

蓝光诱导的 1,3-二酮 C(CO)—C 键卡宾插入反应

巴 聃^{a,b} 程国林^{*,a}^(a) 华侨大学材料科学与工程学院 分析测试中心 厦门市光电材料及其先进制造重点实验室 福建厦门 361021)^(b) 三峡大学材料与化工学院 湖北宜昌 443002)

摘要 可见光诱导被认为是绿色化学合成中的理想“工具”。可见光诱导的反应具有条件温和、设备简单及副产物少等优点, 逐渐发展成为有机合成领域重要的方法之一。报道了蓝光诱导溴化锂促进的重氮酸酯卡宾插入 1,3-二酮底物 C(CO)—C 键的反应, 合成了一系列含全碳季碳中心的 1,4-二酮化合物。该合成方法具有良好的底物普适性和官能团兼容性, 是一种理想高效的 1,4-二酮化合物合成策略。

关键词 蓝光; 路易斯酸; 卡宾; 1,3-二酮; 碳碳键断裂

Blue Light Induced Insertion of Carbene into C(CO)—C Bonds of 1,3-Diones

Ba, Dan^{a,b} Cheng, Guolin^{*,a}^(a) Xiamen Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Advanced Manufacturing, the Instrumental Analysis Center, College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen, Fujian 361021)^(b) School of Materials and Chemical Engineering, China Three Gorges University, Yichang, Hubei 443002)

Abstract Visible light is an ideal “tool” for the green chemical synthesis. Visible light-induced reactions show such advantages as mild reaction conditions, simple equipments and less by-products. Therefore, it has gradually become an important method in organic synthesis. Herein an blue light induced LiBr-promoted carbene insertion reaction of diazoesters into C(CO)—C bonds of 1,3-diones for the synthesis of a wide range of all-carbon quaternary center-containing 1,4-dione derivatives is reported. The method features good substrate universality and functional group compatibility, and therefore is an ideal and efficient strategy for the synthesis of 1,4-diones.

Keywords blue light; Lewis acid; carbene; 1,3-dione; carbon-carbon bond cleavage

酮类化合物是天然产物和合成分子中常见的结构单元, 也是有机合成化学中最基本的合成原料之一^[1]。近年来, 1,3-二羰基化合物与卡宾前体的反应受到了合成化学家越来越多的关注。由于双羰基的吸电子性, 缺电子的 1,3-二羰基化合物 C(sp²)—H 键易于发生过渡金属催化的卡宾插入反应, 获得碳烷基化产物^[2](Scheme 1, a)。然而, 人们对于 1,3-二羰基化合物 C(CO)—C 键的卡宾插入反应研究的较少(Scheme 1, b)。2018 年, 毕锡和课题组^[3]报道了银催化的重氮化合物卡宾前体插入 1,3-二羰基化合物 C(CO)—C 键的反应, 合成了结构多样的 1,4-二羰基化合物。随后, 金毅课题组^[4]发现在银催化剂存在下, β -烯胺酮类化合物也可实现碳-碳键的

卡宾插入/环化串联反应, 生成多取代的吡咯化合物。此外, 我们课题组实现了铈催化的 1,3-二酮 C(CO)—C 键的多组分插入反应^[5]以及钨催化的 1,3-二酮与铈氧叶立德卡宾前体的脱酰基偶联反应^[6]。以上反应均需要过渡金属催化剂的参与, 因此发展条件温和、无过渡金属参与的 1,3-二羰基化合物与卡宾前体的反应将具有重要意义。

近年来, 蓝光诱导重氮化合物产生卡宾的反应获得了深入研究^[7]。目前已经实现了卡宾中间体参与的各类插入反应, 包括 X—H 插入反应(X=O, N, S, Si)^[8]和 X—C 插入反应(X=O, S)^[9]。此外, 蓝光诱导重氮化合物参与的环丙烷、环丙烯^[10]以及多取代烯烃的合成已有报

* Corresponding author. E-mail: glcheng@hqu.edu.cn

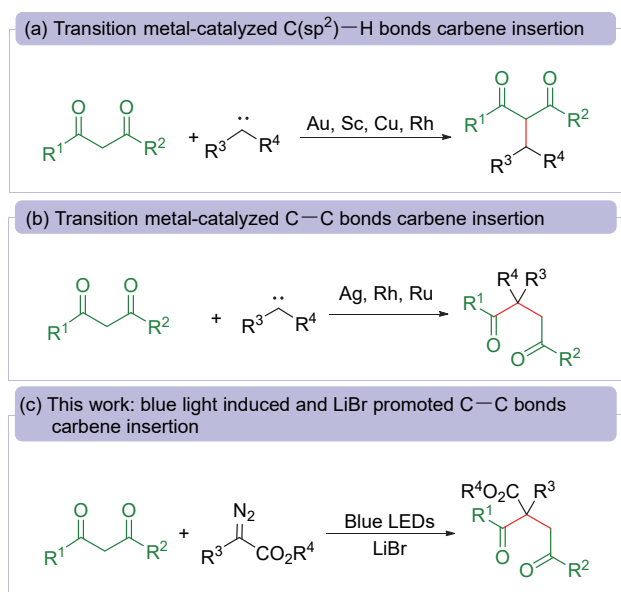
Received January 26, 2022; revised May 28, 2022; published online June 8, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22071068).

国家自然科学基金(No. 22071068)资助项目。

道^[11]. 到目前为止, 蓝光诱导重氮化合物产生卡宾中间体并插入碳-碳键的反应还未见报道.

最近我们课题组^[12]发现溴化锂可以有效稳定 1,3-二酮的烯醇式, 并促进 1,3-二酮 C(sp²)-H 键卡宾插入反应, 用以合成系列三氟甲基取代的吡咯化合物. 因此, 我们设想能否实现蓝光诱导路易斯酸促进的 1,3-二酮 C(CO)-C 键卡宾插入反应? 基于以上研究工作的启发, 我们在此报道利用蓝光诱导与溴化锂促进的重氮酸酯插入 1,3-二酮 C(CO)-C 键的反应, 合成含全碳季碳中心 1,4-二酮衍生物的相关工作(Scheme 1, c)^[13].



图式 1 1,3-二酮 C(sp²)-H 和 C(CO)-C 键卡宾插入
Scheme 1 Insertion of carbene into C(sp²)-H and C(CO)-C bonds of 1,3-diones

1 结果与讨论

1.1 反应条件优化

首先, 以 1,3-二酮(**1a**)与苯乙酸甲酯重氮(**2a**)为模板底物研究 C(CO)-C 键的卡宾插入反应. 以 470 nm 的 LED 灯作为蓝光光源, 二氯甲烷(DCM)为溶剂, 室温搅拌 12 h, 仅以 45% 的产率获得产物(表 1, Entry 1). 为了优化合成条件, 首先探索了不同溶剂对反应的影响, 实验表明 DCM 效果最佳(表 1, Entries 1~10). 随后探索添加剂对反应产率的影响, 选用碘化钾、碳酸钾、1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)、三乙胺和溴化锂等作为反应的添加剂, 对比发现溴化锂的产率可达 51%(表 1, Entries 11~23). 为进一步探究溴离子或锂离子对反应的影响, 当反应添加溴化钾时, 以 49% 的分离产率获得 **3a**. 而对锂盐种类进行筛选时, 发现氢氧化锂、氯化锂以及氟化锂的促进效果不及溴化锂, 且氢氧化锂仅获得

少量产物. 不同的光源对反应的影响也不同, 避光或者采用其他光源(橙光、紫外和绿光)不利于反应的发生, 复合白光也可促使反应顺利发生, 但蓝光效果最佳(表 1, Entries 24~28). 继续延长至 24 h 反应产率基本没变化(表 1, Entry 29). 氮气气氛下, 产率没有受影响(表 1, Entry 30). 当 **2a** 添加量增至 3 equiv., 产率反而出现略微降低, 可能浓度过高加快自偶速率(表 1, Entry 31).

