

钴催化的烯炔和炔炔的电化学还原偶联反应

高师泉^a 刘闯军^b 杨俊锋^{*,a} 张俊良^{*,a}^(^a 复旦大学化学系 上海 200438)^(^b 黄淮学院化学与制药工程学院 河南驻马店 463000)

摘要 过渡金属催化氧化和还原偶联反应已经得到了广泛的研究,但是传统的催化反应通常需要加入当量的氧化剂或者还原剂,而有机电合成这个新的反应模式,用电极反应代替了氧化剂或者还原剂的使用,更加符合绿色化学原子经济性的理念.近期钴催化剂因为其廉价、易得、低毒的特性,已经被广泛应用到催化反应当中.本文利用电化学技术,以钴为催化剂,实现了烯炔和炔炔的还原偶联反应,反应产率高达 90%,且表现出优秀的区域选择性.

关键词 有机电合成; 钴催化; 还原偶联; 烯炔; 炔炔

Cobalt-Catalyzed Electrochemical Reductive Coupling of Alkynes and Alkenes

Gao, Shiquan^a Liu, Chuangjun^b Yang, Junfeng^{*,a} Zhang, Junliang^{*,a}^(^a Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200438)^(^b College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Huanghuai University, Zhumadian, Henan 463000)

Abstract Transition-metal-catalyzed coupling reactions have now been extensively studied. However, the traditional reaction generally requires the addition of excessive amount of oxidant or reductive reagent. The new reaction mode of electro-organic synthesis avoids the usage of stoichiometric amount of redox reagent, which is more in line with the concept of green chemistry and atom economy. Recently cobalt catalysis has been discovered to be a cheap and low toxic alternative to noble transition-metal catalysts. In this paper, the reductive coupling reaction between alkynes and alkenes has been developed via electrochemistry by cobalt catalysis. The product could be delivered up to 90% yield with excellent regioselectivity.

Keywords electro-organic synthesis; cobalt catalysis; reductive coupling; alkyne; alkene

近年来,随着“绿色合成”的概念逐渐被越来越多的人所重视,有机电合成作为一种新型而有效的化学合成方法,受到了广泛关注^[1].与传统的有机合成法相比,有机电合成利用电极反应代替过量的氧化剂和还原剂的使用,更加环保,同时,通过控制调节电压和电流(密度),使反应更加温和、高效、可控,并且容易放大.正是这些优点^[2],有机电合成成为有机合成发展的热门领域之一.

有机电合成方法根据其电解方式,分为直接电解和间接电解^[3].两者的区别在于反应中是否有电介质催化剂的参与.直接电解即反应底物在电极上直接发生氧化或

者还原反应^[4],间接电解是通过电介质催化剂与电极进行电子转移,避免了直接电子转移可能发生的过电位,使反应更加温和,从而提高了官能团的耐受性和底物范围.常见的电介质催化剂包括氮氧自由基、胺、苯醌和过渡金属络合物.其中过渡金属作为电介质催化剂,最近在芳基的碳氢官能团化反应领域得到了广泛的发展^[5].

金属钴作为一种廉价易得的金属催化剂,在近些年的研究中,表现出了与贵金属相似甚至独特的活性,因此得到很大的关注^[6].同时钴作为一种潜在的电介质催化剂,自 2000 年以来,已经出现了多例的报道,主要应

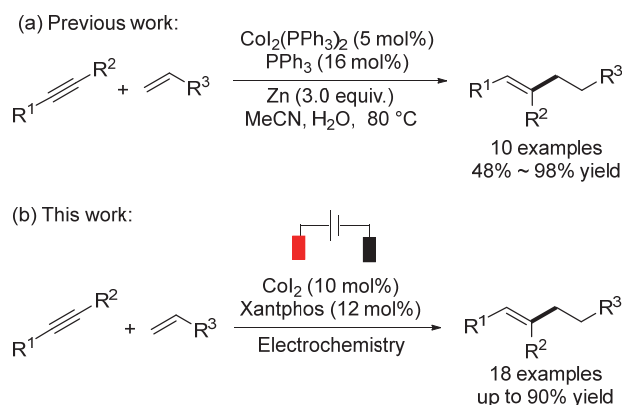
* Corresponding authors. E-mail: yangjf@fudan.edu.cn; junzhangzhang@fudan.edu.cn

Received September 29, 2022; revised October 31, 2022; published online November 15, 2022.

Project supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2021YFF0701600), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22031004, 21921003, 21901043, 22271053), the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (No. 21ZR1445900) and the Shanghai Municipal Education Commission (No. 20212308), and the Henan Provincial Science and Technology Research and Development Project (No. 192102210025).

国家重点研发计划(No. 2021YFF0701600)、国家自然科学基金(Nos. 22031004, 21921003, 21901043, 22271053)、上海市科学技术委员会(No. 21ZR1445900)、上海市教育委员会项目(No. 20212308)和河南省科技研发计划(No. 192102210025)资助项目.

用在碳氢官能团化反应中,以及芳基卤代物和烯丙基亲电试剂的还原偶联反应中^[7].对于含有不饱和键化合物的偶联,比如烯炔和炔炔的还原偶联,传统的金属钴催化反应已经进行了相应的研究(Scheme 1a),但是在该体系中需要加入 3 倍的锌粉作为还原剂^[8],而此类反应的电化学还未见报道.基于此,我们在这里报道第一例钴催化的分子间烯炔的电化学还原偶联反应(Scheme 1b).



