 (m, 2H), 4.92~4.87 (m, 1H), 4.68 (br, 1H), 2.97~2.90 (m, 1H), 2.80~2.73 (m, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 151.53, 131.51, 129.67, 126.33, 125.56, 121.64, 121.23, 119.09, 55.98, 37.70; HRMS (ESI) calcd for $C_{10}H_{11}NNaO_3S$ [$M+Na$]⁺ 248.0352, found 248.0362.

4ab~4jm 的制备方法同 **4aa**.

4-(2-甲基烯丙基)-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噁嗪-2,2-二氧化物(**4ab**): 54 mg, 白色固体, 产率 75%. m.p. 97~99 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.33~7.29 (m, 1H), 7.27~7.25 (m, 1H), 7.21 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.00 (d, $J=5.2$ Hz, 1H), 5.00 (s, 1H), 4.97~4.91 (m, 1H), 4.90 (s, 1H), 4.69 (br, 1H), 2.86 (dd, $J=14.4, 4.0$ Hz, 1H), 2.67 (dd, $J=14.4, 9.2$ Hz, 1H), 1.75 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 151.08, 140.00, 129.55, 126.43, 125.50, 122.58, 119.13, 116.21, 54.55, 42.72, 22.11; HRMS (ESI) calcd for $C_{11}H_{13}NNaO_3S$ [$M+Na$]⁺ 262.0508, found

262.0504.

4-(2-溴烯丙基)-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噁嗪-2,2-二氧化物(**4ac**): 65 mg, 无色油状液体, 产率 71%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.35~7.31 (m, 1H), 7.22~7.21 (m, 2H), 7.01 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 5.82 (s, 1H), 5.65 (s, 1H), 5.08~5.02 (m, 2H), 3.32~3.26 (m, 1H), 2.99 (dd, $J=14.8$, 3.6 Hz, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 150.95, 129.78, 127.96, 126.98, 125.58, 122.11, 121.01, 119.16, 55.45, 46.77; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BrNNaO}_3\text{S} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 325.9457, found 325.9445.

4-(3-(2-亚甲基)丙酸乙酯基)-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噁嗪-2,2-二氧化物(**4ad**): 66 mg, 无色油状液体, 产率 74%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.30 (t, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.22~7.18 (m, 1H), 6.98 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.37 (s, 1H), 5.81 (s, 1H), 5.55 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 4.98~4.93 (m, 1H), 4.26~4.20 (m, 2H), 3.09 (d, $J=14.0$, 3.60 Hz, 1H), 2.98~2.92 (m, 1H), 1.32 (t, $J=6.8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 167.58, 151.03, 135.08, 130.45, 129.55, 127.02, 125.43, 121.97, 119.04, 61.58, 56.64, 37.54, 14.22; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NNaO}_5\text{S} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 320.0563, found 320.0563.

4-(2-苯基烯丙基)-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噁嗪-2,2-二氧化物(**4ae**): 84 mg, 黄色油状液体, 产率 93%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.49~7.40 (m, 2H), 7.38~7.15 (m, 6H), 6.95 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 5.44 (s, 1H), 5.25 (s, 1H), 4.78~4.67 (m, 2H), 3.37~3.27 (m, 1H), 3.13~3.06 (m, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 150.91, 142.40, 138.66, 131.98, 129.61, 128.08, 126.66, 125.48, 122.25, 122.16, 119.10, 118.21, 55.36, 41.05; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NNaO}_3\text{S} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 324.0665, found 324.0667.

4-(2-(4-氯苯基)烯丙基)-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噁嗪-2,2-二氧化物(**4af**): 55 mg, 无色油状液体, 产率 88%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.37~7.27 (m, 5H), 7.22~7.16 (m, 2H), 6.96 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 5.44 (s, 1H), 5.28 (s, 1H), 4.74~4.69 (m, 2H), 3.31 (dd, $J=15.6$, 4.0 Hz, 1H), 3.11 (dd, $J=14.8$, 9.2 Hz, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 150.92, 142.35, 138.18, 134.11, 129.61, 129.03, 127.77, 126.67, 125.49, 122.18, 119.11, 118.16, 55.36, 41.11; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ClNNaO}_3\text{S} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 358.0275, found 358.0289.

4-(2-(4-溴苯基)烯丙基)-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噁嗪-2,2-二氧化物(**4ag**): 92 mg, 黄色油状液体, 产率 81%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.48 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.29~7.27 (m, 3H), 7.21~7.15 (m, 2H), 6.94 (d, $J=$

6.8 Hz, 1H), 5.44 (s, 1H), 5.27 (s, 1H), 4.80~4.69 (m, 2H), 3.29 (dd, $J=14.8$, 2.8 Hz, 1H), 3.12~3.06 (m, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 150.87, 142.37, 138.67, 131.95, 129.57, 128.07, 126.66, 125.46, 122.20, 122.15, 119.04, 118.16, 55.34, 40.98; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{BrNNaO}_3\text{S} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 401.9770, found 401.9789.

4-(2-(对甲苯基)烯丙基)-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噁嗪-2,2-二氧化物(**4ah**): 87 mg, 淡黄色固体, 产率 92%. m.p. 80~81 °C; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.33 (s, 1H), 7.32 (s, 1H), 7.31~7.28 (m, 1H), 7.24 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.20~7.18 (m, 3H), 6.99 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 5.42 (s, 1H), 5.20 (d, $J=0.6$ Hz, 1H), 4.78~4.75 (m, 1H), 4.66 (dd, $J=13.8$, 7.2 Hz, 1H), 3.36 (dd, $J=15.0$, 4.2 Hz, 1H), 3.09 (dd, $J=15.0$, 9.6 Hz, 1H), 2.36 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 151.05, 143.28, 138.19, 136.82, 129.61, 129.46, 126.78, 126.33, 125.39, 122.61, 119.09, 116.83, 55.53, 41.38, 21.21; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NNaO}_3\text{S} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 338.0821, found 338.0814.