表 1 反应条件优化^a

Table 1 Optimization of the reaction conditions

Entry	Additive	Solvent	Light source	Yield ^b /%
1	—	DCM	Blue LEDs	45
2	—	DCE	Blue LEDs	33
3	—	CHCl ₃	Blue LEDs	37
4	—	DMSO	Blue LEDs	0
5	—	MeCN	Blue LEDs	23
6	—	EA	Blue LEDs	30
7	—	Toluene	Blue LEDs	41
8	—	THF	Blue LEDs	0
9	—	MeOH	Blue LEDs	Trace
10	—	DMF	Blue LEDs	0
11	Pyridine	DCM	Blue LEDs	Trace
12	DBU	DCM	Blue LEDs	34
13	Et ₃ N	DCM	Blue LEDs	35
14	CsF	DCM	Blue LEDs	Trace
15	^t BuONa	DCM	Blue LEDs	Trace
16	Na ₂ CO ₃	DCM	Blue LEDs	38
17	KI	DCM	Blue LEDs	47
18	K ₂ CO ₃	DCM	Blue LEDs	26
19	KBr	DCM	Blue LEDs	49
20	LiBr	DCM	Blue LEDs	51
21	LiOH	DCM	Blue LEDs	Trace
22	LiCl	DCM	Blue LEDs	43
23	LiF	DCM	Blue LEDs	46
24	LiBr	DCM	Green LEDs	0
25	LiBr	DCM	Orange LEDs	0
26	LiBr	DCM	UV LEDs	Trace
27	LiBr	DCM	White LEDs	40
28	LiBr	DCM	Dark	0
29 ^c	LiBr	DCM	Blue LEDs	51
30 ^d	LiBr	DCM	Blue LEDs	49
31 ^e	LiBr	DCM	Blue LEDs	75
32 ^f	LiBr	DCM	Blue LEDs	60
33 ^g	LiBr	DCM	Blue LEDs	83
34 ^h	LiBr	DCM	Blue LEDs	81

^a Reaction conditions: **1a** (0.15 mmol), **2a** (0.1 mmol), solvent (1.0 mL), r.t., under air atmosphere, Blue LEDs (470 nm) for 12 h; ^b Isolated yields; ^c 24 h; ^d Under nitrogen atmosphere; ^e **2a** (0.3 mmol); ^f LiBr (0.5 mmol); ^g LiBr (3 mmol); ^h LiBr (4 mmol).

LiBr 添加量对反应产率也是有影响(表 1, Entries 32~34), 当添加催化量的 LiBr, 反应产率有略微增加的趋势. 当 LiBr 添加量为 3 equiv. 时, 以 83% 的产率获得 **3a**. 而 LiBr 的添加量继续增大至 4 equiv. 时, 产率并没有随着 LiBr 的添加产率继续增加. 因此, 经上述条件筛选, 最终确定反应条件为: 蓝光, 3 equiv. 的 LiBr 为添加剂, $n(\mathbf{1a}) : n(\mathbf{2a}) = 1 : 2$, 在二氯甲烷溶剂中, 空气氛围, 室温条件下反应 12 h.

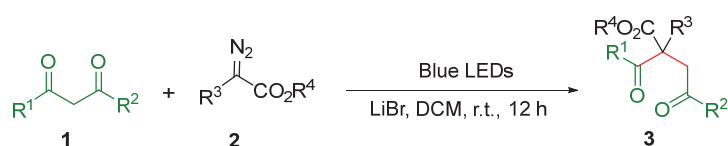
1.2 反应底物拓展

在优化反应条件下, 首先对重氮羧酸酯 **2** 的底物适用性范围进行探索(表 2). 当芳基取代基为供电子性质,

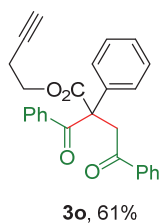
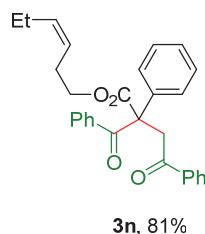
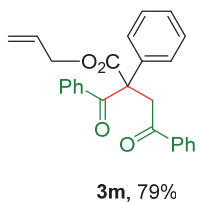
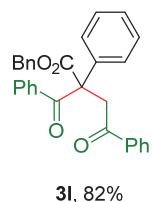
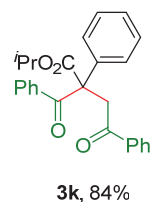
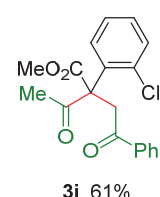
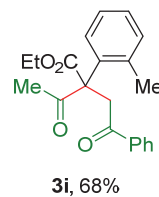
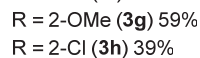
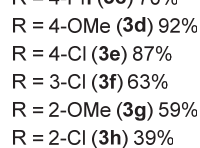
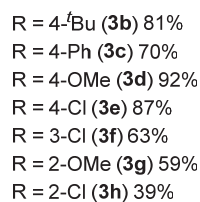
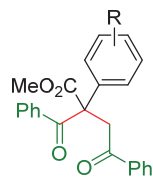
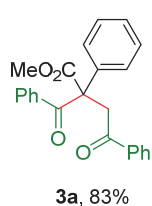
如 4-叔丁基、4-苯基及 4-甲氧基等, 反应以良好至优异的产率获得目标产物 **3b**~**3d**, 产率为 70%~92%. 吸电子取代基对反应产率影响不大, 对氯苯基重氮化合物也可兼容, 并以 87% 的产率获得 **3e**. 间氯苯基重氮也能以 63% 的产率获得 **3f**. 我们观测到位阻效应不利于目标产物的获得. 2-甲氧基及 2-氯苯基重氮化合物与 **1a** 反应获得 **3g** 和 **3h**, 产率仅为 39%~59%, 且均观测到有 C(sp²)-H 键卡宾插入副产物生成. 而以 2-甲基及 2-氯苯基重氮化合物与 1-苯基丁烷-1,3-二酮反应时, **3i** 与 **3j** 的产率分别为 68% 和 61%, 进一步探索了重氮羧酯化合物的酯基部分对反应的影响. 如异丙和苄基苯乙酸酯重

表 2 重氮羧酯与 1,3-二酮的底物范围^a

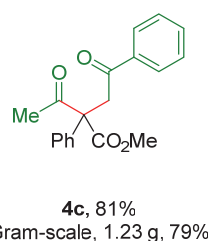
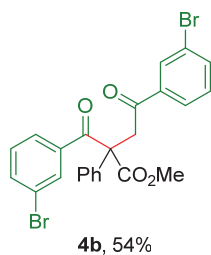
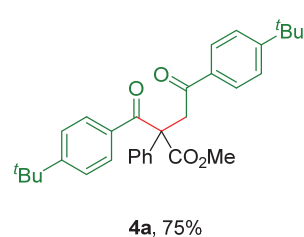
Table 2 Substrate scope of diazo esters and 1,3-diones



