

溶剂调控的 α -芳基 α -重氮酯与 2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌(DDQ)的去重氮化氧合反应贾润红^{*,a} 刘 帅^b 王世超^b 郝文娟^b 姜 波^{*,b}^(a) 连云港师范高等专科学校初等教育学院 江苏连云港 222006)^(b) 江苏师范大学化学与材料科学学院 江苏徐州 221116)

摘要 报道了一类新型无金属、溶剂调控的 2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌(DDQ)与 α -芳基 α -重氮酯的去重氮化氧合反应. 当反应使用二氯甲烷作溶剂时, DDQ 与 α -芳基 α -重氮酯以物质的量比 1 : 2 发生双去重氮化氧氢键插入反应, 得到 α,α' -(1,4-苯二氧基)二酯衍生物为主要产物, 而使用 1,2-二氯乙烷时, 该反应底物以物质的量比 2 : 3 进行反应, 经双去重氮化氧氢键插入和去重氮化双氧合反应串联过程合成了一系列结构复杂的 α,α' -双芳氧基酯衍生物, 收率中等至良好. 控制实验证实了氧氢插入过程中的氢元素来自于溶剂中的水分子. 此外, 该反应无需金属催化剂, 具有条件温和、操作简便以及化学选择性可控等优点.

关键词 氧合反应; 去重氮化反应; 化学选择性; 分叉合成

A Solvent-Regulated Dediazotized Oxygenation of α -Aryl α -Diazo-esters and 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ)Jia, Runhong^{*,a} Liu, Shuai^b Wang, Shichao^b Hao, Wenjuan^b Jiang, Bo^{*,b}^(a) Elementary Education College, Lianyungang Normal College, Lianyungang, Jiangsu 222006)^(b) School of Chemistry & Materials Science, Jiangsu Normal University, Xuzhou, Jiangsu 221116)

Abstract A new metal-free, solvent-regulated dediazotized oxygenation of α -aryl α -diazo esters and 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) is reported. The reaction of α -aryl α -diazo esters and DDQ in 2 : 1 molar ratio in dichloromethane (DCM) underwent double dediazotized O—H bond insertion reactions to access α,α' -(1,4-phenyldioxy)diesters as major products, whereas a series of structurally complex α,α' -diaryloxy esters were provided with moderate to good yields when the reaction of these substrates in 3 : 2 molar ratio in dichloroethane (DCE) proceeded through a double dediazotized O—H bond insertion and dediazotized deoxygenation cascade. The controlled experiments confirmed that the hydrogen atom is from water during O—H bond insertion process. In addition, the reaction featured mild conditions, simple operation and controllable chemoselectivity without any catalyst.

Keywords oxygenation; dediazotization; chemoselectivity; divergent synthesis

氧合反应作为一类重要的氧原子转移反应, 它可在有机化合物中引入一个或多个氧原子, 已成为合成某些特定含氧有机分子的强有力工具, 广泛应用于天然产物和药物中间体的合成^[1]. 其中, α -重氮羰基化合物的去重氮化氧合反应研究最为广泛, 这得益于 α -重氮羰基化合物在过渡金属催化剂催化下易转化为金属卡宾, 继而发生 O—H 键插入的特性^[2]. 使用的过渡金属催化剂常为银^[3]、铜^[4]、钯^[5]和铑^[6]等贵金属, 且易造成金属残留,

这给药物分子后续研发带来一定的安全隐患^[7]. 为此, 化学工作者积极探索无金属催化的去重氮化氧合反应, 虽有进展, 然而目前的研究成果远不能满足当前药物化学研究的需求. 因此, 继续开发新型无金属去重氮化氧合反应, 进一步丰富含氧有机小分子化合物库, 仍具有重要的研究价值.

现代有机合成研究的终极目标之一是实现化学反应的选择性控制, 其包括化学、区域和立体选择性等.

* Corresponding authors. E-mail: jiangchem@jsnu.edu.cn; 305953149@qq.com

Received April 24, 2022; revised June 16, 2022; published online June 29, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21971090).

国家自然科学基金(No. 21971090)资助项目.

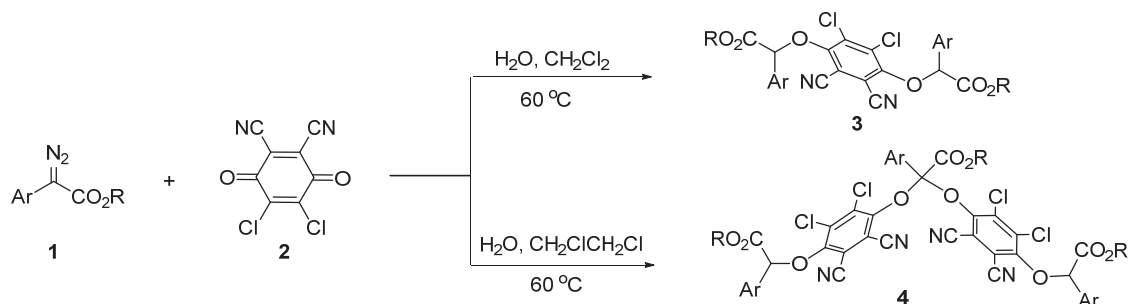
控制化学反应的选择性主要依赖于反应底物的特征和反应条件,包括反应时间、溶剂、催化剂、温度及添加剂等^[8]。在众多的合成策略中,溶剂控制的化学选择性可从相同底物出发创制产物结构的多样性,成为化学工作者重要的研究目标^[9]。例如,陈应春课题组以 Morita-Baylis-Hillman 碳酸酯与环状磺亚胺为起始原料以及金鸡纳碱衍生物为手性催化剂,实现了一类溶剂调节的非对映发散[3+2]环化反应,即使用乙醚和乙腈两种溶剂,精准调控了反应的非对映选择性^[10]。河南师范大学学森课题组利用 PdCl₂ 催化、过氧叔丁醇(TBHP)介导的 2-炔基苯甲醛与环胺的苯增环反应,实现了溶剂调节的稠合 *N*-杂环和官能化萘衍生物的选择性合成,即在甲苯溶剂中形成稠合 *N*-杂环化合物,而在二甲基亚砜(DMSO)/H₂O 混合溶剂中得到了萘取代胺衍生物^[11]。最近我们课题组报道了一类光诱导的溶剂调节的 1-炔基萘-2-酚参与的芳炔-炔炔[3+2]环加成串联反应,即光催化反应在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中,合成了具有双环[3.2.1]辛烷结构的桥氧杂环,而在四氢呋喃(THF)中得到了六环稠合桥碳环化合物^[12]。上述实例展示了溶剂调控的化学选择性反应在创制产物结构多样性中的优势,但同时也预示了溶剂依赖化学选择性调控的不可预测性。因此,如何创建系统、精准的溶剂调控化学选择性的方法是极具挑战性的。为了继续拓展我们在无金属去重氮化氧合反应^[13]以及溶剂调控化学选择性方面的研究^[14],发展了一类溶剂调控的 α -芳基 α -重氮酯与 2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌(DDQ)的去重氮化氧合反应。当使用二氯甲烷(DCM)作溶剂以及 α -芳基 α -重氮酯 **1** 与 DDQ **2** 为 2:1 物质的量比时,该反应经双去重氮化氧氢键插入过程得到一系列 α,α' -(1,4-苯二氧基)二酯衍生物 **3**;而使用 1,2-二氯乙烷(DCE)时,反应底物则以 3:2 物质的量比进行反应,经双去重氮化氧氢键插入和去重氮化双氧合反应串联过程,合成了一系列结构复杂的 α,α' -双芳氧基酯衍生物 **4**,收率中等至良好。控制实验证实,氧氢插入过程中的氢元素来自于溶剂中的水分子(Scheme 1)。