4-(2-(间甲苯基)烯丙基)-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噁嗪-2,2-二氧化物(**4ai**): 77 mg, 无色油状液体, 产率 81%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.28~7.23 (m, 2H), 7.23~7.15 (m, 4H), 7.12 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 6.94 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 5.41 (s, 1H), 5.21 (s, 1H), 4.77~4.70 (m, 2H), 3.32 (dd, $J=14.4$, 4.4 Hz, 1H), 3.08 (dd, $J=14.8$, 9.2 Hz, 1H), 2.36 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 150.90, 143.45, 139.65, 138.52, 129.43, 129.03, 128.74, 127.22, 126.77, 125.37, 123.44, 122.41, 119.00, 117.40, 55.38, 41.31, 21.61; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NNaO}_3\text{S} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 338.0821, found 338.0813.

4-(2-(邻甲苯基)烯丙基)-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噁嗪-2,2-二氧化物(**4aj**): 66 mg, 白色液体, 产率 70%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.27~7.22 (m, 1H), 7.21~7.17 (m, 2H), 7.16~7.13 (m, 1H), 7.12~7.07 (m, 3H), 6.93 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 5.41 (s, 1H), 5.13 (s, 1H), 4.74~4.64 (m, 2H), 3.16 (d, $J=14.8$ Hz, 1H), 3.07~3.01 (m, 1H), 2.34 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 151.10, 144.03, 140.46, 135.08, 130.73, 129.45, 128.45, 127.77, 126.54, 126.04, 125.32, 122.08, 119.57, 118.96, 55.30, 42.70, 19.95; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NNaO}_3\text{S} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 338.0821, found 338.0828.

4-(2-(1-萘基)烯丙基)-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噁嗪-2,2-二氧化物(**4ak**): 93 mg, 黄色固体, 产率 88%. m.p. 34~35 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.84~7.81 (m, 4H), 7.56 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 7.50~7.45 (m, 2H), 7.27~7.25 (m, 2H), 7.20~7.15 (m, 1H), 6.96 (d, $J=$

8.0 Hz, 1H), 5.58 (s, 1H), 5.34 (s, 1H), 4.79~4.68 (m, 2H), 3.45 (dd, $J=14.8, 4.0$ Hz, 1H), 3.21 (dd, $J=14.8, 9.6$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 151.06, 143.41, 137.14, 133.53, 133.22, 129.51, 128.66, 128.29, 127.77, 126.79, 126.65, 126.45, 125.40, 125.31, 124.57, 122.54, 119.11, 118.04, 55.65, 41.37; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NNaO}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 374.0821, found 374.0811.

4-[2-(2-甲基-3-丁烯基)]-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物(**4al**): 68 mg, 白色固体, 产率 89%. m.p. 80~81 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.37~7.33 (m, 2H), 7.20 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.09 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 5.85 (dd, $J=17.2, 10.4$ Hz, 1H), 5.27 (d, $J=10.8$ Hz, 1H), 5.22 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 4.82 (m, 1H), 4.49 (d, $J=4.4$ Hz, 1H), 1.14 (s, 3H), 1.09 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 151.74, 143.72, 129.79, 129.22, 125.24, 121.60, 119.89, 115.78, 64.86, 43.14, 23.76, 22.17; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NNaO}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 276.0665, found 276.0672.

4-(1-苯基烯丙基)-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物(**4am**): 72 mg, 白色固体, 产率 80%. m.p. 109~110 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.40~7.36 (m, 2H), 7.33~7.29 (m, 4H), 7.11 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.04 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.07~5.98 (m, 1H), 5.32 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 5.14~5.07 (m, 2H), 4.81 (br, 1H), 4.23 (t, $J=6.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 151.57, 138.86, 134.94, 129.76, 129.15, 128.70, 127.84, 127.11, 125.36, 121.63, 121.09, 119.29, 60.42, 52.63; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NNaO}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 324.0665, found 324.0657.

4-烯丙基-6-甲基-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物(**4ba**): 53 mg, 白色固体, 产率 60%. m.p. 66~68 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.11 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.06 (s, 1H), 6.89 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 5.75~5.64 (m, 1H), 5.32~5.25 (m, 2H), 4.89~4.84 (m, 1H), 4.59 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 2.97~2.90 (m, 1H), 2.78~2.72 (m, 1H), 2.34 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 149.49, 135.35, 131.62, 130.29, 126.52, 121.22, 121.19, 118.86, 55.98, 37.78, 21.00; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NNaO}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 262.0508, found 262.0508.

4-烯丙基-6-甲氧基-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物(**4ca**): 58 mg, 白色固体, 产率 76%. m.p. 62~63 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.95 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 6.85 (dd, $J=8.8, 2.8$ Hz, 1H), 6.76 (d, $J=2.8$ Hz, 1H), 5.76~5.65 (m, 1H), 5.32~5.26 (m, 2H), 4.88~4.84 (m, 1H), 4.58 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 3.80 (s, 3H), 2.96~2.89 (m, 1H), 2.78~2.71 (m, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz,

CDCl_3) δ : 156.89, 145.26, 131.54, 122.53, 121.27, 119.94, 114.48, 111.43, 56.05, 55.89, 37.81; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NNaO}_4\text{S}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 278.0457, found 278.0452.