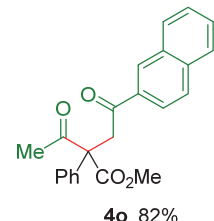
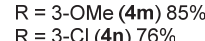
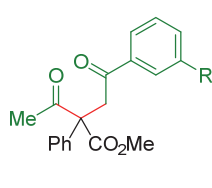
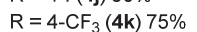
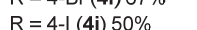
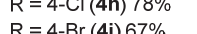
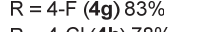
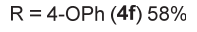
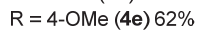
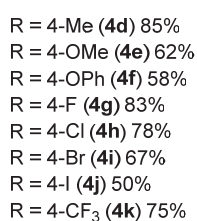
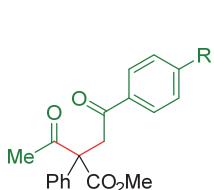
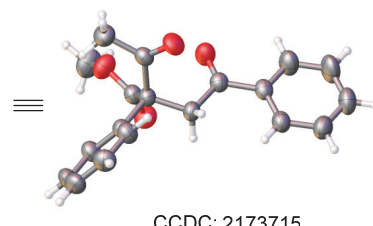
Diazo esters



1,3-Diones



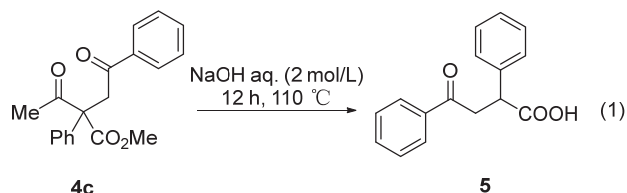
Gram-scale, 1.23 g, 79%



^a Reaction conditions: **1** (0.1 mmol), **2** (0.2 mmol), LiBr (3 equiv), in DCM (1.0 mL), r.t., under air atmosphere, Blue LEDs (40 W, 470 nm) for 12 h.

氮与 **1a** 反应平稳, 以良好的产率得到 **3k** 和 **3l**. 不饱和酯基也具有较好的兼容性, 如烯丙酯重氮、叶酸酯重氮以及 1-丁炔酸酯重氮分别以 79%, 81% 和 61% 的产率获得目标产物 **3m~3o**.

进一步对二芳基 1,3-二酮底物范围进行了考察. 以 4-叔丁基和 3-溴取代的 1,3-二酮为底物时, 分别以 75% 与 54% 的产率获得产物 **4a** 和 **4b**. 随后考察了一系列烷基芳基 1,3-二酮化合物, 发现卡宾插入反应高度区域选择性地发生在离烷基近的碳-碳键. 芳环上无论是带有给电子基团(4-甲基、4-甲氧基和 4-苯氧基)还是带有吸电子基团(4-氟、4-氯、4-溴、4-碘和 4-三氟甲基)的底物, 均能以中等及以上的产率(50%~85%)获得 **4c~4k**. 且芳基上对位吸电子基团更有利于目标产物的形成. 当芳环上取代基为 3-甲基和 3-甲氧基时, 分别以 63% 和 85% 的产率获得 **4l** 和 **4m**. 而 3-氯取代底物以 76% 的产率获得 **4n**. 最后还探索了烷基萘基 1,3-二酮对反应的影响, 研究表明该反应对萘基具有很好的兼容性, 以 82% 的产率得到 **4o**. 不幸的是, 当采用烷基 1,3-二酮作为底物进行研究时, 未检测到二酮 C(CO)—C 键的产物. 产物 **4c** 结构经 X 单晶衍射证实, 产物的区域选择性可能因为烯醇式容易发生在烷基一侧, 从而参与随后的卡宾插入反应. 值得一提的是, 该方法可用于克量级制备化合物 **4c**, 获得 79% 的产率. 此外, 底物的衍生化实验表明, **4c** 在碱性条件下反应 12 h, 以 89% 的产率获得衍生化产物 **5** (Eq. 1).



为了研究反应机理, 进行了反应物、添加剂及其组合的紫外可见吸收测试(图 1). 当向重氮羧酸酯的溶液中添加溴化锂, 发现重氮羧酸酯的吸光强度增强, 证明溴化锂对重氮羧酸酯可促进光吸收, 且 0.5 equiv. 就已

达到最好效果(图 2). 然而实验观察到反应投料量为 3 equiv. 时产率最高, 可能是溴化锂除了促进重氮羧酸酯类化合物的吸光外, 还参与二酮配位形成烯醇酮锂中间体.

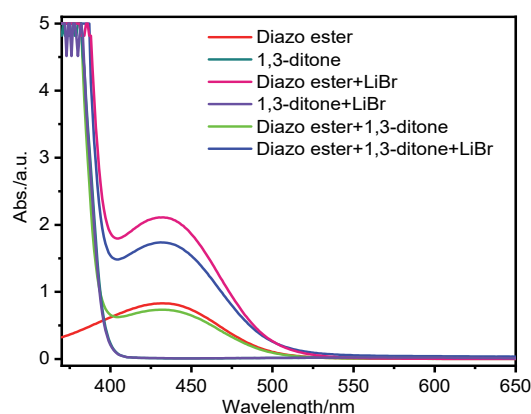


图 1 反应物及其组合的紫外可见吸收光谱

Figure 1 UV absorption spectra of reactants and their combination

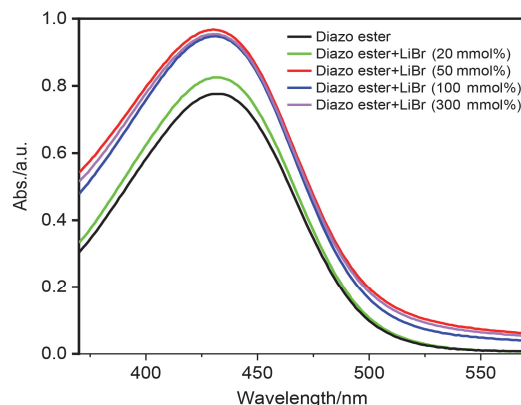
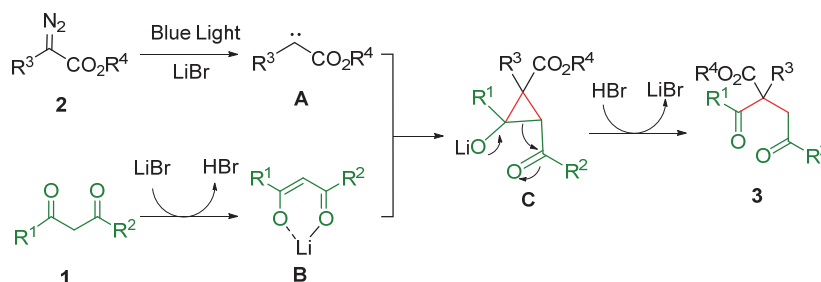


图 2 不同溴化锂的量对 **2a** 的吸光影响

Figure 2 Influence of different LiBr amounts on the light absorption of **2a**

1.3 反应机理

依据以上实验结果以及相关文献报道^[7,12,16], 提出了可能的反应机理(Scheme 2). 重氮化合物 **2** 在溴化锂促进和蓝光诱导下, 释放氮气, 产生卡宾物种 **A**. 1,3-二酮在溴化锂的促进下生成烯醇酮锂中间体 **B**. 卡宾 **A** 与



图式 2 可能的反应机理

Scheme 2 Plausible reaction mechanism

中间体 **B** 的碳-碳双键反应生成环丙烷醇中间体 **C**。最后环张力的释放促使中间体 **C** 发生碳-碳键断裂反应形成了热力学稳定的产物 **3**。

2 结论

报道了由蓝光诱导溴化锂促进的重氮酸酯卡宾前体插入 1,3-二酮 C(CO)—C 键中的反应, 合成了一系列含全碳季碳中心的 1,4-二酮化合物。该合成方法无需过渡金属参与, 反应条件温和, 具有良好的底物普适性与官能团的兼容性, 为 1,4-二酮化合物的高效合成提供了一条可行的策略。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