图式 1 钴催化的烯炔和炔炔的还原偶联反应

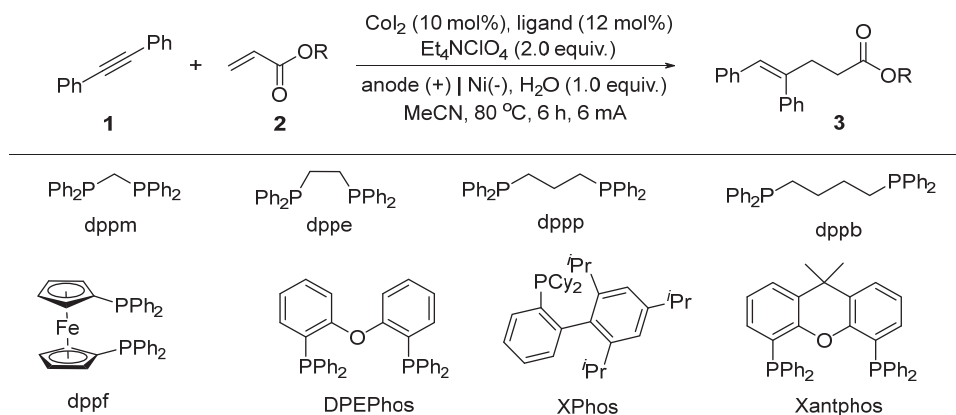
Scheme 1 Cobalt-catalyzed reductive coupling of alkynes and alkenes

1 结果与讨论

首先,以二苯基乙炔和丙烯酸苄酯为原料,利用单室电解池,碘化钴作为金属催化剂,四乙基高氯酸铵作为电解质,金属铁作为牺牲电极(阳极),泡沫镍作为工作阴极(阴极),在乙腈中对一系列常见的膦配体进行筛查(表 1),当三苯基膦为配体时,可以得到 12%的产率,但是其他常见的单膦配体和双膦配体都表现出较低的反应活性.最终发现 Xantphos 作为配体时,可以得到 26%的产率(Entry 11).且在 Xantphos 作为反应配体时,反应的区域选择性和立体选择性优秀,只会得到一种底物.随后,探究了电解质对反应的影响.可以看到,使用不同的电解质,目标产物的收率大为不同,只有用四丁基碘化铵为电解质时,烯炔偶联的产率才有所提升(Entry 16),其他的电解质几乎不能得到目标产物.为进一步提产率,将丙烯酸苄酯换为更稳定的丙烯酸叔丁酯,探索了不同牺牲电极对反应的影响.从结果可以看到,以镁作为电极时产率有所降低(Entry 17),石墨电极则根本无法得到产物,以锌为电极时产率得到明显的提升,达到 87%(气相收率).推测锌作为阳极时,阳极产生的锌阳离子和溶液中的碘负离子结合生成相应的碘

表 1 钴催化炔炔 1 和烯炔 2 电化学还原偶联的条件优化

Table 1 Condition optimization of cobalt-catalyzed electrochemical reductive coupling of alkyne 1 and alkene 2



Entry	R	Ligand	Anode	Electrolyte	Yield ^b /%
1	Bn	P'Bu ₃ •HBF ₄	Fe	Et ₄ NClO ₄	8
2	Bn	PPh ₃	Fe	Et ₄ NClO ₄	12
3	Bn	PCy ₃	Fe	Et ₄ NClO ₄	6
4	Bn	dppm	Fe	Et ₄ NClO ₄	4
5	Bn	dppe	Fe	Et ₄ NClO ₄	6
6	Bn	dppp	Fe	Et ₄ NClO ₄	4
7	Bn	dppb	Fe	Et ₄ NClO ₄	4
8	Bn	dppf	Fe	Et ₄ NClO ₄	4
9	Bn	DPEPhos	Fe	Et ₄ NClO ₄	5
10	Bn	Xphos	Fe	Et ₄ NClO ₄	5
11	Bn	Xantphos	Fe	Et ₄ NClO ₄	26
12	Bn	Xantphos	Fe	Et ₄ NBF ₄	0

续表

Entry	R	Ligand	Anode	Electrolyte	Yield ^b /%
13	Bn	Xantphos	Fe	Et ₄ NPF ₆	0
14	Bn	Xantphos	Fe	Et ₄ NCl	6
15	Bn	Xantphos	Fe	LiBF ₄	3
16	Bn	Xantphos	Fe	ⁿ Bu ₄ NI	27
17 ^c	^t Bu	Xantphos	Mg	ⁿ Bu ₄ NI	18
18 ^c	^t Bu	Xantphos	Graphite	ⁿ Bu ₄ NI	0
19 ^c	^t Bu	Xantphos	Zn	ⁿ Bu ₄ NI	87
20 ^d	^t Bu	Xantphos	Zn	ⁿ Bu ₄ NI	83
21 ^e	^t Bu	Xantphos	Zn	ⁿ Bu ₄ NI	87
22 ^f	^t Bu	Xantphos	Zn	ⁿ Bu ₄ NI	88
23 ^g	^t Bu	Xantphos	Zn	ⁿ Bu ₄ NI	88 (66)
24 ^h	^t Bu	Xantphos	Zn	ⁿ Bu ₄ NI	0