4-(2-甲基烯丙基)-6-甲氧基-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物(**4cb**): 78 mg, 白色固体, 产率 97%. m.p. 79~80 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.95 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 6.84 (dd, $J=9.2, 2.8$ Hz, 1H), 6.74 (d, $J=2.8$ Hz, 1H), 5.00 (s, 1H), 4.92~4.86 (m, 2H), 4.60 (s, 1H), 3.79 (s, 3H), 2.83 (dd, $J=14.4, 4.4$ Hz, 1H), 2.65 (dd, $J=14.4, 9.2$ Hz, 1H), 1.75 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 156.86, 144.82, 140.03, 123.49, 119.99, 116.25, 114.68, 111.57, 55.90, 54.62, 42.83, 22.11; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NNaO}_4\text{S}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 292.0614, found 292.0604.

4-烯丙基-6-氟-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物(**4da**): 69 mg, 白色固体, 产率 95%. m.p. 72~73 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.06~6.97 (m, 3H), 5.74~5.64 (m, 1H), 5.34~5.28 (m, 2H), 4.90~4.85 (m, 1H), 4.69 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 2.94~2.87 (m, 1H), 2.78~2.72 (m, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 159.49 (d, $J_{\text{C-F}}=244.2$ Hz), 147.39 (d, $J_{\text{C-F}}=2.7$ Hz), 131.05, 123.29 (d, $J_{\text{C-F}}=6.9$ Hz), 121.64, 120.65 (d, $J_{\text{C-F}}=8.3$ Hz), 116.72 (d, $J_{\text{C-F}}=23.6$ Hz), 113.00 (d, $J_{\text{C-F}}=24.8$ Hz), 55.86 (d, $J_{\text{C-F}}=1.5$ Hz), 37.62; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -115.96 (m); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{FNNaO}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 266.0258, found 266.0260.

4-烯丙基-6-氯-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物(**4ea**): 70 mg, 白色固体, 产率 90%. m.p. 66~67 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.31~7.27 (m, 2H), 6.97 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 5.74~5.63 (m, 1H), 5.35~5.29 (m, 2H), 4.91~4.86 (m, 1H), 4.66 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 2.97~2.89 (m, 1H), 2.80~2.73 (m, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 150.08, 130.99, 130.85, 129.83, 126.32, 123.22, 121.78, 120.58, 55.76, 37.57; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClNNaO}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 281.9962, found 281.9956.

4-烯丙基-6-溴-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物(**4fa**): 88 mg, 白色固体, 产率 96%. m.p. 66~67 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.44~7.41 (m, 2H), 6.88 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 5.75~5.64 (m, 1H), 5.34~5.27 (m, 2H), 4.89~4.84 (m, 1H), 4.74 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 2.94~2.87 (m, 1H), 2.79~2.73 (m, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 150.57, 132.71, 131.03, 129.26, 123.64, 121.64, 120.83, 118.23, 55.69, 37.58; HRMS (ESI)

calcd for $C_{10}H_{10}BrNNaO_3S$ $[M+Na]^+$ 325.9457, found 325.9460.

4-(2-甲基烯丙基)-6-溴-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物(**4fb**): 79 mg, 白色固体, 产率 83%. m.p. 112~113 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.41 (dd, $J=8.8, 2.4$ Hz, 1H), 7.39~7.38 (m, 1H), 6.88 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 5.00 (s, 1H), 4.92~4.87 (m, 2H), 4.75 (s, 1H), 2.83 (dd, $J=14.4, 4.8$ Hz, 1H), 2.64 (dd, $J=14.4, 9.2$ Hz, 1H), 1.76 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 150.13, 139.53, 132.57, 129.37, 124.58, 120.82, 118.17, 116.46, 54.23, 42.59, 22.01; HRMS (ESI) calcd for $C_{11}H_{12}BrNNaO_3S$ $[M+Na]^+$ 339.9613, found 339.9606.

4-[2-(2-甲基-3-丁烯基)]-6-溴-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物(**4fl**): 88 mg, 白色固体, 产率 88%. m.p. 100~101 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.51 (s, 1H), 7.46 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 6.97 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 5.84 (dd, $J=17.6, 10.4$ Hz, 1H), 5.30 (d, $J=10.4$ Hz, 1H), 5.22 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 4.82 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 4.46 (d, $J=4.8$ Hz, 1H), 1.15 (s, 3H), 1.10 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 150.82, 143.36, 132.76, 131.86, 123.67, 121.34, 118.05, 116.14, 64.37, 43.06, 23.39, 22.65; HRMS (ESI) calcd for $C_{12}H_{14}BrNNaO_3S$ $[M+Na]^+$ 353.9770, found 353.9755.

4-烯丙基-7-溴-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物(**4ga**): 83 mg, 白色固体, 产率 91%. m.p. 100~101 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.36 (dd, $J=8.4, 2.0$ Hz, 1H), 7.18~7.15 (m, 2H), 5.72~5.61 (m, 1H), 5.33~5.27 (m, 2H), 4.88~4.83 (m, 1H), 4.68 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 2.96~2.89 (m, 1H), 2.79~2.72 (m, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 151.88, 131.02, 128.76, 127.57, 122.49, 122.30, 121.75, 120.65, 55.75, 37.56; HRMS (ESI) calcd for $C_{10}H_{10}BrNNaO_3S$ $[M+Na]^+$ 325.9457, found 325.9444.

4-烯丙基-8-溴-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物(**4ha**): 85 mg, 白色固体, 产率 93%. m.p. 70~72 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.55 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.23 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.09 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 5.74~5.64 (m, 1H), 5.33~5.26 (m, 2H), 4.92~4.87 (m, 1H), 4.82 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 3.97~2.90 (m, 1H), 2.80~2.74 (m, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 148.22, 133.52, 131.16, 126.05, 125.49, 123.69, 121.52, 112.80, 56.19, 37.79; HRMS (ESI) calcd for $C_{10}H_{10}BrNNaO_3S$ $[M+Na]^+$ 325.9457, found 325.9443.