^1H NMR 和 ^{13}C NMR 由 Bruker 500MHz/Avance III 与 Bruker 400MHz/Avance III 核磁共振波谱仪测定, 内标为四甲基硅烷(TMS), 溶剂为氘代氯仿; ESI 高分辨质谱由安捷伦超高效(压)液相色谱/四极杆飞行时间质谱仪测定; 熔点由北京第三光学仪器厂显微熔点仪(X4)测定, 温度计未校正; 紫外-可见吸收光谱由岛津紫外可见分光光度计(UV-2550)测定; 蓝光光源由格奥化学提供(40W, 8 孔); 其他使用的仪器为德国 IKA/艾卡 C-MAG HS7 磁力搅拌器, 德国 IKA/艾卡 RV 8 旋转蒸发器, 10 mL 欣维尔螺口样品瓶(高型)。

所有试剂均为市售的分析纯试剂, 各类取代的苯乙酸酯、苯乙酸、苯乙酮和氯化钠等均购于上海安耐吉化学有限公司。1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DUB)、对甲基苯磺酸叠氮(TsN_3)和 1,3-二苯基丙烷-1,3-二酮购于国药集团化学试剂有限公司。1-苯基丁烷-1,3-二酮购于九鼎化学。柱层析硅胶(200~300 目)购于上海泰坦科技, 薄层析硅胶板(TLC)由青岛胶奥提供, 展开剂使用重蒸工业级石油醚(PE)和乙酸乙酯(EA), DCM 为安耐吉化学提供的超干溶剂, 未进一步进行重蒸除水处理, 直接使用。1,3-二苯基丙烷-1,3-二酮衍生物、1-苯基丁烷-1,3-二酮衍生物(**1**)和苯乙酸重氮酯衍生物(**2**)均参照文献方法制备^[14-15]。

3.2 2-苯甲酰基-4-氧代-2,4-二苯基丁酸甲酯衍生物的合成

以 **3a** 为例, 向 10 mL 螺口样品瓶中加入 1,3-二苯基丙烷-1,3-二酮(**1a**) (22.6 mg, 0.1 mmol, 1 equiv.)、苯基-2-重氮乙酸甲酯(**2a**) (35.3 mg, 0.2 mmol, 2 equiv.)、LiBr (24.5 mg, 3 equiv.) 和 DCM (1 mL)。在 40 W, 波长为 475 nm 的蓝光灯箱中, 室温下反应 12 h。反应结束后, 向反应物加入 DCM 进行稀释, 然后倒入到 25 mL 的梨形分液漏斗, 再加入冰的饱和氯化铵溶液洗涤三次, 有机相用

无水 MgSO_4 进行干燥。然后减压蒸馏出去 DCM, 粗产物通过硅胶柱色谱法纯化(用乙酸乙酯/石油, $V:V=1:20$ 洗脱), 得到 2-苯甲酰基-4-氧代-2,4-二苯基丁酸甲酯(**3a**)。部分固体产品可加入甲醇进行重结晶纯化处理。

2-苯甲酰基-4-氧代-2,4-二苯基丁酸甲酯(**3a**): 无色油状液体, 产率 83%。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.97 (dt, $J=7.1, 1.4$ Hz, 2H), 7.71~7.63 (m, 2H), 7.60~7.54 (m, 1H), 7.51~7.44 (m, 4H), 7.43~7.39 (m, 1H), 7.38~7.33 (m, 2H), 7.33~7.23 (m, 3H), 4.24 (d, $J=17.5$ Hz, 1H), 3.88 (d, $J=17.5$ Hz, 1H), 3.76 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 196.8, 195.4, 170.8, 138.3, 136.6, 136.0, 133.2, 132.2, 130.4, 128.9, 128.5, 128.1, 127.7, 127.7, 127.6, 65.1, 52.6, 49.1; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{NaO}_4$ ($M+\text{Na}$)⁺ 395.1254, found 395.1261。

2-苯甲酰基-2-(4-(叔丁基)苯基)-4-氧代-4-苯基丁酸甲酯(**3b**): 浅黄色油状液体, 产率 81%。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.93 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), 7.64 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.55~7.50 (m, 1H), 7.42 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.38~7.31 (m, 5H), 7.26~7.21 (m, 2H), 4.19 (d, $J=17.5$ Hz, 1H), 3.85 (d, $J=17.5$ Hz, 1H), 3.71 (s, 3H), 1.27 (s, 9H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 197.0(s), 195.7, 171.0, 150.7, 136.7, 136.4, 135.0, 133.1, 132.1, 130.3, 128.5, 128.1, 127.7, 127.2, 125.9, 64.8, 52.5, 49.1, 34.5, 31.2; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{NaO}_4$ ($M+\text{Na}$)⁺ 451.1880, found 451.1875。

2-([1,1'-联苯]-4-基)-2-苯甲酰基-4-氧代-4-苯基丁酸甲酯(**3c**): 黄色油状液体, 产率 70%。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.97~7.93 (m, 2H), 7.71 (dd, $J=8.4, 1.3$ Hz, 2H), 7.58~7.52 (m, 7H), 7.43 (dt, $J=9.9, 8.0$ Hz, 5H), 7.33 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.27 (d, $J=1.5$ Hz, 2H), 4.26 (d, $J=17.5$ Hz, 1H), 3.91 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 3.74 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 196.8, 195.4, 170.9, 140.4, 140.1, 137.2, 136.7, 136.0, 133.2, 132.3, 130.4, 128.8, 128.5, 128.2, 128.2, 127.8, 127.5, 127.5, 127.0, 64.9, 52.7, 49.1; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{NaO}_4$ ($M+\text{Na}$)⁺ 471.1567, found 471.1565。

2-苯甲酰基-2-(4-甲氧基苯基)-4-氧代-4-苯基丁酸甲酯(**3d**): 淡黄色固体, 产率 92%。m.p. 90~92 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.94 (dd, $J=8.4, 1.3$ Hz, 2H), 7.66 (dd, $J=8.5, 1.3$ Hz, 2H), 7.54 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.44 (dd, $J=8.4, 7.2$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 7.25 (d, $J=1.0$ Hz, 3H), 6.85 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 4.18 (d, $J=17.5$ Hz, 1H), 3.85 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.71 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 197.3, 194.7, 170.8, 155.8, 137.1, 132.9, 131.9, 129.6, 129.4, 129.0,

128.4, 128.1, 127.3, 121.1, 111.4, 63.3, 54.7, 52.7, 45.2; HRMS (EI) calcd for $C_{25}H_{22}NaO_4$ ($M+Na$)⁺ 425.1359, found 425.1360.

2-苯甲酰基-2-(4-氯苯基)-4-氧代-4-苯基丁酸甲酯 (**3e**): 浅黄色油状液体, 产率 87%. ¹H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.98~7.92 (m, 2H), 7.73~7.69 (m, 2H), 7.61~7.56 (m, 1H), 7.50~7.42 (m, 5H), 7.34~7.28 (m, 4H), 4.26 (d, $J=17.7$ Hz, 1H), 3.87 (d, $J=17.8$ Hz, 1H), 3.73 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ : 196.6, 194.8, 170.6, 136.9, 136.5, 133.8, 133.4, 132.7, 130.4, 129.4, 129.2, 129.0, 128.6, 128.1, 128.0, 64.3, 52.8, 49.1; HRMS (EI) calcd for $C_{24}H_{19}ClNaO_4$ ($M+Na$)⁺ 429.0864, found 429.0862.