^a Reaction conditions: CoI₂ (10 mol%), ligand (12 mol%), H₂O (1.0 equiv.), **1** (0.2 mmol), **2** (2.0 equiv.), Et₄NClO₄ (2.0 equiv.) and MeCN (4 mL) were added in an undivided cell in the glove box. Iron (0.5 cm×1.5 cm) was used as the anode. Nickel foam (0.5 cm×1.5 cm) was used as the cathode. The reaction mixture was electrolyzed at 80 °C for 6 h at a constant current of 6 mA. ^b The yield was determined by gas chromatography (GC) using *n*-tetradecane as an internal standard. ^c The reaction mixture was electrolyzed at 80 °C for 6 h at a constant voltage of 2.0 V. ^d Same condition as Entry 19 except ⁿBu₄NI (1.5 equiv.) was used as electrolyte. ^e Same condition as Entry 19 except ⁿBu₄NI (0.5 equiv.) was used as electrolyte. ^f The reaction mixture was electrolyzed at 60 °C for 6 h at a constant voltage of 2.0 V in mixture solvent of MeCN (4 mL) and *N,N*-dimethylacetamide (DMA) (2 mL) using **1** (0.3 mmol) and **2** (0.6 mmol). ^g Same condition as Entry 22 except CoI₂ (Xantphos) (10 mol%) was used as catalyst. ^h No electricity.

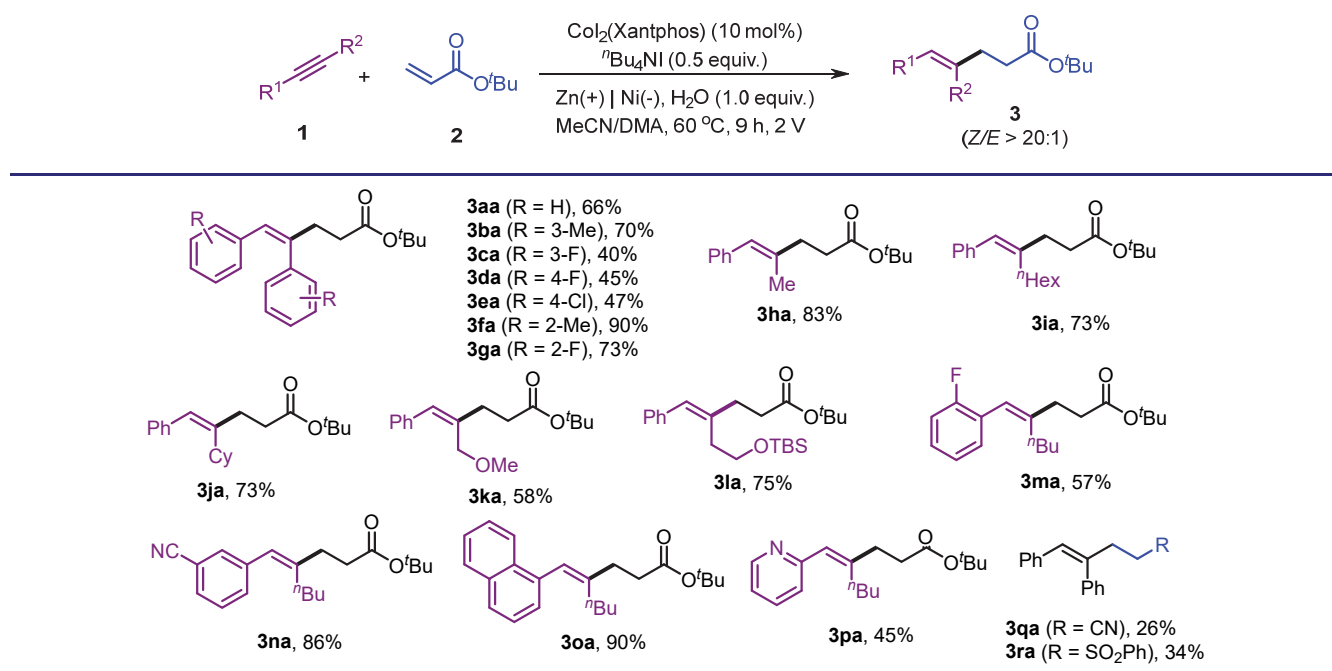
化锌, 其 Lewis 酸性对反应的活性影响很大. 最后, 通过考察电解质用量、温度以及溶剂对该反应的影响, 发现混合溶剂(DMA/MeCN)的使用可以降低电解质的用量, 并且使反应温度降低到 60 °C.

确定了最佳条件后, 对底物范围进行了考察. 实验结果如表 2 所示, 大部分对称的双芳基乙炔底物都可以与丙烯酸叔丁酯顺利进行反应, 以 40%~90%的收率得到了目标产物 **3aa**~**3ga**, 反应具有很高的立体选择性

和区域选择性. 其中, 芳基上的邻位取代基对产率影响不大, 但是对位取代基会使产率有所降低(**3da**), 可能与底物与配体的空间位阻有关系. 值得注意的是, 该体系对氯原子也能兼容, 尽管产率有所降低(**3ea**)^[6c]. 此外, 不对称的二取代炔烃也能以完美的区域选择性进行反应, 产物同样以 *Z* 构型为主(**3ha**~**3pa**), 且只会发生在远芳基位的炔烃位置上进行还原反应. 一些对还原条件比较敏感的官能团也呈现了比较好的兼容性, 比如氰基

表 2 钴催化烯炔电化学还原偶联反应底物扩展

Table 2 Substrate scope of cobalt-catalyzed electrochemical reductive coupling of alkynes and alkenes



^a Reaction conditions: the reaction was performed on a 0.3 mmol scale under the reaction conditions in Table 1, Entry 21.