4-烯丙基-6,8-二溴-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物(**4ia**): 105 mg, 淡黄色固体, 产率 91%.

m.p. 46~47 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.70 (s, 1H), 7.36 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 5.73~5.63 (m, 1H), 5.3~5.30 (m, 2H), 4.88~4.80 (m, 2H), 2.99~2.88 (m, 1H), 2.80~2.73 (m, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 147.70, 135.90, 130.70, 128.38, 125.09, 122.06, 118.15, 113.96, 55.94, 37.68; HRMS (ESI) calcd for $C_{10}H_9Br_2NNaO_3S$ $[M+Na]^+$ 403.8562, found 403.8551.

1-烯丙基-1,2-二氢萘并[1,2-*e*][1,2,3]噻嗪-3,3-二氧化物(**4ja**): 70 mg, 白色固体, 产率 85%. m.p. 79~81 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.87 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.80 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 7.74 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.61 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.52 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.10 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 6.00~5.90 (m, 1H), 5.34~5.26 (m, 2H), 5.20~5.15 (m, 1H), 5.00 (s, 1H), 3.17~3.09 (m, 1H), 2.80~2.75 (m, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 148.98, 133.17, 131.43, 130.76, 129.69, 129.37, 127.88, 125.86, 122.48, 119.62, 118.55, 115.74, 56.42, 38.00; HRMS (ESI) calcd for $C_{14}H_{13}NNaO_3S$ $[M+Na]^+$ 298.0508, found 298.0511.

1-(2-(对甲基)烯丙基)-1,2-二氢萘并[1,2-*e*][1,2,3]噻嗪-3,3-二氧化物(**4jh**): 96 mg, 白色固体, 产率 88%. m.p. 115~116 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.85 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.77 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 7.63 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.57 (t, $J=6.8$ Hz, 1H), 7.50 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.37 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.26~7.22 (m, 2H), 7.10 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 5.40 (s, 1H), 5.31 (s, 1H), 5.08~5.03 (m, 1H), 4.82 (d, $J=5.6$ Hz, 1H), 3.41~3.35 (m, 1H), 3.28 (dd, $J=15.2, 3.6$ Hz, 1H), 2.40 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 148.03, 143.16, 137.13, 136.52, 130.42, 129.67, 128.77, 128.54, 128.36, 126.73, 125.74, 124.81, 121.50, 117.62, 116.53, 115.17, 53.76, 39.09, 20.32; HRMS (ESI) calcd for $C_{21}H_{19}NNaO_3S$ $[M+Na]^+$ 388.0978, found 388.0966.

1-[2-(2-甲基-3-丁烯基)]-1,2-二氢萘并[1,2-*e*][1,2,3]噻嗪-3,3-二氧化物(**4jl**): 76 mg, 白色固体, 产率 84%. m.p. 150~152 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.95~7.87 (m, 3H), 7.59~7.49 (m, 2H), 7.30 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 5.93 (dd, $J=17.2, 10.4$ Hz, 1H), 5.23~5.18 (m, 2H), 5.13 (s, 1H), 5.08 (s, 1H), 1.14 (s, 3H), 1.04 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 149.84, 143.95, 131.98, 131.63, 131.32, 129.14, 127.23, 126.04, 124.13, 118.94, 117.84, 115.65, 62.30, 45.41, 25.75, 21.29; HRMS (ESI) calcd for $C_{16}H_{17}NNaO_3S$ $[M+Na]^+$ 326.0821, found 326.0822.

3.2.2 化合物 **5** 的合成方法

向反应管中依次加入 4-烯丙基-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噁嗪-2,2-二氧化物(**4aa**, 0.3 mmol, 1.0 equiv.)、K₂CO₃ (3 equiv.)、MeCN (4 mL)和烯丙基溴(**3a**, 2 equiv.)，将此混合体系在室温下搅拌反应 2 h，直至薄层色谱(TLC)监测反应完全。反应完全后用 EtOAc (5 mL)稀释体系，并用水(10 mL×3)洗涤，收集的有机相用无水 Na₂SO₄ 干燥，收集的有机相减压蒸馏除去溶剂，残留物利用柱层析分离[V(石油醚): V(乙酸乙酯)=20:1]得到产物 3,4-二烯丙基-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噁嗪-2,2-二氧化物(**5a**) 69 mg，淡黄色液体，产率 87%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.32~7.26 (m, 1H), 7.23~7.16 (m, 2H), 7.00 (d, J =8.0 Hz, 1H), 5.98~5.75 (m, 2H), 5.27~5.18 (m, 4H), 4.53 (dd, J =10.4, 4.8 Hz, 1H), 4.07 (dd, J =14.8, 5.6 Hz, 1H), 3.66 (dd, J =14.8, 7.6 Hz, 1H), 3.17~3.09 (m, 1H), 2.65~2.59 (m, 1H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 150.38, 134.00, 131.67, 129.22, 127.90, 125.31, 121.41, 120.92, 118.70, 118.85, 62.59, 55.43, 40.25; HRMS (ESI) calcd for C₁₃H₁₅NNaO₃S [M+Na]⁺ 288.0665, found 288.0656.

5b~5h 的制备方法同 **5a**。

3,4-双(2-甲基烯丙基)-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噁嗪-2,2-二氧化物(**5b**): 76 mg，白色固体，产率 86%。m.p. 88~89 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.33~7.26 (m, 1H), 7.19 (s, 1H), 7.18 (s, 1H), 7.01 (d, J =8.0 Hz, 1H), 5.02 (s, 1H), 4.95 (t, J =1.6 Hz, 1H), 4.93~4.91 (m, 2H), 4.62 (dd, J =9.6, 5.6 Hz, 1H), 4.10 (d, J =13.6 Hz, 1H), 3.35 (d, J =14.0 Hz, 1H), 3.13 (dd, J =14.0, 9.2 Hz, 1H), 2.54 (dd, J =14.0, 5.6 Hz, 1H), 1.83 (s, 3H), 1.81 (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 150.45, 140.94, 140.12, 129.19, 128.43, 125.23, 121.12, 118.69, 116.85, 115.68, 60.99, 58.70, 44.71, 22.43, 20.03; HRMS (ESI) calcd for C₁₅H₁₉NNaO₃S [M+Na]⁺ 316.0978, found 316.0968.