2-苯甲酰基-2-(3-氯苯基)-4-氧代-4-苯基丁酸甲酯 (**3f**): 浅黄色油状液体, 产率 63%. ¹H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.20 (dd, $J=8.1, 1.6$ Hz, 1H), 8.03~7.95 (m, 2H), 7.88~7.80 (m, 2H), 7.55 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.46 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.43~7.36 (m, 2H), 7.25~7.18 (m, 3H), 7.17 (d, $J=1.5$ Hz, 1H), 4.86 (d, $J=18.1$ Hz, 1H), 3.88 (d, $J=18.0$ Hz, 1H), 3.80 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ : 196.6, 193.7, 170.1, 136.8, 136.8, 135.5, 133.1, 132.8, 132.4, 131.5, 131.1, 130.2, 129.1, 128.5, 128.0, 127.6, 127.1, 65.8, 53.0, 44.7; HRMS (EI) calcd for $C_{24}H_{19}ClNaO_4$ ($M+Na$)⁺ 429.0864, found 429.0860.

2-苯甲酰基-2-(2-甲氧基苯基)-4-氧代-4-苯基丁酸甲酯 (**3g**): 淡黄色固体, 产率 59%. m.p. 116~117 °C; ¹H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.97 (dd, $J=8.4, 1.2$ Hz, 3H), 7.78 (dd, $J=8.5, 1.3$ Hz, 2H), 7.52 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.43 (dd, $J=8.4, 7.1$ Hz, 2H), 7.32 (s, 1H), 7.24~7.15 (m, 3H), 7.05 (td, $J=7.7, 1.2$ Hz, 1H), 6.61 (dd, $J=8.2, 1.2$ Hz, 1H), 4.65 (d, $J=17.9$ Hz, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.65 (d, $J=17.9$ Hz, 1H), 3.31 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ : 197.3, 194.7, 170.8, 155.8, 137.1, 135.5, 132.8, 131.9, 129.6, 129.4, 129.0, 128.4, 128.4, 128.1, 127.3, 121.2, 111.4, 63.3, 54.7, 52.7, 45.2; HRMS (EI) calcd for $C_{25}H_{22}NaO_4$ ($M+Na$)⁺ 425.1359, found 425.1359.

2-苯甲酰基-2-(2-氯苯基)-4-氧代-4-苯基丁酸甲酯 (**3h**): 浅黄色油状液体, 产率 39%; ¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.10 (dd, $J=8.2, 1.6$ Hz, 1H), 7.93~7.86 (m, 2H), 7.78~7.70 (m, 2H), 7.50~7.43 (m, 1H), 7.41~7.25 (m, 4H), 7.16~7.05 (m, 4H), 4.77 (d, $J=18.0$ Hz, 1H), 3.79 (d, $J=18.1$ Hz, 1H), 3.71 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 196.7, 193.7, 170.1, 136.8, 136.7, 135.4, 133.1, 132.8, 132.5, 131.5, 131.1, 130.2, 129.1, 128.5, 128.0, 127.6, 127.1, 65.7, 53.1, 44.7; HRMS (EI) calcd for

$C_{24}H_{19}ClNaO_4$ ($M+Na$)⁺ 429.0835, found 429.0835.

2-乙酰基-4-氧代-4-苯基-2-(邻甲苯基)丁酸乙酯 (**3i**): 无色油状液体, 产率 68%. ¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ : 8.01~7.95 (m, 2H), 7.58 (s, 1H), 7.51~7.44 (m, 2H), 7.31 (s, 1H), 7.28 (s, 1H), 7.27 (d, $J=1.1$ Hz, 1H), 7.23~7.20 (m, 1H), 4.38 (q, $J=7.1$ Hz, 2H), 4.23 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 3.65 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 2.30 (s, 3H), 2.27 (s, 3H), 1.30 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ : 204.1, 196.5, 171.1, 136.8, 136.1, 135.9, 133.0, 133.0, 128.8, 128.5, 128.0, 128.0, 126.8, 67.6, 61.8, 43.1, 28.8, 20.9, 13.9; HRMS (EI) calcd for $C_{21}H_{22}ClNaO_4$ ($M+Na$)⁺ 361.1410, found 361.1410.

2-乙酰基-2-(2-氯苯基)-4-氧代-4-苯基丁酸甲酯 (**3j**): 无色油状液体, 产率 61%. ¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.98~7.91 (m, 2H), 7.62 (dd, $J=7.9, 1.7$ Hz, 1H), 7.53 (s, 1H), 7.43 (dd, $J=8.2, 6.9$ Hz, 2H), 7.39~7.30 (m, 2H), 7.28 (dd, $J=7.6, 1.8$ Hz, 1H), 4.49 (d, $J=18.0$ Hz, 1H), 3.84 (s, 3H), 3.78 (d, $J=18.0$ Hz, 1H), 2.29 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 201.9, 196.3, 170.2, 136.5, 135.6, 133.0, 132.9, 131.4, 131.1, 129.3, 128.4, 127.9, 127.2, 67.3, 52.9, 42.4, 27.8; HRMS (EI) calcd for $C_{19}H_{17}ClNaO_4$ ($M+Na$)⁺ 367.0708, found 367.0708.

2-苯甲酰基-4-氧代-2,4-二苯基丁酸异丙酯 (**3k**): 浅黄色油状液体, 产率 84%; ¹H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.85~7.83 (m, 2H), 7.57~7.52 (m, 2H), 7.46~7.41 (m, 3H), 7.33 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.29 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.24 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.20~7.16 (m, 1H), 7.15~7.10 (m, 2H), 5.03 (p, $J=6.3$ Hz, 1H), 4.09 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 3.78 (d, $J=17.5$ Hz, 1H), 1.08 (d, $J=6.3$ Hz, 3H), 0.88 (d, $J=6.3$ Hz, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ : 196.6, 195.8, 169.4, 138.3, 136.7, 136.5, 133.0, 132.0, 130.2, 128.9, 128.4, 128.0, 127.6, 127.5, 69.3, 65.1, 49.1, 21.3, 21.1; HRMS (EI) calcd for $C_{26}H_{24}NaO_4$ ($M+Na$)⁺ 423.1567, found 423.1571.

苯基-2-苯甲酰基-4-氧代-2,4-二苯基丁酸酯 (**3l**): 黄色固体, 产率 82%. m.p. 101~103 °C; ¹H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.95~7.86 (m, 2H), 7.63~7.58 (m, 2H), 7.52 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.50~7.46 (m, 2H), 7.41 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.37~7.28 (m, 3H), 7.27~7.23 (m, 1H), 7.22~7.13 (m, 5H), 7.08~7.00 (m, 2H), 5.25 (d, $J=12.4$ Hz, 1H), 5.12 (d, $J=12.4$ Hz, 1H), 4.22 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 3.88 (d, $J=17.5$ Hz, 1H); ¹³C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ : 196.8, 195.4, 170.1, 138.2, 136.6, 136.2, 135.1, 133.1, 132.2, 130.3, 129.0, 128.5, 128.3, 128.1, 128.1, 127.9, 127.7, 127.7, 127.7, 67.5, 65.1, 49.1; HRMS (EI)

calcd for $C_{30}H_{24}NaO_4$ ($M + Na$)⁺ 471.1567, found 471.1563.