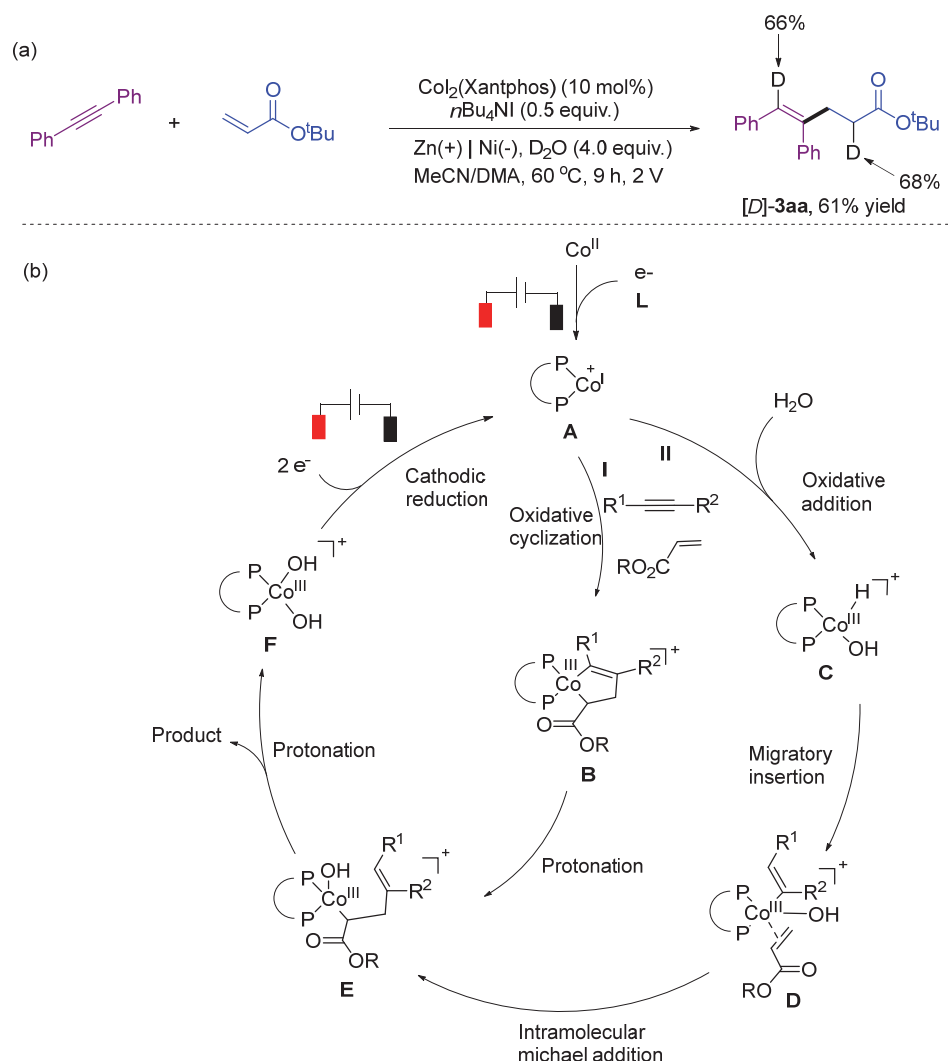
(3na). 稠环类的 1-萘炔同样以优秀的产率生成产物 3oa. 含有杂环的炔烃, 比如吡啶, 也以中等的产率得到产物(3pa). 除了丙烯酸叔丁酯, 也考察了其他的缺电子烯烃, 比如丙烯腈和乙烯基苯基砒, 但是产率都有所降低(3qa, 3ra), 可能与这类底物在电化学下的稳定性有关系.

为了探究实验的机理做了对应的氘代实验(Scheme 2a), 在体系中加入 4 倍的氘水, 得到烯基氘代率 66%和酯基 α 位氘代率 68%的目标产物, 证明产物中的质子来源于反应体系中加入的水. 结合已报道的烯炔偶联的研究^[8], 提出了该反应可能的反应机理(Scheme 2b), 钴催化剂首先在阴极从 LCo^{II} 还原成 LCo^{I} 活性中间体 A. 接下来有两种可能的反应路径: 第一种是 LCo^{I} 与底物发生氧化环化生成钴环戊烯中间体 B, 然后中间体 B 通过两步质子化得到产物和 $\text{LCo}^{\text{III}}(\text{OH})_2$, $\text{LCo}^{\text{III}}(\text{OH})_2$ 在阴极还原再生成催化剂 LCo^{I} . 第二种是 LCo^{I} 首先与水通过

氧化加成得到 $\text{LCo}^{\text{III}}\text{H}(\text{OH})$ 中间体 C, 中间体 C 经过炔烃的迁移插入得到中间体 D, 中间体 D 再经过分子内 Michael 加成反应形成五元环中间体 E. 最后中间体 E 通过质子化反应得到最终产物和 $\text{LCo}^{\text{III}}(\text{OH})_2$, $\text{LCo}^{\text{III}}(\text{OH})_2$ 在阴极还原成 LCo^{I} , 完成催化循环. 根据该反应的氘代实验结果以及其高立体选择性和区域选择性等特点, 我们认为第一种机理经过钴环戊烯中间体更为可能, 但是也无法完全排除第二种机理的可能性.