3,4-双(2-苯基烯丙基)-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噁嗪-2,2-二氧化物(**5c**): 95 mg，白色固体，产率 76%。m.p. 86~88 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.38~7.31 (m, 5H), 7.26~7.20 (m, 6H), 7.09 (t, J =7.2 Hz, 1H), 6.99 (d, J =7.6 Hz, 1H), 6.90 (d, J =8.4 Hz, 1H), 5.33 (s, 1H), 5.28 (s, 1H), 5.11 (s, 1H), 4.92 (s, 1H), 4.59 (t, J =6.8 Hz, 1H), 4.42 (d, J =14.8 Hz, 1H), 3.86 (d, J =14.4 Hz, 1H), 3.39 (dd, J =14.8, 8.0 Hz, 1H), 3.14 (dd, J =14.4, 6.4 Hz, 1H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 150.40, 143.38, 141.38, 139.53, 137.55, 129.05, 128.79, 128.32, 128.23, 128.19, 127.97, 126.43, 124.85, 120.98, 118.77, 118.50,

117.76, 60.14, 56.03, 42.28; HRMS (ESI) calcd for C₂₅H₂₃NNaO₃S [M+Na]⁺ 440.1291, found 440.1280.

(Z)-3-(3-苯基烯丙基)-4-(1-苯基烯丙基)-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噁嗪-2,2-二氧化物(**5d**): 91 mg，无色液体，产率 73%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.36~7.26 (m, 8H), 7.21~7.16 (m, 1H), 7.08~7.06 (m, 2H), 6.99 (d, J =8.4 Hz, 1H), 6.70 (d, J =8.4 Hz, 1H), 6.58 (d, J =16.0 Hz, 1H), 6.27~6.13 (m, 2H), 5.93 (d, J =6.8 Hz, 1H), 5.24 (d, J =10.4 Hz, 1H), 5.18 (d, J =16.8 Hz, 1H), 4.71 (d, J =10.8 Hz, 1H), 4.35~4.25 (m, 2H), 3.77 (dd, J =14.4, 8.0 Hz, 1H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 150.80, 141.07, 137.85, 136.02, 135.98, 129.32, 129.25, 129.24, 129.02, 128.88, 128.50, 127.50, 126.68, 124.12, 122.83, 119.76, 118.38, 118.14, 66.20, 55.27, 54.85; HRMS (ESI) calcd for C₂₅H₂₃NNaO₃S [M+Na]⁺ 440.1291, found 440.1286.

3-[1-(3-甲基-2-丁烯基)]-4-[2-(2-甲基-3-丁烯基)]-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噁嗪-2,2-二氧化物(**5e**): 81 mg，白色固体，产率 84%。m.p. 64~65 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.34 (td, J =7.6, 1.6 Hz, 1H), 7.21~7.18 (m, 1H), 7.16~7.11 (m, 2H), 5.94 (dd, J =17.6, 10.8 Hz, 1H), 5.18~5.14 (m, 1H), 5.05 (d, J =10.8 Hz, 1H), 4.97 (d, J =17.2 Hz, 1H), 4.01 (s, 1H), 3.96 (dd, J =15.2, 8.4 Hz, 1H), 3.87 (dd, J =15.2, 5.6 Hz, 1H), 1.69 (s, 3H), 1.67 (s, 3H), 1.14 (s, 3H), 1.10 (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 150.13, 144.74, 138.99, 129.60, 128.88, 125.57, 125.47, 119.19, 118.36, 113.57, 71.54, 50.31, 43.57, 25.87, 24.17, 23.62, 18.06; HRMS (ESI) calcd for C₁₇H₂₃NNaO₃S [M+Na]⁺ 344.1291, found 344.1280.

3-(2-甲基烯丙基)-4-[2-(2-甲基-3-丁烯基)]-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噁嗪-2,2-二氧化物(**5f**): 77 mg，白色固体，产率 83%。m.p. 83~85 °C; ¹H NMR (400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 7.36 (dt, J =8.0, 1.6 Hz, 1H), 7.22~7.14 (m, 3H), 5.95 (dd, J =17.2, 10.4 Hz, 1H), 5.06 (d, J =10.8 Hz, 1H), 5.01 (s, 1H), 4.98 (d, J =17.6 Hz, 1H), 4.89 (s, 1H), 4.12 (s, 1H), 3.92 (d, J =15.2 Hz, 1H), 3.85 (d, J =15.2 Hz, 1H), 1.62 (s, 3H), 1.17 (s, 3H), 1.12 (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ : 151.24, 145.83, 140.98, 130.68, 130.33, 126.60, 126.53, 119.63, 117.29, 113.81, 72.27, 59.31, 44.29, 24.59, 24.39, 20.35; HRMS (ESI) calcd for C₁₆H₂₁NNaO₃S [M+Na]⁺ 330.1134, found 330.1133.