烯丙氧基-1,2,4-三苯基丁烷-1,4-二酮(**3m**): 淡黄色固体, 产率 79%. m.p. 119~120 °C; ¹H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.95~7.92 (m, 2H), 7.66~7.62 (m, 2H), 7.53 (s, 1H), 7.50~7.48 (m, 2H), 7.42 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.39~7.34 (m, 1H), 7.32 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.28 (d, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.22 (dd, $J=8.4, 7.3$ Hz, 2H), 5.71 (ddt, $J=17.3, 10.4, 5.8$ Hz, 1H), 5.11~5.04 (m, 2H), 4.65 (ddt, $J=16.1, 5.8, 1.5$ Hz, 2H), 4.22 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 3.88 (d, $J=17.6$ Hz, 1H); ¹³C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ : 196.7, 195.4, 170.0, 138.2, 136.7, 136.2, 133.1, 132.2, 131.4, 130.4, 130.3, 128.9, 128.5, 128.1, 127.7, 119.5, 118.4, 66.3, 65.2, 49.1; HRMS (EI) calcd for $C_{26}H_{22}NaO_4$ ($M + Na$)⁺ 421.1410, found 421.1415.

(Z)-2-(己-3-烯-1-酰氧基)-1,2,4-三苯基丁烷-1,4-二酮(**3n**): 无色油状液体, 产率 81%; ¹H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.94 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), 7.64 (d, $J=7.1$ Hz, 2H), 7.54 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.50~7.47 (m, 2H), 7.43 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.38 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.33 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.28 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.23 (dd, $J=8.4, 7.4$ Hz, 2H), 5.30 (dt, $J=10.6, 7.3, 1.6$ Hz, 1H), 5.06 (dt, $J=10.6, 7.2, 1.7$ Hz, 1H), 4.20 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 4.14 (td, $J=7.0, 4.3$ Hz, 2H), 3.85 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 2.19 (q, $J=7.1$ Hz, 2H), 1.95~1.87 (m, 2H), 0.87 (t, $J=7.6$ Hz, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ : 196.7, 195.6, 170.2, 138.3, 136.7, 136.3, 134.3, 133.1, 132.1, 130.4, 128.9, 128.5, 128.1, 127.7, 127.7, 127.7, 123.5, 65.3, 65.2, 49.2, 26.2, 20.5, 14.1; HRMS (EI) calcd for $C_{29}H_{28}NaO_4$ ($M + Na$)⁺ 463.1880, found 463.1882.

丙-2-炔-1-基-2-苯甲酰-4-氧代-2,4-二苯基丁酸丙酯(**3o**): 无色油状液体, 产率 61%. ¹H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.94 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), 7.64 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), 7.57~7.52 (m, 1H), 7.52~7.47 (m, 2H), 7.43 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.33 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.29 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.23 (dd, $J=8.3, 7.4$ Hz, 2H), 4.30~4.19 (m, 3H), 3.86 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 2.41~2.29 (m, 2H), 1.76 (t, $J=2.7$ Hz, 1H); ¹³C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ : 196.7, 195.3, 169.9, 138.0, 136.5, 136.1, 133.1, 132.2, 130.4, 128.9, 128.5, 128.1, 127.8, 127.7, 127.6, 79.8, 69.8, 65.0, 63.1, 49.2, 18.4; HRMS (EI) calcd for $C_{27}H_{22}NaO_4$ ($M + Na$)⁺ 433.1410, found 433.1407.

2-(4-(叔丁基)苯甲酰基)-4-(4-(叔丁基)苯基)-4-氧代-2-苯基丁酸甲酯(**4a**): 淡黄色固体, 产率 75%. m.p. 135 °C; ¹H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.88 (d, $J=8.5$

Hz, 2H), 7.62 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.51~7.47 (m, 2H), 7.44 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.31 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.24 (d, $J=8.7$ Hz, 3H), 4.23 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 3.85 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 3.72 (s, 3H), 1.31 (s, 9H), 1.24 (s, 9H); ¹³C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ : 196.4, 194.8, 170.9, 156.8, 155.9, 138.6, 134.0, 133.0, 130.4, 128.8, 128.0, 127.8, 127.5, 125.4, 124.7, 64.9, 52.6, 49.0, 35.0, 34.9, 31.0, 30.9; HRMS (EI) calcd for $C_{32}H_{36}NaO_4$ ($M + Na$)⁺ 507.2506, found 507.2509.

2-(3-溴苯甲酰基)-4-(3-溴苯基)-4-氧代-2-苯基丁酸甲酯(**4b**): 淡黄色针状固体, 产率 54%. m.p. 111~112 °C; ¹H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.07 (s, 1H), 7.87 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 7.83 (s, 1H), 7.68 (dd, $J=7.9, 1.0$ Hz, 1H), 7.52~7.49 (m, 1H), 7.42~7.30 (m, 8H), 7.06 (t, $J=7.9$ Hz, 1H), 4.12 (d, $J=17.5$ Hz, 1H), 3.77 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ : 195.4, 194.2, 170.4, 138.1, 138.0, 137.5, 136.1, 135.0, 133.1, 131.2, 130.2, 129.3, 129.1, 129.0, 128.2, 127.3, 126.6, 122.9, 122.0, 65.4, 52.8, 49.1; HRMS (EI) calcd for $C_{24}H_{18}Br_2NaO_4$ ($M + Na$)⁺ 550.9464, found 550.9462.

2-乙酰基-4-氧代-2,4-二苯基丁酸甲酯(**4c**): 无色透明晶体, 产率 81%. m.p. 95~96 °C; ¹H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.97 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), 7.57 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.46 (dd, $J=8.4, 7.2$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.33 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.25 (d, $J=7.1$ Hz, 2H), 4.15 (d, $J=17.5$ Hz, 1H), 3.84 (s, 3H), 3.73 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 2.32 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ : 203.3, 197.0, 171.3, 137.2, 136.4, 133.2, 129.2, 128.5, 128.1, 128.1, 126.9, 66.4, 52.5, 46.3, 28.6; HRMS (EI) calcd for $C_{19}H_{18}NaO_4$ ($M + Na$)⁺ 333.1097, found: 333.1095.

2-乙酰基-4-氧代-2-苯基-4-(对甲苯基)丁酸甲酯(**4d**): 无色油状液体, 产率 85%. ¹H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.87 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.38 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.33 (d, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.25 (dd, $J=8.3, 1.3$ Hz, 4H), 4.13 (d, $J=17.5$ Hz, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.71 (d, $J=17.5$ Hz, 1H), 2.40 (s, 3H), 2.32 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ : 203.3, 196.6, 171.3, 144.0, 137.2, 133.9, 129.2, 129.1, 128.8, 128.2, 126.9, 66.3, 52.4, 46.2, 28.6, 21.6; HRMS (EI) calcd for $C_{20}H_{20}NaO_4$ ($M + Na$)⁺ 347.1254, found 347.1249.

2-乙酰基-4-(4-甲氧基苯基)-4-氧代-2-苯基丁酸甲酯(**4e**): 白色固体, 产率 62%. m.p. 103~105 °C; ¹H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.95 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 7.38 (s, 2H), 7.32 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.24 (d, $J=1.0$ Hz, 2H), 6.92 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 4.11 (d, $J=17.4$ Hz, 1H), 3.86 (s,

3H), 3.83 (s, 3H), 3.70 (d, $J=17.4$ Hz, 1H), 2.33 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 203.5, 195.5, 171.4, 163.6, 137.2, 130.4, 129.3, 129.1, 128.0, 126.9, 113.7, 66.3, 55.5, 52.5, 46.1, 28.6; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NaO}_5$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$ 363.1203, found 363.1199.