1 结果与讨论

1.1 反应条件的优化

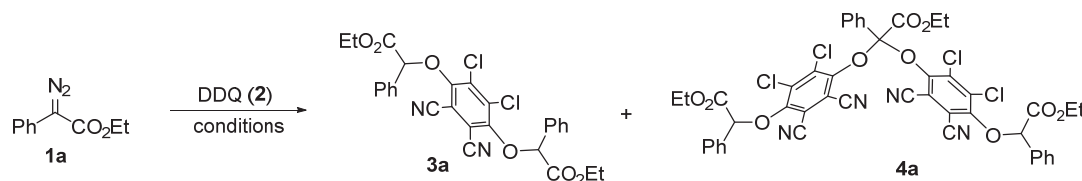
起初以 2-重氮-2-苯基乙酸乙酯(**1a**)和 DDQ **2** 为模板底物,使用乙酸铯作为催化剂,该反应在常规市售 DCM 溶剂中 60 °C 时得到两种产物,分别为 α,α' -(1,4-苯二氧基)二酯产物 **3a** 和 α,α' -双芳氧基酯衍生物 **4a**,收率分别为 30%和 31%(表 1, Entry 1)。接下来探究催化剂、水的量、不同溶剂、投料比和不同温度对反应选择性的影响,具体条件筛选如表 1 所示。

首先改变 **1a** 和 **2** 之间的投料比(Entries 2~3),发现使用 3:1 物质的量比的 **1a** 和 **2** 进行反应,以 60%产率得到产物 **3a**,而产物 **4a** 的形成被抑制,其收率降至 19%(Entry 3)。不添加铯催化剂,产物 **3a** 与 **4a** 的收率几乎保持不变,说明该反应体系不使用催化剂也可正常发生(Entry 4)。因此,不添加金属催化剂继续优化反应条件。随后考察了反应温度对反应的影响(Entries 5~7),结果表明降低或升高反应温度均对反应造成不利的影响,没有改善产物 **3a** 的收率。接下来考察该反应的溶剂效应,使用了常规的 DCE、1,4-二氧六环(1,4-dioxane)、THF 和 DMF (Entries 8~11)。意外的是,当使用 DCE 为溶剂时,该反应主要转化为产物 **4a** (53%),几乎观测不到产物 **3a** (Entry 8);而使用其它的三种溶剂均抑制了两种产物的形成(Entries 9~11)。调整 **1a** 和 **2** 的投料比为 4:1,可使产物 **4a** 的收率上升至 62%(Entries 12)。在此基础上对反应温度也进行筛选,发现产率没有任何提升(Entries 13~14)。由于控制实验证实氧氢插入过程中的氢元素来自于溶剂中的水分子,因此考察溶剂的含水量对反应的影响(Entries 15~17)。将 3:1 物质的量比的 **1a** 和 **2** 在 1.0 化学计量的水存在下和超干 DCM 溶剂中进行尝试,得到了 **3a** 和 **4a**,收率分别为 45%和 23%(Entry 15)。仔细筛选水的用量发现:使用 2.0 化学计量的水和超干 DCM 为溶剂时,该反应能得到与用常规 DCM 溶剂类似的目标产物收率(Entry 16)。同样地,使用 2.0 化学计量的水和超干 DCE 为溶剂时,该反应也能



图式 1 α,α' -(1,4-苯二氧基)二酯(**3**)和 α,α' -双芳氧基酯(**4**)的选择性合成
Scheme 1 Selective synthesis of α,α' -(1,4-phenyldioxy)diesters (**3**) and α,α' -diaryloxy esters (**4**)

表 1 合成目标化合物 **3a^a** 和 **4a^b** 的选择性
Table 1 Selectivity of synthesis of target compounds **3a^a** and **4a^b**



Entry	1a/2 (molar ratio)	Cat. (mol%)	H ₂ O/equiv.	Solvent	t/°C	Yield ^c /%	
						3a	4a
1	1.5 : 1	RhOAc (1.0)	—	DCM	60	30	31
2	2 : 1	RhOAc (1.0)	—	DCM	60	32	37
3	3 : 1	RhOAc (1.0)	—	DCM	60	60	21
4	3 : 1	—	—	DCM	60	60	19
5	3 : 1	—	—	DCM	r.t.	34	33
6	3 : 1	—	—	DCM	40	46	36
7	3 : 1	—	—	DCM	80	48	Trace
8	3 : 1	—	—	DCE	60	Trace	53
9	3 : 1	—	—	1,4-Dioxane	60	Trace	Trace
10	3 : 1	—	—	THF	60	Trace	Trace
11	3 : 1	—	—	DMF	60	Trace	Trace
12	4 : 1	—	—	DCE	60	Trace	62
13	4 : 1	—	—	DCE	40	26	46
14	4 : 1	—	—	DCE	80	Trace	56
15	3 : 1	—	1.0	Dry DCM	60	45	23
16	3 : 1	—	2.0	Dry DCM	60	61	22
17	3 : 1	—	3.0	Dry DCM	60	56	32
18	4 : 1	—	2.0	Dry DCE	60	Trace	61

^a Reaction conditions: ethyl 2-diazo-2-phenylacetate **1a** (0.6 mmol), DDQ **2** (0.2 mmol), DCM (3.0 mL), air. ^b Reaction conditions: ethyl 2-diazo-2-phenylacetate **1a** (0.8 mmol), DDQ **2** (0.2 mmol), DCE (3.0 mL), air. ^c Isolated yield based on DDQ.

得到与常规 DCM 溶剂几乎等同的目标产物收率(Entry 18). 鉴于常规试剂的价格优势以及操作过程简化的考虑, 选择 DCM 和 DCE 为溶剂, 分别对其反应进行底物拓展. 综上所述, 形成产物 **3a** 的最优条件是 **1a** 与 **2** 投料比为 3 : 1, 常规 DCM 为溶剂, 60 °C 空气条件下反应; 形成产物 **4a** 的最优条件是 **1a** 与 **2** 投料比为 4 : 1, 常规 DCE 为溶剂, 60 °C 空气条件下反应.