3,4-二烯丙基-6-甲氧基-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噁嗪-2,2-二氧化物(**5g**): 71 mg，无色液体，产率 80%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.93 (d, J =8.8 Hz, 1H), 6.82 (dd, J =9.2, 2.8 Hz, 1H), 6.67 (d, J =2.8 Hz, 1H), 5.97~

5.75 (m, 2H), 5.27~5.17 (m, 4H), 4.48 (dd, $J=10.4$, 5.2 Hz, 1H), 4.05 (dd, $J=14.8$, 5.6 Hz, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.64 (dd, $J=14.8$, 7.6 Hz, 1H), 3.15~3.07 (m, 1H), 2.64~2.57 (m, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 156.70, 144.17, 134.10, 131.81, 122.26, 120.91, 119.56, 118.74, 114.70, 112.58, 62.66, 55.84, 55.46, 40.27; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NNaO}_4\text{S} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 318.0770, found 318.0763.

3-烯丙基-4-(2-甲基烯丙基)-6-甲氧基-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物(**5h**): 77 mg, 无色液体, 产率 83%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.93 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 6.82 (dd, $J=9.2$, 2.8 Hz, 1H), 6.66 (d, $J=2.8$ Hz, 1H), 5.85~5.75 (m, 1H), 5.28~5.22 (m, 2H), 4.97 (s, 1H), 4.91 (s, 1H), 4.58 (dd, $J=9.6$, 4.8 Hz, 1H), 4.03 (dd, $J=14.8$, 5.6 Hz, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.65 (dd, $J=14.4$, 7.6 Hz, 1H), 3.09 (dd, $J=14.0$, 10.0 Hz, 1H), 2.53 (dd, $J=14.0$, 4.8 Hz, 1H), 1.85 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 156.66, 144.28, 140.91, 131.98, 122.57, 120.75, 119.50, 115.34, 114.53, 112.73, 61.24, 55.84, 55.43, 44.14, 22.72; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NNaO}_4\text{S} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 332.0927, found 332.0914.

3,4-二烯丙基-6-氟-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物(**5i**): 77 mg, 白色固体, 产率 91%. m.p. 83~85 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.05~7.00 (m, 2H), 6.92 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 5.97~5.75 (m, 2H), 5.30~5.21 (m, 4H), 4.49 (dd, $J=10.0$, 4.8 Hz, 1H), 4.05 (dd, $J=14.4$, 5.6 Hz, 1H), 3.67 (dd, $J=14.8$, 7.6 Hz, 1H), 3.16~3.09 (m, 1H), 2.64~2.57 (m, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 159.35 (d, $J_{\text{C-F}}=244.1$ Hz), 146.36 (d, $J_{\text{C-F}}=2.7$ Hz), 133.63, 131.50, 123.09 (d, $J_{\text{C-F}}=6.9$ Hz), 121.28, 120.30 (d, $J_{\text{C-F}}=8.3$ Hz), 119.17, 116.38 (d, $J_{\text{C-F}}=23.6$ Hz), 114.31 (d, $J_{\text{C-F}}=24.5$ Hz), 62.39, 55.57, 40.14; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -116.58 (m); HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{FNNaO}_3\text{S} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 306.0571, found 306.0578.

3,4-二烯丙基-6,8-二溴-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物(**5j**): 109 mg, 白色固体, 产率 86%. m.p. 93~94 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.69 (d, $J=2.4$ Hz, 1H), 7.28 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 5.92~5.72 (m, 2H), 5.29~5.21 (m, 4H), 4.49 (dd, $J=10.4$, 4.8 Hz, 1H), 4.07 (dd, $J=14.8$, 6.0 Hz, 1H), 3.65 (dd, $J=14.4$, 7.6 Hz, 1H), 3.15~3.08 (m, 1H), 2.61~2.55 (m, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 146.68, 135.46, 133.23, 131.10, 129.73, 124.81, 121.78, 119.50, 117.76, 113.50, 62.28, 55.75, 40.17; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{NNaO}_3\text{S} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 443.8875, found 443.8891.

3-[1-(3-甲基-2-丁烯基)]-4-[2-(2-甲基-3-丁烯基)]-6-溴-3,4-二氢苯并[e][1,2,3]噻嗪-2,2-二氧化物(**5k**): 103 mg, 白色固体, 产率 86%. m.p. 105~106 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.47 (dd, $J=8.8$, 2.4 Hz, 1H), 7.27 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 7.04 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 5.92 (dd, $J=17.2$, 10.8 Hz, 1H), 5.17~5.14 (m, 1H), 5.09 (d, $J=10.8$ Hz, 1H), 5.00 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 4.00~3.86 (m, 3H), 1.72 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 1.16 (s, 3H), 1.11 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 149.18, 144.37, 139.54, 132.56, 131.51, 127.39, 120.83, 118.42, 117.94, 114.01, 70.94, 50.52, 43.57, 25.90, 24.35, 23.44, 18.08; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{BrNNaO}_3\text{S} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 422.0396, found 422.0391.

1,2-二烯丙基-1,2-二氢萘并[1,2-*e*][1,2,3]噻嗪-3,3-二氧化物(**5l**): 84 mg, 无色液体, 产率 89%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.86 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.81 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 7.73 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.61 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.51 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.15 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 6.14~6.02 (m, 1H), 5.89~5.77 (m, 1H), 5.30 (d, $J=17.2$ Hz, 1H), 5.25~5.19 (m, 3H), 5.04 (dd, $J=11.6$, 3.2 Hz, 1H), 4.21 (dd, $J=14.8$, 5.6 Hz, 1H), 3.62~3.57 (m, 1H), 3.38~3.28 (m, 1H), 2.82~2.74 (m, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 148.52, 134.23, 131.79, 131.37, 130.62, 130.26, 129.35, 127.88, 125.70, 122.42, 121.17, 118.40, 118.26, 114.27, 61.18, 55.88, 38.06; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NNaO}_3\text{S} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 338.0821, found 338.0821.