2 结论

综上所述, 本研究成功利用电化学反应条件, 锌作为阳极, 泡沫镍作为阴极, 钴作为催化剂, 在恒定电压的条件下实现了炔烃和烯烃的电化学还原偶联反应. 相对于传统的催化还原反应而言, 该反应体系具有以下优势: (1) 体系中不需要加入过量还原剂, 反应更加绿色; (2) 反应条件温和, 且对官能团耐受性良好; (3) 反应的区



图式 2 氘代标记实验和提出的反应催化循环

Scheme 2 Deuterium labeling experiment and proposed catalytic cycle

域选择性和立体选择性良好. 在后续的研究中, 我们将努力突破该反应底物类型的限制, 比如二取代烯烃和单取代炔烃类底物, 并进一步探究是否能够引入手性配体实现烯炔的不对称电化学还原偶联反应.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

所有对于空气或水敏感的化合物的反应都是利用 Schlenk 技术在氮气氛围下或者充满氮气的手套箱中操作. 柱层析使用的 300~400 目硅胶购自烟台江友硅胶开发有限公司. ^1H NMR 谱, ^{13}C NMR 谱和 ^{19}F NMR 谱使用 Bruker 400 MHz 核磁共振仪测定. ^1H NMR 的内标为 TMS (δ : 0.00)或 CDCl_3 (δ : 7.26), ^{13}C NMR 的内标为 CDCl_3 (δ : 77.00). HRMS 谱使用 GCQTOF 7200 型和 Bruker McriOTOF11 型仪器测定. 如无特殊说明, 所用试剂均购自毕得、乐研等商业供应商, 使用前均未处理.

3.2 实验方法

3.2.1 钴催化烯烃和炔烃的电化学还原偶联

氮气条件下, 将搅拌子, $^t\text{Bu}_4\text{NI}$ (0.5 equiv.), CoI_2 - (Xantphos) (10 mol%), **1** (0.3 mmol), **2** (2.0 equiv.)和 H_2O (1.0 equiv.)加入到电化学反应管中, 然后加入 MeCN (4 mL)和 N,N -二甲基乙酰胺(DMA) (2 mL). 以锌片为阳极, 泡沫镍为阴极, 在室温预搅拌 10~15 min, 随后转移到 60 $^\circ\text{C}$ 油浴中, 在恒压 2 V 下反应 9 h. 反应完成后, 在体系中加入适量饱和氯化铵溶液(5 mL), 再用乙酸乙酯(20 mL)萃取三次, 合并有机相, 有机相用无水硫酸钠干燥过滤, 旋蒸去除溶剂, 最后经过柱层析分离提纯得到产物.

3.2.2 目标化合物的表征

(*Z*)-4,5-二苯基-4-戊烯酸叔丁酯(**3aa**): 60.9 mg 无色油状物, 产率 66%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.46~7.38 (m, 2H), 7.32 (dd, $J=11.6, 7.0$ Hz, 3H), 7.19 (s, 1H), 7.10 (s, 2H), 6.94 (dd, $J=7.4, 2.1$ Hz, 2H), 6.52 (s, 1H), 2.83 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 2.37 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 1.48 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 172.4, 141.5, 140.5, 137.1, 129.0, 128.7, 128.7, 127.9, 127.1, 127.1, 126.3, 80.3, 36.1, 34.2, 28.2. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 331.1674, found 331.1669.

(*Z*)-4,5-二苯基-4-戊烯酸叔丁酯(*[D]*-**3aa**): 56.3 mg 无色油状物, 产率 61%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.37~7.26 (m, 3H), 7.23~7.17 (m, 2H), 7.14~7.05 (m, 3H), 6.97~6.90 (m, 2H), 6.51 (s, 0.34 H), 2.82 (td, $J=7.5, 1.1$ Hz 2H), 2.38~2.32 (m, 1.32 H), 1.47 (s, 9H).

(*Z*)-4,5-二间甲基苯基-4-戊烯酸叔丁酯(**3ba**): 70.0

mg 无色油状物, 产率 70%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.18 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.07 (ddd, $J=8.2, 1.9, 0.9$ Hz, 1H), 7.01~6.91 (m, 3H), 6.89~6.85 (m, 1H), 6.77~6.74 (m, 1H), 6.70~6.64 (m, 1H), 6.41 (s, 1H), 2.76 (td, $J=7.7, 1.3$ Hz, 2H), 2.34~2.31 (m, 5H), 2.16 (s, 3H), 1.44 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 172.5, 141.4, 140.6, 138.1, 137.2, 137.0, 129.9, 129.1, 128.4, 127.8, 127.6, 127.0, 126.9, 125.9, 125.8, 80.2, 36.2, 34.2, 28.1, 21.4, 21.3. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{NaO}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 359.1987, found 359.1982.

(*Z*)-4,5-二间氟苯基-4-戊烯酸叔丁酯(**3ca**): 41.8 mg 无色油状物, 产率 40%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.34~7.27 (m, 1H), 7.09 (td, $J=8.0, 6.1$ Hz, 1H), 7.04~6.97 (m, 1H), 6.94 (dt, $J=7.6, 1.2$ Hz, 1H), 6.88 (ddd, $J=9.7, 2.6, 1.5$ Hz, 1H), 6.81 (ddd, $J=8.4, 2.6, 1.0$ Hz, 1H), 6.71 (ddt, $J=7.8, 1.5, 0.8$ Hz, 1H), 6.58 (dt, $J=10.6, 2.1$ Hz, 1H), 6.49 (s, 1H), 2.79 (td, $J=7.6, 1.3$ Hz, 2H), 2.34 (t, $J=7.3$ Hz, 2H), 1.46 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 172.1, 163.0 (d, $^1J_{\text{C-F}}=245.0$ Hz), 162.2 (d, $^1J_{\text{C-F}}=243.0$ Hz), 142.3 (d, $^3J_{\text{C-F}}=7.0$ Hz), 141.5, 138.9 (d, $^3J_{\text{C-F}}=8.0$ Hz), 130.4 (d, $^3J_{\text{C-F}}=8.0$ Hz), 129.3 (d, $^3J_{\text{C-F}}=9.0$ Hz), 126.7 (d, $^4J_{\text{C-F}}=2.0$ Hz), 124.8 (d, $^4J_{\text{C-F}}=3.0$ Hz), 124.5 (d, $^4J_{\text{C-F}}=3.0$ Hz), 115.6, 115.4, 114.4 (d, $^2J_{\text{C-F}}=20.9$ Hz), 113.5 (d, $^2J_{\text{C-F}}=21.1$ Hz), 80.5, 35.7, 33.9, 28.1; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -112.53, -113.73; HRM (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{NaO}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 367.1486, found 367.1480.