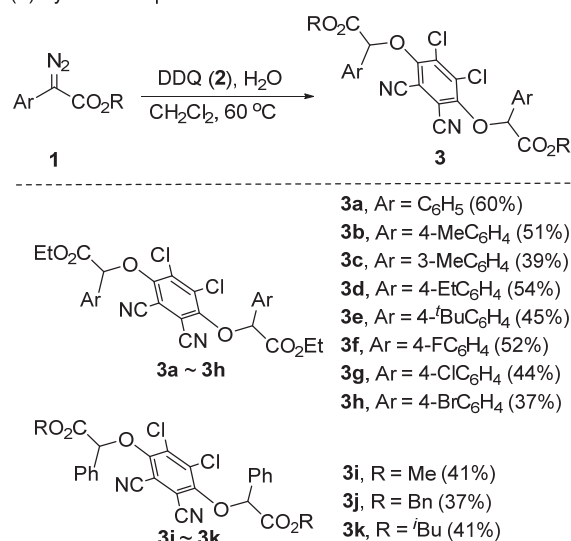
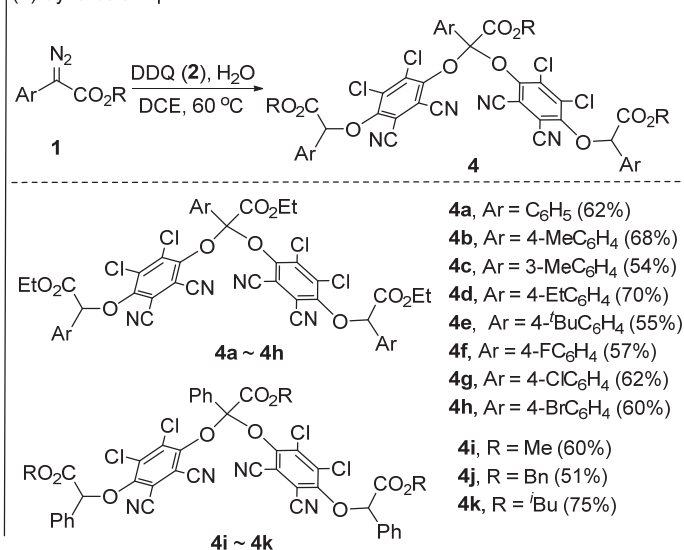
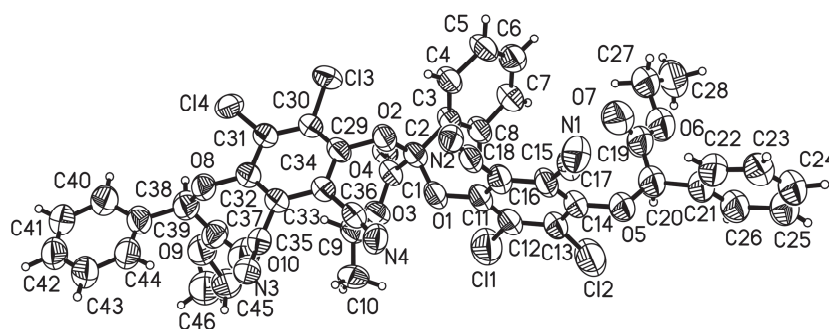
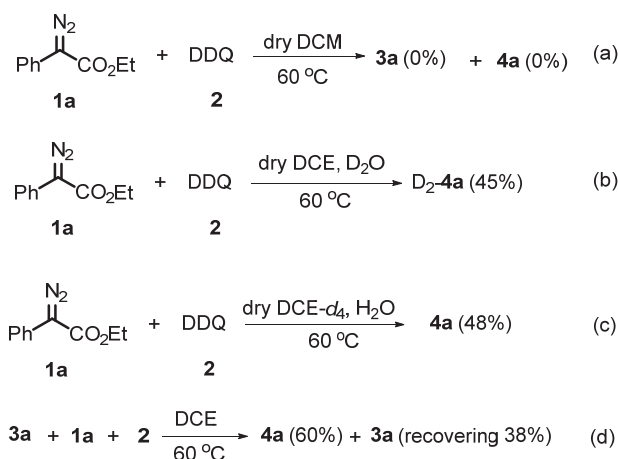
1.2 反应底物的拓展

在优化反应条件下, 对此反应的普适性进行了考察, 如 Scheme 2 所示. 最初以 DCM 为溶剂考察了 2-重氮-2-苯基乙酸酯底物中芳环上取代基的电子效应对合成产物 **3** 的影响. 结果表明: 供电子基团如甲基(对位 **1b**、间位 **1c**)、乙基(**1d**)、叔丁基(**1e**)和吸电子基团如氟(**1f**)、氯(**1g**)及溴(**1h**)均能兼容此反应, 提供相应的 **3b**~**3h**, 其收率为 37%~60%. 随后考察了 2-重氮-2-芳基乙酸酯底物中酯基上的取代基(R)对此反应的影响, 除乙基外, 甲基(**1i**)、苄基(**1j**)和异丁基(**1k**)也能顺利参与此反应, 合成了相应的产物 **3i**~**3k**, 产率为 37%~41%. 类似地, 接下来以 DCE 为溶剂, 研究了 2-重氮-2-芳基乙酸酯底物中苯环上取代基的电子效应对合成产物 **4**

的影响. 实验结果证实: 苯环上不同位置的取代基如吸电子基团和供电子基团都适应此优化的反应条件, 以 54%~70% 的产率得到相应的目标产物 **4a**~**4i**; 改变底物 **1** 中酯基的取代基(R), 也可提供相应的产物 **4i**~**4k**, 产率为 51%~75%. 从上述结果来看, 合成产物 **4** 的效率要高于合成产物 **3**, 这可能由于产物 **3** 在 DDQ 和底物 **1** 存在下, 可继续转化为产物 **4** 的缘故(见控制反应). 所合成的产物 **3** 和 **4** 的结构均经 NMR 谱和 HRMS 表征. 此外, 化合物 **4a** 的结构进一步通过单晶 X 射线衍射确定(图 1), 其英国剑桥晶体数据库(CCDC)号为 2168327.