2-乙酰基-4-氧代-4-(4-苯氧基苯基)-2-苯基丁酸甲酯(**4f**): 无色油状液体, 产率 58%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.95 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.41~7.37 (m, 4H), 7.33 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.24 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.20 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.07 (dd, $J=8.1, 1.1$ Hz, 2H), 6.99 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 4.11 (d, $J=17.5$ Hz, 1H), 3.84 (s, 3H), 3.69 (d, $J=17.5$ Hz, 1H), 2.32 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 203.4, 195.6, 171.3, 162.1, 155.5, 137.2, 131.0, 130.4, 130.0, 129.2, 128.1, 126.9, 124.6, 120.1, 117.3, 66.4, 52.5, 46.2, 28.6; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{NaO}_5$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$ 425.1359, found 425.1354.

2-乙酰基-4-(4-氟苯基)-4-氧代-2-苯基丁酸甲酯(**4g**): 白色固体, 产率 83%. m.p. 115~116 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.00 (dd, $J=8.9, 5.4$ Hz, 2H), 7.39 (t, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.23 (d, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.12 (t, $J=8.6$ Hz, 2H), 4.10 (d, $J=17.5$ Hz, 1H), 3.85 (s, 3H), 3.68 (d, $J=17.5$ Hz, 1H), 2.32 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 203.3, 195.4, 171.2, 165.8 (d, $J=254.9$ Hz), 137.1, 132.8, 130.7 (d, $J=9.4$ Hz), 129.2, 128.1 (d, $J=3.1$ Hz), 126.9, 115.7 (d, $J=22.0$ Hz), 66.5, 52.5, 46.2, 28.6; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NaFO}_4$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$ 351.1003, found 351.1005.

2-乙酰基-4-(4-氯苯基)-4-氧代-2-苯基丁酸甲酯(**4h**): 淡黄色固体, 产率 78%. m.p. 120~122 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.93 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.41 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.36 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.25 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), 4.11 (d, $J=17.5$ Hz, 1H), 3.87 (s, 3H), 3.68 (d, $J=17.5$ Hz, 1H), 2.33 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 203.2, 195.8, 171.1, 139.7, 137.0, 134.7, 129.5, 129.2, 128.9, 128.1, 126.8, 66.5, 52.5, 52.1, 46.2; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ClNaO}_4$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$ 367.0708, found 367.0704.

2-乙酰基-4-(4-溴苯基)-4-氧代-2-苯基丁酸甲酯(**4i**): 淡黄色固体, 产率 67%. m.p. 131 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.83 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.60 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.39 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.34 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.23 (d, $J=7.3$ Hz, 2H), 4.08 (d, $J=17.5$ Hz, 1H), 3.85 (s, 3H), 3.65 (d, $J=17.5$ Hz, 1H), 2.31 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 203.2, 196.0, 171.1, 137.0, 135.1, 131.9, 129.6, 129.3, 128.1, 128.9, 126.9, 66.5, 52.6, 46.2, 28.5;

HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{BrNaO}_4$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$ 411.0202, found 411.0201.

2-乙酰基-4-(4-碘苯基)-4-氧代-2-苯基丁酸甲酯(**4j**): 淡黄色固体, 产率 50%. m.p. 119~120 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.82 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.67 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.42~7.37 (m, 2H), 7.36~7.31 (m, 1H), 7.25~7.20 (m, 2H), 4.07 (d, $J=17.5$ Hz, 1H), 3.85 (s, 3H), 3.64 (d, $J=17.5$ Hz, 1H), 2.31 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 203.3, 196.4, 171.1, 137.9, 137.0, 135.6, 129.5, 129.3, 128.2, 126.8, 101.2, 66.5, 52.6, 46.1, 28.6; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{INaO}_4$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$ 459.0064, found 459.0061.

2-乙酰基-4-氧代-2-苯基-4-(4-(三氟甲基)苯基)丁酸甲酯(**4k**): 白色固体, 产率 75%. m.p. 121~123 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.07 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.73 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.41~7.37 (m, 2H), 7.37~7.34 (m, 1H), 7.23 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), 4.11 (d, $J=17.5$ Hz, 1H), 3.87 (s, 3H), 3.69 (d, $J=17.5$ Hz, 1H), 2.31 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 203.2, 196.2, 171.1, 139.1, 136.9, 134.5 (q, $J=32.6$ Hz), 129.3, 128.4, 128.2, 126.8, 125.7 (q, $J=3.7$ Hz), 123.6 (d, $J=272.8$ Hz), 66.7, 52.6, 46.4, 28.6; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{NaO}_4$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$ 401.0971, found 401.0972.

2-乙酰基-4-氧代-2-苯基-4-(间甲苯基)丁酸甲酯(**4l**): 无色油状液体, 产率 63%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.77 (qd, $J=5.0, 1.3$ Hz, 2H), 7.44 (dd, $J=8.3, 6.7$ Hz, 3H), 7.41~7.37 (m, 2H), 7.34 (dt, $J=7.2, 3.7$ Hz, 2H), 7.27~7.23 (m, 2H), 4.14 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 3.84 (s, 3H), 3.72 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 2.40 (s, 3H), 2.32 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 203.3, 197.2, 171.3, 138.3, 137.2, 134.0, 129.2, 128.6, 128.4, 128.0, 126.9, 125.3, 66.4, 52.5, 52.2, 46.4, 28.6, 21.3; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NaO}_4$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$ 347.1254, found 347.1249.

2-乙酰基-4-(3-甲氧基苯基)-4-氧代-2-苯基丁酸甲酯(**4m**): 无色油状液体, 产率 85%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.57 (dd, $J=7.5, 0.7$ Hz, 1H), 7.49 (dd, $J=2.7, 1.5$ Hz, 1H), 7.40~7.33 (m, 4H), 7.26~7.23 (m, 2H), 7.12 (ddd, $J=8.3, 2.7, 1.0$ Hz, 1H), 4.13 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 3.85 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 3.72 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 2.32 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 203.3, 196.9, 171.3, 159.8, 137.6, 137.1, 129.5, 129.2, 128.1, 126.9, 120.8, 120.0, 112.1, 66.4, 55.4, 52.5, 46.4, 28.6; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NaO}_5$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$ 363.1203, found: 363.1201.

2-乙酰基-4-(3-氯苯基)-4-氧代-2-苯基丁酸甲酯

(**4n**): 淡黄色固体, 产率 76%. m.p. 107 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.93 (s, 1H), 7.84 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.55~7.53 (m, 1H), 7.42~7.38 (m, 3H), 7.35 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.23 (d, $J=7.3$ Hz, 2H), 4.08 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 3.85 (s, 3H), 3.66 (d, $J=17.6$ Hz, 1H), 2.31 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 203.2, 195.8, 171.1, 137.8, 136.9, 134.9, 133.1, 129.9, 129.3, 128.3, 128.2, 126.8, 126.2, 66.5, 52.6, 46.3, 28.6; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ClNaO}_4$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$ 367.0708, found: 367.0710.

2-乙酰基-4-(萘-2-基)-4-氧代-2-苯基丁酸甲酯(**4o**): 浅黄色油状液体, 产率 82%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.51 (s, 1H), 8.02 (dd, $J=8.6, 1.8$ Hz, 1H), 7.95 (d, $J=8.1$ Hz, 1H), 7.88 (t, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.60 (ddd, $J=8.2, 6.9, 1.3$ Hz, 1H), 7.54 (ddd, $J=8.0, 6.8, 1.3$ Hz, 1H), 7.41 (dd, $J=8.3, 6.6$ Hz, 2H), 7.35 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.30 (d, $J=7.1$ Hz, 2H), 4.29 (d, $J=17.5$ Hz, 1H), 3.89~3.83 (m, 3H), 3.84 (d, $J=10.1$ Hz, 1H), 2.35 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 203.4, 196.9, 171.3, 137.2, 135.7, 133.7, 132.5, 129.8, 129.5, 129.2, 128.5, 128.4, 128.0, 127.8, 127.0, 126.8, 123.8, 66.5, 52.5, 46.5, 28.6; HRMS (EI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{NaO}_4$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$ 383.1254, found 383.1252.