(*Z*)-4,5-二对氟苯基-4-戊烯酸叔丁酯(**3da**): 46.5 mg 无色油状物, 产率 45%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.14~7.10 (m, 2H), 7.05~7.00 (m, 2H), 6.90~6.78 (m, 4H), 6.47 (s, 1H), 2.77 (td, $J=7.6, 1.3$ Hz, 2H), 2.33 (t, $J=7.3$ Hz, 2H), 1.46 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 172.2, 162.0 (d, $^1J_{\text{C-F}}=245.0$ Hz), 161.3 (d, $^1J_{\text{C-F}}=245.0$ Hz), 140.2 (d, $^5J_{\text{C-F}}=1.0$ Hz), 135.9 (d, $^4J_{\text{C-F}}=4.0$ Hz), 133.0 (d, $^4J_{\text{C-F}}=3.0$ Hz), 130.5 (d, $^3J_{\text{C-F}}=8.0$ Hz), 130.4 (d, $^3J_{\text{C-F}}=8.0$ Hz), 126.3, 115.7, (d, $^2J_{\text{C-F}}=21.3$ Hz), 114.8 (d, $^2J_{\text{C-F}}=21.1$ Hz), 80.4, 35.8, 34.0, 28.1; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -114.85, -115.47; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{NaO}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 367.1486, found 367.1480.

(*Z*)-4,5-二对氯苯基-4-戊烯酸叔丁酯(**3ea**): 54.0 mg 无色油状物, 产率 47%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.34~7.26 (m, 2H), 7.13~7.06 (m, 4H), 6.89~6.81 (m, 2H), 6.47 (s, 1H), 2.78 (td, $J=7.6, 1.3$ Hz, 2H), 2.32 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 1.45 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3)

δ : 172.1, 140.9, 138.4, 135.3, 133.2, 132.2, 130.2, 130.1, 129.0, 128.2, 126.5, 80.5, 35.6, 33.9, 28.1. HRMS (ESI) calcd for $C_{21}H_{22}Cl_2NaO_2$ $[M + Na]^+$ 399.0895, found 399.0889.

(*Z*)-4,5-二邻甲基苯基-4-戊烯酸叔丁酯(**3fa**): 91.0 mg 无色油状物, 产率 90%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.19~7.11 (m, 5H), 7.01 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.79 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.68 (s, 1H), 6.65 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 2.86~2.78 (m, 2H), 2.45~2.39 (m, 5H), 2.06 (s, 3H), 1.50 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 172.4, 140.7, 139.8, 136.4, 135.9, 135.4, 130.2, 129.6, 129.1, 128.5, 126.9, 126.5, 126.1, 125.7, 125.1, 80.3, 35.5, 34.0, 28.2, 20.1, 19.3. HRMS (ESI) calcd for $C_{23}H_{28}NaO_2$ $[M + Na]^+$ 359.1987, found 359.1982.

(*Z*)-4,5-二邻氟苯基-4-戊烯酸叔丁酯(**3ga**): 75.6 mg 无色油状物, 产率 73%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.26~7.20 (m, 1H), 7.09~6.98 (m, 4H), 6.97~6.89 (m, 1H), 6.78~6.66 (m, 3H), 2.84 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 2.36 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 1.44 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 172.1, 160.3 (d, $^1J_{C-F}=246.1$ Hz), 159.8 (d, $^1J_{C-F}=244.8$ Hz), 137.9, 131.0 (d, $^4J_{C-F}=4.0$ Hz), 129.6 (d, $^4J_{C-F}=3.0$ Hz), 129.2 (d, $^3J_{C-F}=8.0$ Hz), 128.3 (d, $^3J_{C-F}=8.4$ Hz), 127.5 (d, $^2J_{C-F}=16.3$ Hz), 124.3 (d, $^4J_{C-F}=3.5$ Hz), 124.2 (d, $^4J_{C-F}=3.5$ Hz), 123.3 (d, $^4J_{C-F}=3.0$ Hz), 121.7 (d, $^3J_{C-F}=4.6$ Hz), 115.8 (d, $^2J_{C-F}=22.0$ Hz), 115.1 (d, $^2J_{C-F}=22.0$ Hz), 80.4, 34.7, 34.0, 28.1; ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ : -114.61, -116.10. HRMS (ESI) calcd for $C_{21}H_{22}F_2NaO_2$ $[M + Na]^+$ 367.1486, found 367.1480.

(*E*)-4-甲基-5-苯基-4-戊烯酸叔丁酯(**3ha**): 61.4 mg 无色油状物, 产率 83%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.36~7.32 (m, 2H), 7.26~7.19 (m, 3H), 6.33 (s, 1H), 2.53~2.45 (m, 4H), 1.90~1.89 (d, $J=4.0$ Hz, 3H), 1.48 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 172.6, 138.3, 137.3, 128.8, 128.0, 126.0, 125.5, 80.3, 35.8, 34.3, 28.2, 17.7. HRMS (ESI) calcd for $C_{16}H_{22}O_2Na$ $[M + Na]^+$ 269.1517, found 269.1512.