1.3 反应机理探讨

为了进一步探究该反应的机理, 实施了控制反应(Scheme 3). 首先使用无水 DCM 作为溶剂时, 该反应过程完全被抑制, 未检测到产物 **3a** 和 **4a** (Scheme 3a). 其次以无水 DCE 作为溶剂, 该反应体系在 2.0 化学计量的重水存在下得到了氘代产物 D₂-**4a**, 其单氘含量为 84% (Scheme 3b). 随后用无水氘代 DCE 作为溶剂, 该反应得到非氘代产物 **4a** (Scheme 3c). 这些实验结果说明, 产物 **3** 和 **4** 的酯 α -位 H 来自于溶剂中水分子, 而不是溶

(a) Synthesis of products **3**(b) Synthesis of products **4**图式 2 合成产物 **3** 和 **4** 的底物范围Scheme 2 Substrate scope for the synthesis of products **3** and **4**图 1 化合物 **4a** 的 X 射线结构Figure 1 X-Ray structure of product **4a**

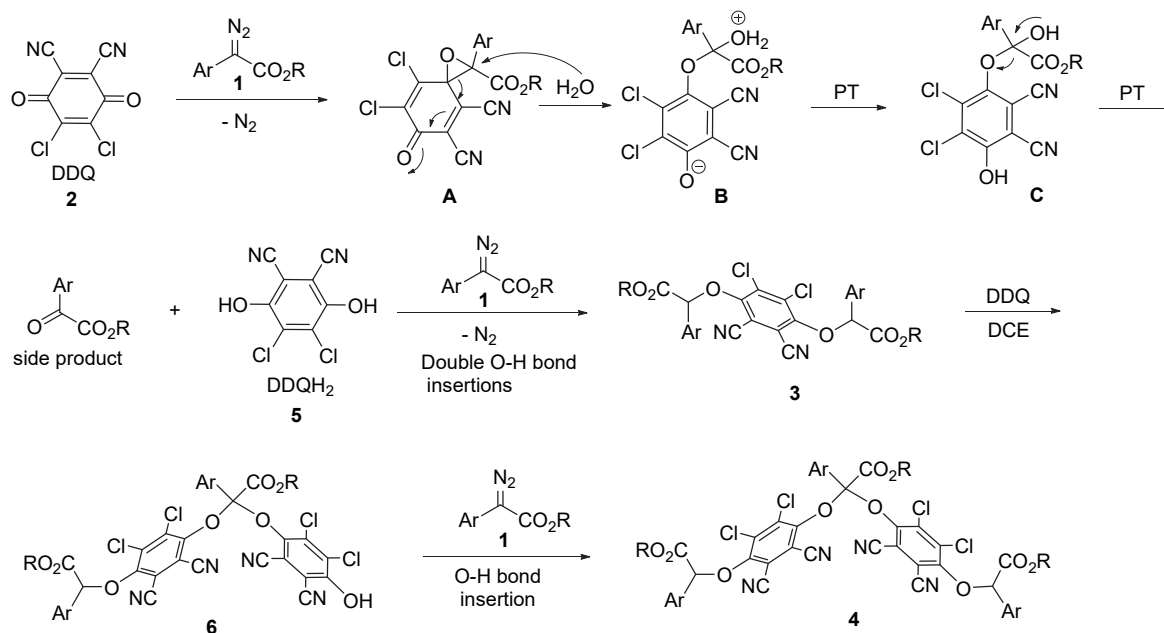
图式 3 反应机理研究

Scheme 3 Mechanistic studies

剂。最后用制备的产物 **3a** 在 DCE 溶剂中与 **1a** 和 **2** 进行反应, 结果显示 **3a** 的量减少(Scheme 3d), 说明产物 **3** 有

可能是形成产物 **4** 的中间体。

根据已有的文献报道^[15]与上述的控制反应, 提出了该反应可能发生历程(Scheme 4)。首先 DDQ 与 α -芳基 α -重氮酯 **1** 发生去重氮的环氧化反应, 得到三环化中间体 **A**^[15]。该中间体与溶剂水分子发生亲核加成, 转化为中间体 **B**, 经历质子转移(PT)得到中间体 **C**, 随后发生消除反应以及质子转移过程形成取代对苯二酚 **5** (DDQH₂)以及副产物 α -酮酯衍生物。取代对苯二酚 **5** 后与两分子的 α -芳基 α -重氮酯 **1** 发生两次去重氮化 O—H 键插入反应, 形成 α,α' -(1,4-苯二氧基)二酯衍生物 **3**。此类去重氮化 O—H 键插入反应已有文献先例^[16]。使用 DCE 为溶剂时, 上述的两次去重氮化 O—H 键插入反应依旧发生反应, 合成 α,α' -(1,4-苯二氧基)二酯衍生物 **3**, 此中间体继续与 DDQ 发生氧化插入反应, 形成中间体 **6**, 最后与 α -芳基 α -重氮酯 **1** 发生去重氮化 O—H 键插入反应得到目标产物 **4**。虽然建议了可能的反应机理, 但更详细的过程目前尚不清楚, 尤其是 DCM 和 DCE 能



图式 4 形成产物 3 和 4 可能的反应机理

Scheme 4 Possible reaction mechanism of forming products 3 and 4

调控反应化学选择性的原因。目前推测的可能原因是溶剂效应造成的。

2 结论

发展了一类新型溶剂调控的 DDQ 与 α -芳基 α -重氮酸酯的多组分去重氮化氧合反应, 分别合成了 α, α' -(1,4-苯二氧基)二酯衍生物和 α, α' -双芳氧基酯衍生物, 收率中等至良好。该反应利用 DCM 和 DCE 溶剂调控了反应的选择性, 实现以相同的原料创制了结构不同的官能团化有机小分子, 同时将常为脱氢试剂的 DDQ 引入到产物结构中。此外, 该反应还具有高原子利用率、化学选择性可控、官能团兼容性好及操作简单等优点, 有力补充了溶剂依赖化学选择性反应的类型。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

仪器: 熔点测定仪(XT-5 型); 红外光谱仪(FTIR-Tensor 27 型); 质谱仪(Bruker microTOF-QII 型); 核磁共振仪(Bruker DPX 400 MHz 型); 上海暗箱紫外分析仪(ZF-20D 型); 四圆衍射仪(Siemens P4 型)等。

试剂: CDCl_3 (内标为 TMS)、乙酸乙酯(分析纯)、石油醚(分析纯)、二氯甲烷(分析纯)、1,4-二氯乙烷(分析纯)、二氯二氰基苯醌(市售)等。

3.2 实验方法

化合物 3 的合成通法: 将 2-重氮-2-芳基乙酸酯(1, 0.6 mmol)、DDQ (2, 0.2 mmol)、3.0 mL 二氯甲烷(DCM)

和 0.4 mmol 的水加入 10 mL 反应小瓶中, 将其密封并在 60 °C 下加热, 直至 TLC(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=6:1$)显示原料 2 反应完。然后通过真空蒸馏浓缩反应混合物, 并通过快速柱色谱法纯化(硅胶, 石油醚/乙酸乙酯的混合物, $V:V=18:1$), 得到目标产物 3。

化合物 4 的合成通法: 将 2-重氮-2-芳基乙酸酯(1, 0.8 mmol)、DDQ (2, 0.2 mmol)(简称)、3.0 mL 二氯乙烷(DCE)和 0.4 mmol 的水加入 10 mL 反应小瓶中, 将其密封并在 60 °C 下加热, 直至 TLC(石油醚/乙酸乙酯, $V:V=6:1$)显示原料 2 反应完。然后通过真空蒸馏浓缩反应混合物, 并通过快速柱色谱法纯化(硅胶, 石油醚/乙酸乙酯的混合物, $V:V=18:1$), 得到目标产物 4。