3.2.3 化合物 6 的合成方法

室温下向史莱克管中加入 Grubbs II (3 mol%), 向体系中充满氩气后, 将化合物 **5a** (0.3 mmol, 1 equiv.) 的 CH_2Cl_2 (4 mL) 溶液加入体系中, 将此混合体系继续在氩气氛围中、室温条件下搅拌反应 24 h. 直至薄层色谱 (TLC) 监测反应完全. 反应结束后减压蒸馏除去溶剂, 残留物利用柱层析分离 [V (石油醚): V (乙酸乙酯) = 20 : 1] 得到产物 11,11a-二氢-4*H*-苯并[1,2-*e*]吡啶并[1,2-*c*][1,2,3]噻嗪-6,6-二氧化物(**6a**) 53 mg, 黄色固体, 产率 74%. m.p. 64~65 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.35~7.30 (m, 1H), 7.23~7.18 (m, 2H), 7.04 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 5.88~5.83 (m, 1H), 5.69~5.66 (m, 1H), 5.08 (t, $J=5.2$ Hz, 1H), 3.86~3.81 (m, 1H), 3.72~3.66 (m, 1H), 2.81~2.77 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 151.02, 129.67, 126.26, 125.60, 122.60, 122.10, 121.21, 118.32, 55.19, 43.75, 27.81; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NNaO}_3\text{S} [\text{M}+\text{Na}]^+$ 260.0352, found 260.0359.

6b~6d 的制备方法同 **6a**.

9,10-二甲基-11,11a-二氢-8*H*-苯并[*e*]吡啶并[1,2-

c[1,2,3]噁噻嗪-6,6-二氧化物(**6b**): 62 mg, 无色液体, 产率 78%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.34~7.29 (m, 1H), 7.19 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.02 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 5.00 (t, $J=5.6$ Hz, 1H), 3.65 (d, $J=15.6$ Hz, 1H), 3.54 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 2.72 (d, $J=17.2$ Hz, 1H), 2.63 (d, $J=17.2$ Hz, 1H), 1.73 (s, 3H), 1.58 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 150.99, 129.55, 126.19, 125.58, 122.45, 121.60, 121.15, 118.40, 55.84, 47.79, 34.05, 18.68, 16.26; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NNaO}_3\text{S}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 288.0665, found 288.0652.

2,4-二溴-11,11a-二氢-8H-苯并[e]吡啶并[1,2-c][1,2,3]噁噻嗪-6,6-二氧化物(**6c**): 100 mg, 白色固体, 产率 84%, m.p. 113~114 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.73~7.72 (m, 1H), 7.28~7.27 (m, 1H), 5.90~5.84 (m, 1H), 5.70~5.67 (m, 1H), 5.14 (t, $J=4.8$ Hz, 1H), 3.91~3.85 (m, 1H), 3.66~3.59 (m, 1H), 2.89~2.74 (m, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 147.53, 135.93, 128.34, 124.45, 122.24, 122.11, 118.09, 113.11, 54.83, 43.85, 27.24; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Br}_2\text{NNaO}_3\text{S}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 415.8562, found 415.8577.

1,13c-二氢-4H-萘并[1,2-e]吡啶并[1,2-c][1,2,3]噁噻嗪-6,6-二氧化物(**6d**): 75 mg, 棕色固体, 产率 87%. m.p. 143~145 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.89~7.86 (m, 1H), 7.84~7.78 (m, 2H), 7.60~7.56 (m, 1H), 7.53~7.49 (m, 1H), 7.18 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 5.98~5.93 (m, 1H), 5.88~5.83 (m, 1H), 5.20 (dd, $J=11.2, 4.0$ Hz, 1H), 4.56~4.39 (m, 1H), 3.99~3.92 (m, 1H), 2.94~2.87 (m, 1H), 2.78~2.68 (m, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 147.17, 131.61, 130.75, 129.77, 129.35, 127.60, 125.87, 125.62, 122.89, 122.67, 118.26, 116.94, 57.23, 45.00, 30.92; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NNaO}_3\text{S}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 310.0508, found 310.0510.