(*E*)-4-己基-5-苯基-4-戊烯酸叔丁酯(**3ia**): 69.9 mg 无色油状物, 产率 73%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.33~7.26 (m, 2H), 7.21~7.17 (m, 2H), 6.28 (s, 1H), 2.47~2.45 (m, 4H), 2.24~2.20 (m, 2H), 1.51~1.47 (m, 11H), 1.31~1.25 (m, 3H), 0.87 (t, $J=4.0$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 172.7, 142.0, 138.3, 128.6, 128.1, 126.0, 125.3, 80.2, 34.4, 32.3, 31.6, 30.7, 29.4, 28.3, 28.2, 22.6, 14.1. HRMS (ESI) calcd for $C_{21}H_{32}O_2Na$ $[M + Na]^+$ 339.2300, found 339.2295.

(*Z*)-4-环己基-5-苯基-4-戊烯酸叔丁酯(**3ja**): 70.1 mg 无色油状物, 产率 73%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.34~7.30 (m, 2H), 7.23~7.14 (m, 3H), 6.19 (s, 1H), 2.76~2.69 (m, 1H), 2.52~2.41 (m, 4H), 1.76~1.56 (m, 6H), 1.48 (s, 9H), 1.33~1.15 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 172.8, 146.5, 138.5, 128.7, 128.1, 125.9, 123.8, 80.2, 40.4, 35.1, 31.5, 28.2, 27.0, 26.3, 26.2. HRMS (ESI) calcd for $C_{21}H_{30}NaO_2$ $[M + Na]^+$ 337.2143, found 337.2138.

(*Z*)-4-甲氧基甲基-5-苯基-4-戊烯酸叔丁酯(**3ka**): 54.1 mg 无色油状物, 产率 58%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.35 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.29~7.25 (m, 1H), 7.20 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.55 (s, 1H), 4.06 (s, 2H), 3.32 (s, 3H), 2.64~2.48 (m, 4H), 1.48 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 172.6, 137.9, 137.1, 129.6, 128.8, 128.1, 126.7, 80.2, 70.3, 58.1, 34.4, 31.1, 28.2. HRMS (ESI) calcd for $C_{17}H_{24}NaO_3$ $[M + Na]^+$ 299.1623, found 299.1618.

(*Z*)-4-叔丁基二甲基硅氧基乙基-5-苯基-4-戊烯酸叔丁酯(**3la**): 87.9 mg 无色油状物, 产率 75%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.35~7.27 (m, 4H), 7.24~7.20 (m, 1H), 6.41 (s, 1H), 3.77 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 2.54~2.47 (m, 6H), 1.49 (s, 9H), 0.91 (s, 9H), 0.05 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 172.5, 138.5, 138.0, 128.7, 128.1, 127.4, 126.2, 80.2, 61.8, 34.5, 34.1, 32.8, 28.2, 26.0, 18.3, -5.3. HRMS (ESI) calcd for $C_{23}H_{38}SiNaO_3$ $[M + Na]^+$ 413.2488, found 413.2482.

(*E*)-4-丁基-5-邻氟苯基-4-戊烯酸叔丁酯(**3ma**): 52.1 mg 无色油状物, 产率 57%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.21~7.14 (m, 2H), 7.09~6.99 (m, 2H), 6.21 (s, 1H), 2.51~2.45 (m, 4H), 2.15 (t, $J=8.2$ Hz, 2H), 1.49~1.38 (m, 11H), 1.31~1.22 (m, 2H), 0.84 (t, $J=8.0$ Hz, 3H); ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ : -114.96; ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 172.5, 160.1 (d, $^1J_{C-F}=244.0$ Hz), 144.1, 130.6 (d, $^4J_{C-F}=3.0$ Hz), 127.9 (d, $^3J_{C-F}=9.0$ Hz), 125.9 (d, $^2J_{C-F}=16.0$ Hz), 123.4 (d, $^3J_{C-F}=4.0$ Hz), 117.8 (d, $^4J_{C-F}=3.0$ Hz), 115.2 (d, $^2J_{C-F}=22.0$ Hz), 80.3, 34.2, 31.8, 30.8, 30.2, 28.1, 22.6, 13.8. HRMS (ESI) calcd for $C_{19}H_{27}FNaO_2$ $[M + Na]^+$ 329.1893, found 329.1887.

(*E*)-4-丁基-5-间氰基苯基-4-戊烯酸叔丁酯(**3na**): 81.0 mg 无色油状物, 产率 86%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.49~7.37 (m, 4H), 6.23 (s, 1H), 2.51~2.43 (m, 4H), 2.18 (t, $J=8.1$ Hz, 2H), 1.48~1.41 (m, 11H), 1.34~1.25 (m, 2H), 0.88 (t, $J=6.0$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ : 172.3, 144.8, 139.5, 133.1, 132.1,

129.6, 128.9, 123.2, 119.0, 112.3, 80.4, 34.1, 32.1, 30.4, 30.3, 28.1, 22.7, 13.8. HRMS (ESI) calcd for $[M+Na]^+$ $C_{20}H_{27}NNaO_2$ 336.1939, found 336.1934.