3.3 目标产物 3a~3k, 4a~4l 产品分析数据

2,2'-((2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-亚苯基)双氧基)双(2-苯乙酸)二乙酯(3a): 白色固体, 66.2 mg, 60%产率。m.p. 111~112 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.56~7.53 (m, 4H), 7.44~7.40 (m, 6H), 6.10 (d, $J=1.2$ Hz, 2H), 4.26~4.16 (m, 4H), 1.23~1.19 (m, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.8, 152.8, 134.7(8), 134.7(5), 133.3, 130.1, 129.0, 128.2, 112.2, 109.4(8), 109.4(5), 83.2, 62.4, 14.0; IR (KBr) ν : 2982, 2237, 1747, 1496, 1408, 1208, 1183, 1027 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 575.0753, found 575.0775。

2,2'-((2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-亚苯基)双氧基)双(2-(对甲苯基)乙酸)二乙酯(3b): 白色固体, 59.1 mg, 51%产率。m.p. 106~107 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ :

7.41 (d, $J=7.6$ Hz, 4H), 7.20 (d, $J=7.6$ Hz, 4H), 6.06 (s, 2H), 4.26~4.15 (m, 4H), 2.37 (s, 6H), 1.21 (t, $J=7.2$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 168.0, 152.72, 140.3, 134.7, 130.2, 129.7, 128.3, 112.2, 109.4, 83.1, 62.2, 21.4, 14.0. IR (KBr) ν : 2990, 2243, 1759, 1498, 1417, 1216, 1180, 1030 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 603.1066, found 603.1078.

2,2'-(2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-亚苯基)双氧基)双(2-(间甲苯基)乙酸)二乙酯(**3c**): 白色固体, 45.2 mg, 39% 产率. m.p. 113~114 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.36 (s, 2H), 7.35~7.29 (m, 3H), 7.28 (s, 1H), 7.22 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 6.05 (s, 2H), 4.27~4.15 (m, 4H), 2.37 (s, 6H), 1.22 (t, $J=7.2$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.9, 152.8, 138.9, 134.7, 133.1, 130.9, 128.8, 125.3, 112.2, 109.4, 83.2, 62.3, 21.4, 14.0; IR (KBr) ν : 2985, 2236, 1747, 1488, 1419, 1243, 1183, 1027. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 603.1066, found 603.1069.

2,2'-(2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-亚苯基)双氧基)双(2-(4-乙基苯基)乙酸)二乙酯(**3d**): 白色固体 65.7 mg, 54% 产率. m.p. 120~121 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.44 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.23 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 6.08 (s, 2H), 4.26~4.15 (m, 4H), 2.70~2.64 (m, 4H), 1.26~1.20 (m, 12H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 168.0, 152.7, 146.5, 134.7, 130.4, 128.5, 128.3, 112.2, 109.4, 83.1, 62.3, 28.7, 15.3, 14.0; IR (KBr) ν : 2975, 2244, 1746, 1508, 1416, 1212, 1184, 1030 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 631.1379, found 631.1388.

2,2'-(2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-亚苯基)双氧基)双(2-(4-叔丁基苯基)乙酸)二乙酯(**3e**): 白色固体, 59.8 mg, 45% 产率. m.p. 142~143 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.48 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.43 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 6.11 (s, 2H), 4.27~4.13 (m, 4H), 1.32 (s, 18H), 1.22 (t, $J=7.2$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 168.0, 153.3, 152.8, 134.6, 134.6, 130.3, 127.9, 127.9, 126.0, 112.2, 109.3(3), 109.3(0), 83.0, 62.3, 34.8, 31.2, 14.0; IR (KBr) ν : 2967, 2242, 1754, 1488, 1419, 1243, 1183, 1027 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 687.2005, found 687.2021.

2,2'-(2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-亚苯基)双氧基)双(2-(4-氟苯基)乙酸)二乙酯(**3f**): 白色固体, 61.2 mg, 52% 产率. m.p. 97~98 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.59~7.53 (m, 4H), 7.14~7.08 (m, 4H), 6.09 (s, 2H), 4.26~4.16 (m, 4H), 1.21 (t, $J=7.2$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.6, 163.6 ($^1J_{\text{CF}}=248.5$), 152.7,

134.7, 134.6, 130.2 ($^3J_{\text{CF}}=8.6$), 129.2 ($^4J_{\text{CF}}=3.2$), 116.1 ($^2J_{\text{CF}}=21.8$), 112.1, 109.3, 82.4, 62.5, 14.0; IR (KBr) ν : 2985, 2242, 1736, 1512, 1412, 1227, 1161, 1014 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{F}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 611.0564, found 611.0571.

2,2'-(2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-亚苯基)双氧基)双(2-(4-氯苯基)乙酸)二乙酯(**3g**): 白色固体, 54.6 mg, 44% 产率. m.p. 152~153 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.52 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 7.41 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 6.09 (s, 2H), 4.25~4.15 (m, 4H), 1.21 (t, $J=7.2$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.5, 152.7, 136.2, 134.6(0), 134.6(7), 131.9, 129.4, 129.3, 112.1, 109.3, 109.2, 82.3, 62.6, 13.9; IR (KBr) ν : 2984, 2233, 1743, 1492, 1418, 1213, 1189, 1058 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_6\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 642.9973, found 642.9991.

2,2'-(2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-亚苯基)双氧基)双(2-(4-溴苯基)乙酸)二乙酯(**3h**): 淡黄色固体, 52.4 mg, 37% 产率. m.p. 85~86 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.57 (d, $J=7.6$ Hz, 4H), 7.46 (d, $J=7.6$ Hz, 4H), 6.08 (s, 2H), 4.24~4.15 (m, 4H), 1.21 (t, $J=7.2$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.4, 152.7, 134.6, 132.4, 132.3, 129.6, 124.4, 112.1, 109.2, 82.4, 62.6, 13.9; IR (KBr) ν : 2985, 2238, 1744, 1488, 1417, 1212, 1178, 1011 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 730.8963, found 730.8974.

2,2'-(2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-亚苯基)双氧基)双(2-苯基乙酸)二甲酯(**3i**): 白色固体, 43 mg, 41% 产率. m.p. 168~169 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.56~7.51 (m, 4H), 7.45~7.39 (m, 6H), 6.10 (d, $J=3.2$ Hz, 2H), 3.76 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 168.3, 152.7, 134.7(3), 134.7(1), 133.1, 130.2, 129.0, 128.2, 112.1, 109.4(4), 109.4(2), 83.1(0), 83.1(8), 53.1; IR (KBr) ν : 2954, 2240, 1750, 1457, 1431, 1212, 1174, 1039 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 547.0440, found 547.0461.

2,2'-(2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-亚苯基)双氧基)双(2-苯基乙酸)二苄酯(**3j**): 白色固体, 50 mg, 37% 产率. m.p. 128~129 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 7.52 (d, $J=6.8$ Hz, 4H), 7.43~7.37 (m, 6H), 7.32~7.28 (m, 6H), 7.20~7.15 (m, 4H), 6.13 (d, $J=4.0$ Hz, 2H), 5.16 (s, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.6, 152.7, 134.6, 134.5, 133.1, 130.1, 129.0, 128.6(2), 128.6(1), 128.2(4), 128.2(2), 128.2(0), 112.1, 109.4, 109.3, 83.1(3), 83.1(1), 67.8; IR (KBr) ν : 2964, 2239, 1744, 1456, 1415, 1205, 1177, 1046 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$

699.1066, found 699.1078.