辅助材料(Supporting Information) 产物 **4aa~4aj**, **5a~5l**, **6a~6d** 的 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、 ^{19}F NMR 以及高分辨质谱谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Marshall, J. A. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 31.
(b) Crich, D.; Grant, D.; Krishnamurthy, V.; Patel, M. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 453.
(c) Roy, U. K.; Roy, S. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 2472.
(d) Kuang, Y.; Liu, X.; Chang, L.; Wang, M.; Lin, L.; Feng, X. *Org. Lett.* **2011**, 13, 3814.
- [2] (a) Stille, J. K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 508.
(b) Mitchell, T. N. *Synthesis* **1992**, 803.
(c) Carsten, B.; He, F.; Son, H. J.; Xu, T.; Yu, L. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1493.
- (d) delPozo, J.; Carrasco, D.; Pérez-Temprano, M. H.; García-Melchor, M.; Álvarez, R.; Casares, J. A.; Espinet, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 2189.
- [3] Hoch, M. *Appl. Geochem.* **2001**, 16, 719.
- [4] (a) Enholm, E. J.; Schulte II, J. P. *Org. Lett.* **1999**, 1, 1275.
(b) Cormier, M.; Ahmad, M.; Maddaluno, J.; Paolis, M. D. *Organometallics* **2017**, 36, 4920.
(c) Mahajani, N. S.; Chisholm, J. D. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, 16, 4008.
- [5] Mukaiyama, T.; Harada, T. *Chem. Lett.* **1981**, 10, 1527.
- [6] Elaas, N. A.; Elaas, W. A.; Huang, D.; Hu, Y.; Wang, K.-H. *Curr. Org. Synth.* **2017**, 14, 1156.
- [7] (a) Wang, X.; Huang, D.; Wang, K.-H.; Liu, J.; Zong, W.; Wang, J.; Su, Y.; Hu, Y. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, 33, e4995.
(b) Wang, X.; Huang, D.; Wang, K.-H.; Su, Y.; Hu, Y. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 6946.
(c) Wang, S.; Wang, K.-H.; Chang, B.; Huang, D.; Hu, Y. *Appl. Organomet. Chem.* **2021**, 35, e6249.
(d) Deng, Z.; Yang, T.; Wang, K.-H.; Xue, W.; Huang, D.; Li, P.; Wang, J.; Su, Y.; Hu, Y. *Tetrahedron* **2020**, 76, 131185.
(e) Zhao, Z.; Wang, J.; Huang, D.; Yang, Z.; Zhao, F.; Hu, Y.; Xu, W.; Hu, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, 40, 2026 (in Chinese).
(赵转霞, 王君姣, 黄丹凤, 杨政, 赵芳霞, 虎永琴, 徐炜刚, 胡雨来, 有机化学, **2020**, 40, 2026.)
- [8] (a) Wang, K.-H.; Wang, J.; Wang, Y.; Su, Y.; Huang, D.; Fu, Y.; Du, Z.; Hu, Y. *Synthesis* **2018**, 50, 1907.
(b) Yang, Z.; Huang, D.; Wen, L.; Wang, J.; Wang, K.; Hu, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, 38, 1725 (in Chinese).
(杨政, 黄丹凤, 文岚, 王娟娟, 王克虎, 胡雨来, 有机化学, **2018**, 38, 1725.)
- [9] (a) Kyowa, Y. H. K. *US 6376687*, **2002**.
(b) Peters, R. H.; Chao, W.-R.; Sato, B.; Shigeno, K.; Zaveri, N. T.; Tanabe, M. *Steroids* **2003**, 68, 97.
(c) Woo, L. W. L.; Purohi, A.; Potter, B. V. L. *Mol. Cell. Endocrinol.* **2011**, 340, 175.
(d) Williams, S. J. *Expert Opin. Ther. Pat.* **2013**, 23, 79.
- [10] (a) Luo, Y.; Carnell, A. J.; Lam, H. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 6762.
(b) Hepburn, H. B.; Chotsaeng, N.; Luo, Y.; Lam, H. W. *Synthesis* **2013**, 45, 2649.
- [11] (a) Luo, Y.; Hepburn, H. B.; Chotsaeng, N.; Lam, H. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 8309.
(b) Hepburn, H. B.; Lam, H. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 11605.
(c) Park, J.; Choi, S.; Lee, Y.; Cho, S. H. *Org. Lett.* **2017**, 19, 4054.
(d) Liu, J.; Tong, X.; Chen, M. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 5193.
(e) Callingham, M.; Partridge, B. M.; Lewis, W.; Lam, H. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 16352.
- [12] Gao, Z.; Zhang, L.; Sun, Z.; Yu, H.; Xiao, Y.; Guo, H. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 5691.
- [13] (a) Du, G.; Huang, D.; Wang, K.-H.; Chen, X.; Xu, Y.; Ma, J.; Su, Y.; Fu, Y.; Hu, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 1492.
(b) Chang, Q.; Kang, J.; Zhang, W.; Wang, J.; Huang, D.; Wang, K.; Su, Y.; Hu, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, 36, 2920 (in Chinese).
(常青, 康娟, 张为钢, 王娟娟, 黄丹凤, 王克虎, 苏瀛鹏, 胡雨来, 有机化学, **2016**, 36, 2920.)
- [14] (a) Loh, T.-P.; Li, X.-R. *Tetrahedron* **1999**, 55, 5611.
(b) Zhang, J.; Blazecka, P. G.; Berven, H.; Belmont, D. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 5579.
(c) Estevam, I. H. S.; Bieber, L. W. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 667.
(d) Lin, M.-H.; Hung, S.-F.; Lin, L.-Z.; Tsai, W.-S.; Chuang, T.-H. *Org. Lett.* **2011**, 13, 332.
(e) Lin, M.-H.; Lin, W.-C.; Liu, H.-J.; Chuang, T.-H. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 1278.
(f) Wang, F.; Lu, A.; Huang, D.; Su, Y.; Xia, X.; Xü, Y.; Wang, K.-H.; Hu, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, 35, 1046 (in Chinese).
(王凤娇, 陆爱玲, 黄丹凤, 苏瀛鹏, 夏晓文, 徐艳丽, 王克虎, 胡雨来, 有机化学, **2015**, 35, 1046.)

- (g) Li, J.; Yang, T.; Zhang, H.; Huang, D.; Wang, K.; Su, Y.; Hu, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 925 (in Chinese).
(李军, 杨天宇, 张怀远, 黄丹凤, 王克虎, 苏瀛鹏, 胡雨来, 有机化学, **2017**, *37*, 925.)
- [15] (a) Chan, T. H.; Yang, Y.; Li, C. J. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4452.
(b) Zha, Z.; Qiao, S.; Jiang, J.; Wang, Y.; Miao, Q.; Wang, Z. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 2521.
- [16] (a) Yamamoto, Y.; Asao, N. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2207.
(b) Shen, Z.-L.; Wang, S.-Y.; Chok, Y.-K.; Xu, Y.-H.; Loh, T.-P. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 271.
- [17] Tan, K.-T.; Chng, S.-S.; Cheng, H.-S.; Loh, T.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2958.
- [18] Wang, Z.; Zha, Z.; Zhou, C. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1683.
- [19] Zha, Z.; Xie, Z.; Zhou, C.; Chang, M.; Wang, Z. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1297.
- [20] (a) Kamal, A.; Sattur, P. B. *Synthesis* **1981**, 272.
(b) Wang, Y.-G.; Yu, C.-B.; Wang, D.-W.; Wang, X.-B.; Zhou, Y.-G. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2071.
- [21] Tripathi, C. B.; Mukherjee, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 8450.

(Cheng, F.)