(*E*)-4-丁基-5-(1-萘)-4-戊烯酸叔丁酯(**30a**): 92.1 mg 无色油状物, 产率 90%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.97~7.92 (m, 1H), 7.84~7.80 (m, 1H), 7.71 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 7.48~7.39 (m, 3H), 7.26~7.21 (m, 1H), 6.64 (s, 1H), 2.61~2.55 (m, 4H), 2.07 (td, $J=7.6$, 1.7 Hz, 2H), 1.49 (s, 9H), 1.39~1.32 (m, 2H), 1.17~1.11 (m, 2H), 0.73 (td, $J=7.3$, 1.5 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 172.7, 143.3, 135.8, 133.6, 132.3, 128.3, 126.8, 126.4, 125.7, 125.6, 125.4, 125.3, 123.3, 80.4, 34.4, 31.5, 30.9, 30.4, 28.2, 22.6, 13.9. HRMS (ESI) calcd for $[M+Na]^+$ $C_{23}H_{30}NaO_2$ 361.2143, found 361.2138.

(*E*)-4-丁基-5-(2-吡啶)-4-戊烯酸叔丁酯(**3pa**): 38.9 mg 无色油状物, 产率 45%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.56 (ddd, $J=4.9$, 1.9, 0.9 Hz, 1H), 7.59 (td, $J=7.7$, 1.9 Hz, 1H), 7.13 (dt, $J=7.9$, 1.1 Hz, 1H), 7.05 (ddd, $J=7.6$, 4.8, 1.1 Hz, 1H), 6.30 (s, 1H), 2.56~2.43 (m, 6H), 1.45 (s, 11H), 1.37~1.29 (m, 2H), 0.88 (t, $J=7.3$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 172.6, 157.1, 149.1, 146.9, 135.8, 124.8, 123.6, 120.7, 80.3, 34.3, 33.0, 30.8, 30.4, 28.1, 22.9, 13.9. HRMS (ESI) calcd for $[M+Na]^+$ $C_{18}H_{27}NNaO_2$ 312.1939, found 312.1934.

(*Z*)-4,5-二苯基戊-4-烯腈(**3qa**): 18.7 mg 无色油状物, 产率 26%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.38~7.32 (m, 3H), 7.24~7.16 (m, 2H), 7.16~7.08 (m, 3H), 7.03~6.93 (m, 2H), 6.62 (s, 1H), 2.87 (td, $J=7.3$, 1.2 Hz, 2H), 2.41 (t, $J=7.3$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 138.8, 138.5, 136.3, 129.2, 129.2, 129.0, 128.6, 127.9, 127.7, 126.9, 119.0, 36.3, 16.3. HRMS (ESI) $C_{17}H_{15}N$ 233.1204, found 233.1199.

(*Z*)-1,2-二苯基-4-苯磺酰基-1-丁烯(**3ra**): 35.9 mg 无色油状物, 产率 34%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.39~7.30 (m, 3H), 7.23~7.17 (m, 2H), 7.16~7.10 (m,

3H), 7.01~6.95 (m, 2H), 6.63 (s, 1H), 2.87 (td, $J=7.3$, 1.2 Hz, 2H), 2.41 (t, $J=7.3$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 139.1, 138.9, 138.0, 136.4, 133.8, 129.3, 129.0, 128.9, 128.7, 128.5, 128.1, 127.9, 127.6, 126.8, 54.7, 33.4. HRMS (ESI) calcd for $C_{22}H_{20}SNaO_2$ $[M+Na]^+$ 371.1082, found 371.1076.

辅助材料(Supporting Information) 所有化合物的 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) Yan, M.; Kawamata, Y.; Baran, P. S. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13230.
(b) Horn, E. J.; Rosen, B. R.; Baran, P. S. *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 302.
- [2] Novaes, L. F. T.; Liu, J.; Shen, Y.; Lu, L.; Meinhardt, J. M.; Lin, S. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 7941.
- [3] (a) Pollok, D.; Waldvogel, S. R. *Chem. Sci.* **2020**, 12386.
(b) Francke, R.; Little, R. D. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2492.
- [4] (a) Wang, T.; Guo W.-S. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 2259.
(b) Guo, H.-J.; Liu, Y.-Y.; Wen, C.-P.; Wan, J.-P. *Green Chem.* **2022**, *24*, 5058.
(c) Wu, Z.-L.; Chen, J.-Y.; Tian, X.-Z.; Ouyang, W.-T.; Zhang, Z.-T.; He, W.-M. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, *33*, 1501.
(d) Lin, Y.; Jin, J.; Wang, C.-L.; Wan, J.-P.; Liu, Y.-Y. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 12378.
- [5] (a) Ackermann, L. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 84.
(b) Jiao, K.-J.; Xing, Y.-K.; Yang, Q.-L.; Qiu, H.; Mei, T.-S. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 300.
(c) Malapit, C. A.; Prater, M. B.; Cabrera-Pardo, J. R.; Li, M.; Pham, T. D.; McFadden, T. P.; Blank, S.; Minter, S. D. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 3180.
- [6] Hapke, M.; Hilt, G. In *Cobalt Catalysis in Organic Synthesis: Methods and Reactions*, John Wiley & Sons, Weinheim, Germany, **2020**.
- [7] (a) Gomes, P.; Gosmini, C.; Nédélec, J.-Y.; Périchon, J. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3385.
(b) Le Gall, E.; Gosmini, C.; Nédélec, J.-Y.; Périchon, J. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 267.
(c) Gomes, P.; Gosmini, C.; Périchon, J. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1142.
(d) Gomes, P.; Gosmini, C.; Périchon, J. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 2999.
- [8] (a) Wang, C. C.; Lin, P. S.; Cheng, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9696.
(b) Mannathan, S.; Cheng, C. H. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1923.

(Lu, Y.)