2,2'-((2,3-二氯-5,6-二氧基-1,4-亚苯基)双氧基)双(2-苯基乙酸)二异丁酯(**3k**): 白色固体, 50 mg, 41%产率. m.p. 123~124 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.59~7.52 (m, 4H), 7.44~7.38 (m, 6H), 6.13 (d, $J=4.0$ Hz, 2H), 3.99~3.87 (m, 4H), 1.92~1.81 (m, 2H), 0.79 (d, $J=6.8$ Hz, 12H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.9(0), 152.9(8), 134.7, 133.4, 130.1, 129.0, 128.2, 112.2, 109.2, 83.1, 83.1, 72.1, 27.6, 18.8; IR (KBr) ν : 2965, 2238, 1748, 1457, 1419, 1207, 1175, 1025 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 631.1379, found 631.1390.

2,2'-(((2-乙氧基-2-氧代-1-苯乙烷-1,1-二基)双氧基)双(2,3-二氯-5,6-二氧基-4,1-亚苯基))双氧基)双(2-苯基乙酸)二乙酯(**4a**): 白色固体, 116.6 mg, 62%产率. m.p. 203~204 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.64 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.55~7.50 (m, 4H), 7.45~7.39 (m, 6H), 7.34 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.30 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.10 (d, $J=3.6$ Hz, 2H), 4.27~4.10 (m, 6H), 1.24~1.19 (m, 6H), 1.17~1.12 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.7, 163.5, 153.6, 149.8, 136.9, 134.4, 133.1, 131.7, 131.1, 130.2, 129.1, 128.3(9), 128.3(7), 128.3(5), 127.2, 112.6, 112.1(2), 112.1(1), 111.1, 109.9, 109.8(2), 109.8(0), 109.8(7), 83.2, 63.8, 62.4, 14.0, 13.7; IR (KBr) ν : 2984, 2241, 1747, 1496, 1408, 1215, 1092, 1027 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{32}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 963.0770, found 963.0775.

2,2'-(((2-乙氧基-2-氧代-1-(对甲苯基)乙烷-1,1-二基)双氧基)双(2,3-二氯-5,6-二氧基-4,1-亚苯基))双氧基)双(2-(对甲苯基)乙酸)二乙酯(**4b**): 白色固体, 133.6 mg, 68%产率. m.p. 151~152 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.47 (s, 1H), 7.41 (d, $J=6.8$ Hz, 1H), 7.35 (s, 2H), 7.30 (d, $J=4.8$ Hz, 4H), 7.24 (d, $J=4.8$ Hz, 2H), 7.17~7.11 (m, 2H), 6.06 (d, $J=1.6$ Hz, 2H), 4.27~4.08 (m, 6H), 2.38 (s, 6H), 2.29 (s, 3H), 1.25~1.20 (m, 6H), 1.16~1.11 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.8, 163.6, 153.6, 149.8, 138.9, 138.3, 136.9, 134.4, 133.0, 131.8, 131.0, 128.9, 128.1, 127.8, 125.3, 124.2, 112.6, 112.2, 111.1, 109.8, 83.3, 63.7, 62.3, 21.4, 14.0, 13.7; IR (KBr) ν : 2964, 2242, 1749, 1497, 1405, 1261, 1186, 1010 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{38}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 1005.1240, found 1005.1252.

2,2'-(((2-乙氧基-2-氧代-1-(间甲苯基)乙烷-1,1-二基)双氧基)双(2,3-二氯-5,6-二氧基-4,1-亚苯基))双氧基)双(2-(间甲苯基)乙酸)二乙酯(**4c**): 白色固体, 106.1 mg,

54%产率. m.p. 167~168 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.51 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.41 (d, $J=1.6$ Hz, 2H), 7.39 (d, $J=1.6$ Hz, 2H), 7.21 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.10 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.06 (d, $J=1.6$ Hz, 2H), 4.27~4.16 (m, 4H), 4.12~4.07 (m, 2H), 2.37 (s, 6H), 2.32 (s, 3H), 1.24~1.20 (m, 6H), 1.15~1.10 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.8, 163.6, 153.6, 149.8, 141.4(0), 140.4(6), 136.9, 134.5, 130.1, 129.8, 129.0, 128.8, 128.3, 127.2, 112.6, 112.2, 111.0, 110.0, 109.9, 83.2, 63.7, 62.3, 21.4, 21.3, 14.0, 13.7; IR (KBr) ν : 2984, 2240, 2747, 1514, 1406, 1215, 1187, 1008 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{38}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 1005.1240, found 1005.1249.

2,2'-(((2-乙氧基-2-氧代-1-(4-乙苯基)乙烷-1,1-二基)双氧基)双(2,3-二氯-5,6-二氧基-4,1-亚苯基))双氧基)双(2-(4-乙苯基)乙酸)二乙酯(**4d**): 白色固体, 143.4 mg, 70%产率. m.p. 113~114 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.54 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.24 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.12 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.07 (s, 2H), 4.27~4.10 (m, 6H), 2.70~2.59 (m, 6H), 1.27~1.19 (m, 15H), 1.16~1.12 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.9, 163.7, 153.7, 149.8, 147.5, 146.5, 136.9, 134.4, 130.4, 128.9, 128.5, 128.3, 127.7, 127.3, 112.7, 112.2, 111.0, 109.9, 109.8, 83.2, 63.7, 62.3, 28.7, 28.5, 15.2, 14.8, 14.0, 13.7; IR (KBr) ν : 2967, 2239, 1748, 1514, 1407, 1213, 1187, 1021 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 1047.1709, found 1047.1721.

2,2'-(((2-乙氧基-2-氧代-1-(4-叔丁苯基)乙烷-1,1-二基)双氧基)双(2,3-二氯-5,6-二氧基-4,1-亚苯基))双氧基)双(2-(4-叔丁苯基)乙酸)二乙酯(**4e**): 淡黄色固体, 122 mg, 55%产率. m.p. 87~88 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.56 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.50~7.40 (m, 8H), 7.32 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.10 (s, 2H), 4.27~4.11 (m, 6H), 1.32 (s, 18H), 1.26 (s, 9H), 1.23 (d, $J=7.2$ Hz, 6H), 1.17 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.9, 163.8, 154.5, 153.7, 153.3, 149.7, 136.8, 134.3, 130.2, 130.2, 128.5, 127.9, 127.2, 126.0, 125.2, 112.7, 112.2, 110.8, 109.8, 109.7, 83.2, 63.8, 62.3, 34.9, 34.8, 31.2, 31.0, 14.0, 13.7; IR (KBr) ν : 2964, 2238, 1749, 1515, 1406, 1235, 1094, 1012 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{56}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 1131.2648, found 1131.2661.