4-氧代-2,4-二苯基丁酸(**5**): 无色油状液体, 产率 86%. ^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ : 8.01~7.92 (m, 2H), 7.60~7.53 (m, 1H), 7.45 (dd, $J=8.4, 7.1$ Hz, 2H), 7.40~7.28 (m, 5H), 4.31 (dd, $J=10.1, 4.2$ Hz, 1H), 3.91 (dd, $J=18.1, 10.1$ Hz, 1H), 3.29 (dd, $J=18.1, 4.2$ Hz, 1H).

3.3 克级反应和衍生化反应

在干燥的 100 mL 圆底烧瓶中装入 1-苯基丁烷-1,3-二酮(0.81 g, 5 mmol, 1 equiv.), **2a** (1.28 g, 7.5 mmol, 1.5 equiv.), LiBr (1.32 g, 15 mmol, 3 equiv.)和 DCM (50 mL), 置于蓝光反应器中(40 W, 470 nm), 通过锡箔纸进行遮光处理, 室温下剧烈搅拌 12 h. 反应结束后, TLC 监测反应, 直到 **2a** 消耗完全. 将反应后的反应液倒入分液漏斗, 用饱和氯化铵溶液的洗涤(100 mL $\times$ 3). 合并有机相, 减压蒸馏. 粗产物通过硅胶柱色谱法纯化(乙酸乙酯/石油, $V:V=1:15$)得到 **4c** (1.23 g, 79%).

将 **4c** 加入到 2 mol/L 的氢氧化钠溶液中, 在 110 °C 下回流 12 h, 获得衍生化产物 **5**, 产率为 89%.

辅助材料(Supporting Information) 所合成目标化合物的 ^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) Ertl, P.; Schuhmann, T. *J. Nat. Prod.* **2019**, *82*, 1258.
(b) Walter, M. W. *Nat. Prod. Rep.* **2002**, *19*, 278.
- [2] (a) Navale, B. S.; Laha, D.; Bhat, R. G. *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 1899.
(b) Ren, Y.-Y.; Mao, H.-X.; Hu, M.-Y.; Zhu, S.-F.; Zhou, Q.-L. *ChemCatChem* **2020**, *12*, 4267.
(c) Wu, Y.; He, X.; Xie, M.; Li, R.; Ning, Y.; Duan, J.; Zhang, E.; Shang, Y. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 7370.
(d) Xi, Y.; Su, Y.; Yu, Z.; Dong, B.; McClain, E. J.; Lan, Y.; Shi, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 9817.
- [3] (a) Liu, Z.; Sivaguru, P.; Zanoni, G.; Anderson, E. A.; Bi, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 8927.
(b) Liu, Z.; Zhang, X.; Virelli, M.; Zanoni, G.; Anderson, E. A.; Bi, X. *iScience* **2018**, *8*, 54.
(c) Cao, S.; Liu, Z.; Yuan, H.; Yang, L.; Zhang, J.; Bi, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 2468 (in Chinese).
(曹姗姗, 刘兆洪, 袁海艳, 杨柳, 张景萍, 毕锡和, 有机化学, **2020**, *40*, 2468.)
(d) Ning, Y.; Song, Q.; Sivaguru, P.; Wu, L.; Anderson, E. A.; Bi, X. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 631.
- [4] Luo, K.; Mao, S.; He, K.; Yu, X.; Pan, J.; Lin, J.; Shao, Z.; Jin, Y. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 3733.
- [5] Ba, D.; Wen, S.; Tian, Q.; Chen, Y.; Lv, W.; Cheng, G. *Nat. Commun.* **2019**, *11*, 4219.
- [6] Wen, S.; Lv, W.; Ba, D.; Liu, J.; Cheng, G. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 9104.
- [7] (a) Yang, Z.; Stivanin, M. L.; Jurberg, I. D.; Koenigs, R. M. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 6833.
(b) Ciszewski, Ł. W.; Rybicka-Jasińska, K.; Gryko, D. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 432.
- [8] (a) Empel, C.; Patureau, F. W.; Koenigs, R. M. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 11316.
(b) Okada, C. Y.; dos Santos, C. Y.; Jurberg, I. D. *Tetrahedron* **2020**, *76*, 131316.
(c) Empel, C.; Jana, S.; Pei, C.; Nguyen, T. V.; Koenigs, R. M. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 7225.
(d) Qi, Z.; Wang, S. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 8549.
(e) Qin, L.-Z.; Yuan, X.; Cui, Y.-S.; Sun, Q.; Duan, X.; Zhuang, K.-Q.; Chen, L.; Qiu, J.-K.; Guo, K. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 5093.
(f) Yang, J.; Wang, G.; Chen, S.; Ma, B.; Zhou, H.; Song, M.; Liu, C.; Huo, C. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 9494.
(g) He, F.; Li, F.; Koenigs, R. M. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 1240.
- [9] (a) Orłowska, K.; Rybicka-Jasińska, K.; Krajewski, P.; Gryko, D. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1018.
(b) Jana, S.; Koenigs, R. M. *Asian J. Org. Chem.* **2019**, *8*, 683.
(c) Yang, J.; Wang, J.; Huang, H.; Qin, G.; Jiang, Y.; Xiao, T. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2654.
(d) Yang, Z.; Guo, Y.; Koenigs, R. M. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 6703.
(e) Jana, S.; Yang, Z.; Pei, C.; Xu, X.; Koenigs, R. M. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 10129.
- [10] (a) He, F.; Koenigs, R. M. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 4881.
(b) Guo, Y.; Nguyen, T. V.; Koenigs, R. M. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 8814.
(c) Jurberg, I. D.; Davies, H. M. L. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5112.
(d) Hommelsheim, R.; Guo, Y.; Yang, Z.; Empel, C.; Koenigs, R. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 1203.
(e) Ye, C.; Cai, B.-G.; Lu, J.; Cheng, X.; Li, L.; Pan, Z.-W.; Xuan, J. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 1012.
(f) Xiao, T.; Mei, M.; He, Y.; Zhou, L. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8865.
- [11] (a) Ye, C.; Cai, B.-G.; Lu, J.; Cheng, X.; Li, L.; Pan, Z.-W.; Xuan, J. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 1012.
(b) Xiao, T.; Mei, M.; He, Y.; Zhou, L. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8865.

- [12] Wen, S.; Tian, Q.; Chen, Y.; Zhang, Y.; Cheng, G. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 7407.
- [13] Gallo, R. D. C.; Duarte, M.; da Silva, A. F.; Okada, C. Y.; Deflon, V. M.; Jurberg, I. D. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 8916.
- [14] Keipour, H.; Ollevier, T. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5736.
- [15] Howard, J.-L.; Sagatov, Y.; Repusseau, L.; Schotten, C.; Browne, D.-L. *Green Chem.* **2017**, *19*, 2798.
- [16] (a) Peng, S.; Lin, Y.-W.; He, W.-M. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 541 (in Chinese).
(彭莎, 林英武, 何卫民, *有机化学*, **2020**, *40*, 541.)
(b) Wang, Z.; Liu, Q.; Ji, X.; Deng, G.-J.; Huang, H. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 154.
(c) Ji, X.; Liu, Q.; Wang, Z.; Wang, P.; Deng, G.-J.; Huang, H. *Green Chem.* **2020**, *22*, 8233.

(Zhao, C.)