2,2'-(((2-乙氧基-2-氧代-1-(4-氟苯基)乙烷-1,1-二基)双氧基)双(2,3-二氯-5,6-二氧基-4,1-亚苯基))双氧基)双(2-(4-氟苯基)乙酸)二乙酯(**4f**): 淡黄色固体, 113 mg, 57%产率. m.p. 201~202 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.62~7.53 (m, 6H), 7.48 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.44 (d,

$J=7.6$ Hz, 4H), 6.10 (d, $J=2.0$ Hz, 2H), 4.26~4.11 (m, 6H), 1.26~1.19 (m, 6H), 1.18~1.13 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.5, 163.7(1) ($^1J_{\text{CF}}=252.1$), 163.6(7) ($^2J_{\text{CF}}=248.8$), 153.7, 149.6, 136.79, 134.4 ($^7J_{\text{CF}}=4.0$), 130.3 ($^6J_{\text{CF}}=8.6$), 130.2 ($^5J_{\text{CF}}=8.7$), 129.8, 129.7, 129.1 ($^8J_{\text{CF}}=3.3$), 116.2 ($^4J_{\text{CF}}=21.8$), 115.6 ($^3J_{\text{CF}}=21.9$), 112.5, 112.1, 111.0, 109.8, 109.2, 82.4, 64.0, 62.5, 13.9, 13.7; IR (KBr) ν : 2986, 2240, 1748, 1511, 1406, 1235, 1160, 1011 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{29}\text{F}_3\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1017.0488, found 1017.0501.

2,2'-(((2-乙氧基-2-氧代-1-(4-氯苯基)乙烷-1,1-二基)双氧基)双(2,3-二氯-5,6-二氰基-4,1-亚苯基))双氧基)双(2-(4-氯苯基)乙酸)二乙酯(**4g**): 淡黄色固体, 129 mg, 62%产率. m.p. 180~181 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.61 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.42 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.32 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.11 (s, 2H), 4.24~4.13 (m, 6H), 1.21 (t, $J=7.2$ Hz, 6H), 1.17~1.14 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.3, 163.2, 153.7, 149.6, 137.5, 136.8, 136.3, 134.4, 131.7, 130.2, 129.5, 129.3, 128.8, 128.7, 112.5, 112.1, 111.0, 109.7, 109.1, 82.4, 64.1, 62.6, 13.9, 13.7; IR (KBr) ν : 2983, 2239, 1747, 1492, 1404, 1215, 1093, 1011 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{29}\text{Cl}_7\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1064.9601, found 1064.9616.

2,2'-(((2-乙氧基-2-氧代-1-(4-溴苯基)乙烷-1,1-二基)双氧基)双(2,3-二氯-5,6-二氰基-4,1-亚苯基))双氧基)双(2-(4-溴苯基)乙酸)二乙酯(**4h**): 淡黄色固体, 141 mg, 60%产率. m.p. 148~149 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.70~7.65 (m, 2H), 7.57~7.52 (m, 4H), 7.15~7.10 (m, 4H), 7.04~6.98 (m, 2H), 6.12 (d, $J=1.6$ Hz, 2H), 4.20~4.13 (m, 6H), 1.22 (t, $J=7.2$ Hz, 6H), 1.18~1.14 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.2, 163.1, 153.8, 149.5, 136.8, 134.4, 132.3(9), 132.3(5), 131.7, 129.7(1), 129.6(9), 129.0, 125.9, 124.6, 112.5, 112.1, 111.0, 109.8, 109.2, 82.5, 64.1, 62.7, 13.9, 13.7; IR (KBr) ν : 2982, 2239, 1749, 1489, 1403, 1212, 1093, 1008 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{29}\text{Br}_3\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1196.8086, found 1196.8092.

2,2'-(((2-乙氧基-2-氧代-1-苯乙烷-1,1-二基)双氧基)双(2,3-二氯-5,6-二氰基-4,1-亚苯基))双氧基)双(2-苯乙酸)二甲酯(**4i**): 白色固体, 108 mg, 60%产率. m.p. 199~200 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.63 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.52 (d, $J=7.2$ Hz, 4H), 7.43 (d, $J=6.0$ Hz, 6H), 7.35 (d, $J=6.8$ Hz, 1H), 7.31 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 6.12 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.76 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 3.67 (s, 3H);

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 168.2, 164.1, 153.6, 149.7, 136.8, 134.5, 133.0, 131.5, 131.2, 130.3, 129.1, 128.4, 128.3, 127.3, 112.6, 112.1, 111.0, 110.0, 109.9, 102.7, 83.2, 83.1, 53.9, 53.1; IR (KBr) ν : 2956, 2241, 1750, 1436, 1407, 1224, 1089, 1026 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 921.0301, found 921.0324.

2,2'-(((2-乙氧基-2-氧代-1-苯乙烷-1,1-二基)双氧基)双(2,3-二氯-5,6-二氰基-4,1-亚苯基))双氧基)双(2-苯乙酸)二苄酯(**4j**): 白色固体, 115 mg, 51%产率. m.p. 217~218 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.58 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.49 (d, $J=6.4$ Hz, 4H), 7.46~7.35 (m, 7H), 7.34~7.27 (m, 11H), 7.21~7.16 (m, 6H), 6.07 (d, $J=2.8$ Hz, 2H), 5.18 (s, 4H), 5.10 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.5, 163.4, 153.5, 136.7, 134.6, 134.3, 134.2, 133.2, 133.0, 131.1, 130.2, 129.5, 129.3, 129.1, 128.9, 128.6, 128.1, 127.2, 112.5, 112.1, 111.1, 109.8, 83.1, 69.4, 67.8; IR (KBr) ν : 2952, 2243, 1748, 1456, 1416, 1207, 1098, 1042 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{61}\text{H}_{38}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1149.1240, found 1149.1256.

2,2'-(((2-乙氧基-2-氧代-1-苯乙烷-1,1-二基)双氧基)双(2,3-二氯-5,6-二氰基-4,1-亚苯基))双氧基)双(2-苯乙酸)二异丁酯(**4k**): 白色固体, 153.6 mg, 75%产率. m.p. 152~153 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.63 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.56~7.50 (m, 4H), 7.42 (d, $J=5.2$ Hz, 6H), 7.37~7.27 (m, 3H), 6.13 (s, 2H), 3.99~3.87 (m, 4H), 3.82 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 1.92~1.81 (m, 3H), 0.88~0.83 (m, 6H), 0.79 (d, $J=6.8$ Hz, 12H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.8, 163.7, 153.7, 149.7, 136.8, 134.4, 133.3, 131.8, 131.1, 130.2, 129.0, 128.2(4), 128.2(1), 127.3, 112.6, 112.1, 111.0, 110.1, 109.8, 109.6, 83.2, 73.7, 72.1, 27.6, 27.5, 18.9, 18.8, 18.7; IR (KBr) ν : 2964, 2237, 1749, 1457, 1408, 1210, 1186, 1026 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1047.1709, found 1047.1719.

辅助材料(Supporting Information) 合成化合物 **3a**~**3k** 和 **4a**~**4k** 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Guan, R.; Bennett, E. L.; Huang, Z.; Xiao, J. *Green Chem.* **2022**, 24, 2946.
(b) Zhang, Y.; Chi, Z.; Li, X.; Xie, Z. *Chin. J. Chem.* **2022**, 40, 183.
(c) Wang, Y.-H.; Yang, Q.; Walsh, P. J.; Schelter, E. J. *Org. Chem. Front.* **2022**, 9, 2612.
(d) Han, T.; Jiang, Y.; Ji, X.; Deng, G.-J.; Huang, H. *Org. Chem. Front.* **2020**, 7, 1671.
(e) Vijaykumar, M.; Punji, B. *Synthesis* **2021**, 53, 2935.

- (f) Hu, D.; Jiang, X. *Green Chem.* **2022**, *24*, 124.
- [2] (a) Dong, S.; Liu, X.; Feng, X. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 415.
(b) Zhang, Z.; Yu, Y.; Huang, F.; Yi, X.; Xu, Y.; He, Y.; Baell, J. B.; Huang, H. *Green Chem.* **2020**, *22*, 1594.
(c) Zhu, S.-F.; Zhou, Q.-L. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1365.
(d) Zhao, J.; Ji, S.; Guo, C.; Li, H.; Dong, J.; Guo, P.; Wang, D.; Li, Y.; Toste, F. D. *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 523-531.
- [3] Harada, S.; Tanikawa, K.; Homma, H.; Sakai, C.; Ito, T.; Nemoto, T. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 12058.
- [4] Song, X.-G.; Zhu, S.-F.; Xie, X.-L.; Zhou, Q.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2555.
- [5] Xie, X.-L.; Zhu, S.-F.; Guo, J.-X.; Cai, Y.; Zhou, Q.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 2978.
- [6] (a) Hong, K.; Dong, S.; Xu, X.; Zhang, Z.; Shi, T.; Yuan, H.; Xu, X.; Hu, W. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 675.
(b) Dong, C.; Zhang, C.; Wang, X.; Shen, R. *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 1514.
(c) Li, Y.; Zhao, Y.-T.; Zhou, T.; Chen, M.-Q.; Li, Y.-P.; Huang, M.-Y.; Xu, Z.-C.; Zhu, S.-F.; Zhou, Q.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10557.
- [7] (a) Jiang, Y.; Xu, K.; Zeng, C. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4485.
(b) Wang, L.; Zhang, Y.; Miao, A.-Q.; Zhang, T.-S.; Wang, X.; Hao, W.-J.; Tu, S.-J.; Jiang, B. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 4376.
(c) Zhang, T.-S.; Hao, W.-J.; Wang, R.; Wang, S.-C.; Tu, S.-J.; Jiang, B. *Green Chem.* **2020**, *22*, 4259.
(d) Wen, L.-R.; Wang, N.-N.; Du, W.-B.; Zhu, M.-Z.; Pan, C.; Zhang, L.-B.; Li, M. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 1831.
(e) Jiang, P.; Shan, Z.; Chen, S.; Wang, Q.; Jiang, S.; Zheng, H.; Deng, G.-J. *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 365.
(f) Gui, Q.-W.; Teng, F.; Li, Z.-C.; Xiong, Z.-Y.; Jin, X.-F.; Liu, H.-Y.; Lin, Y.-W.; Cao, Z.; He, W.-M. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 1907.
(g) Wu, Z.-L.; Chen, J.-Y.; Tian, X.-Z.; Ouyang, W.-T.; Zhang, Z.-T.; He, W.-M. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, *33*, 1501.
(h) Jiang, J.; Wang, Z.; He, W.-M. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 1591.
- [8] (a) Ma, C.; Fang, P.; Liu, Z.-R.; Xu, S.-S.; Xu, K.; Cheng, X.; Lei, A.; Xu, H.-C.; Zeng, C.; Mei, T.-S. *Sci. Bull.* **2021**, *66*, 2412.
(b) Lee, Y.; Han, S.; Cho, S. H. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 3917.
(c) Wang, X.; Chen, J.; Ma, N.; Cong, Z. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 490 (in Chinese).
(王曦翎, 陈杰, 马娜娜, 丛志奇, 化学学报, **2020**, *78*, 490.)
(d) Lu, Z.; Li, T.; Mudshinge, S. R.; Xu, Bo.; Hammond, G. B. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 8452.
- [9] (a) Zhou, S.; Cai, B.; Hu, C.; Cheng, X.; Li, L.; Xuan, J. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 2577.
(b) Leng, H.; Zhao, Q.; Mao, Q.; Liu, S.; Luo, M.; Qin, R.; Huang, W.; Zhan, G. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 2567.
(c) Zhou, Y.; Chen, H.; Lei, P.; Gui, C.; Wang, H.; Yan, Q.; Wang, W.; Chen, F. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, DOI: 10.1016/j.ccl.2022.02.029.
(d) Muthukrishnan, I.; Karuppasamy, M.; Vachan, B. S.; Rajput, D.; Subbiah, N.; Maheswari, C. U.; Sridharan, V. *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 1616.
(e) Dong, J.; Wang, L.; Li, H.; Leng, X.; Guo, X.; Hu, Z.; Xu, X. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 2595.
(f) Zhang, J.; Shi, S.-Q.; Hao, W.-J.; Dong, G.-Y.; Tu, S.-J.; Jiang, B. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 15886.
- [10] Liu, B.-X.; Yan, R.-J.; Du, W.; Chen, Y.-C. *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 1185.
- [11] He, Y.; Zheng, Z.; Liu, Q.; Zhang, X.; Fan, X. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 9053.
- [12] Zhu, C.-F.; Zhang, J.; Zhu, Y.-L.; Hao, W.-J.; Tu, S.-J.; Wang, D.-C.; Jiang, B. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 1952.
- [13] (a) Wang, N.-N.; Hao, W.-J.; Zhang, T.-S.; Li, G.; Wu, Y.-N.; Tu, S.-J.; Jiang, B. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5144.
(b) Zhang, T.-S.; Hao, W.-J.; Wang, N.-N.; Li, G.; Jiang, D.-F.; Tu, S.-J.; Jiang, B. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3078.
- [14] Ma, G.-H.; Jiang, B.; Tu, X.-J.; Ning, Y.; Tu, S.-J.; Li, G. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4504.
- [15] Oshima, T.; Nagai, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 3865.
- [16] (a) Empel, C.; Jana, S.; Pei, C.; Nguyen, T. V.; Koenigs, R. M. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 7225.
(b) Zhang, Z.; He, Z.; Xie, Y.; He, T.; Fu, Y.; Yu, Y.; Huang, F. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 1233.
(c) Zhou, S.; Cai, B.; Hu, C.; Cheng, X.; Li, L.; Xuan, J. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 2577.

(Lu, Y.)