

铜催化烯醇硅醚与芳基亚磺酸钠合成 β -酮磺的研究

许 力 吕兰兰* 王香善*

(江苏师范大学化学与材料科学学院 江苏徐州 221116)

摘要 β -酮磺是一类重要的含硫化合物和有机合成中间体,被广泛应用于天然产物及许多重要有机化合物的构筑.开发了一种溴化铜催化烯醇硅醚与芳基亚磺酸钠快速合成 β -酮磺的方法,具有操作简单、条件温和和反应时间短等优点.

关键词 β -酮磺;铜催化;烯醇硅醚;芳基亚磺酸钠

Copper-Catalyzed Synthesis of β -Keto Sulfones from Enol Silyl Ether and Sodium ArylsulfinatesXu, Li^a Lü, Lanlan^{*,a} Wang, Xiangshan^{*,a}

(School of Chemistry and Materials Science, Jiangsu Normal University, Xuzhou, Jiangsu 221116)

Abstract β -Keto sulfones are an important group of sulfur-containing compounds and intermediates for organic synthesis, which are widely used in the construction of natural products and various important organic compounds. A method for the rapid synthesis of β -keto sulfones catalyzed by copper bromide from enol silyl ether and sodium arylsulfinates is developed, which has the advantages of simple operation, mild conditions and short reaction time.

Keywords β -keto sulfone; copper catalysis; enol silyl ether; sodium arylsulfinate

β -酮磺是一类重要的含硫有机化合物^[1],具有良好的抗炎、抗真菌、抗细菌和抑制基质金属蛋白酶等活性^[2-5],被广泛应用于药物化学^[6-7]及许多重要有机化合物的构筑^[8-13].其常规合成方法有烷基磺酰化反应^[14-15]、亚磺酸与其盐类和 α -卤代酮烷基化反应^[16-17]及 β -羰基硫化物^[18]或者 β -羟基磺氧化反应等^[19],但它们通常需采用复杂的起始原料,反应步骤长,底物适用范围窄,制约了其在有机合成上的应用.近年来,随着金属有机化学研究的不断深入,过渡金属催化反应在有机化学中表现出了效率高、稳定性高及选择性高等优点,科研工作者们开发出了许多合成 β -酮磺的新策略和新方法^[20-32].其中,过渡金属催化亚磺酸钠的偶联反应受到了科研工作者的广泛关注.2014年,Yadav课题组^[33]实现了市售的亚磺酸盐与非活化端/内炔的偶联反应.在室温条件下,反应以廉价的 FeCl_3 为催化剂,水为溶剂,亚磺酸钠为磺基源,氧气作为氧化剂和“氧源”,以优秀的收率合成了目标产物(Scheme 1, Route a).2018年,Lu课题组^[34]

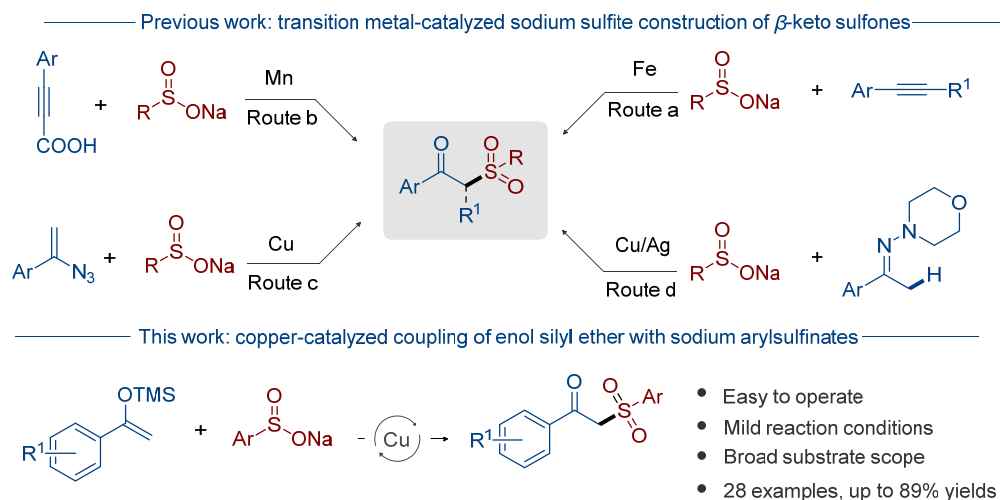
实现了锰(III)催化芳基丙炔酸脱羧与亚磺酸钠的交叉偶联反应,发展了一种合成 β -酮磺的绿色方案.值得注意的是产物中的氧来源于水,当反应以水作为溶剂时,只需通过简单的过滤即可以分离得到目标产物,反应时间短,操作简单方便(Scheme 1, Route b).2021年,Du课题组^[35]开发了一种 $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 催化乙烯基叠氮化物和亚磺酸钠的氧化交叉偶联反应,同样以优异的收率合成了 β -酮磺化合物(Scheme 1, Route c).2021年,Liu课题组^[36]报道了铜/银协同催化酮或醛与亚磺酸钠的氧化磺基化反应,以中等至优秀产率直接合成了 β -酮磺和副产物 N -酰基磺酰(Scheme 1, route d).尽管以上工作极大地推动了 β -酮磺的合成发展,但探究从简单的原料出发,使用廉价易得的催化剂催化,发展构筑 β -酮磺类化合物的新策略和新方法仍然具有着重要的意义.本工作使用溴化铜为催化剂,烯醇硅醚为自由基的受体与芳基亚磺酸钠反应构建 β -酮磺类化合物,为其合成提供一条简单实用的方法(Scheme 1).

* Corresponding authors. E-mails: lli800@126.com; xswang@jsnu.edu.cn

Received April 20, 2023; revised June 2, 2023; published online June 26, 2023.

Project supported by the Higher Education Program in Jiangsu Province (No. 22KJD150003) and the FY2023 Jiangsu Normal University Laboratory Research Project (No. L2023YB08).

江苏省高校面上项目(No. 22KJD150003)和 2023 年度江苏师范大学实验室研究课题(No. L2023YB08)资助项目.

图式 1 部分过渡金属催化亚磺酸钠合成 β -酮磺的方法Scheme 1 A partial transition metal-catalyzed sodium sulfite synthesis of β -keto sulfones

1 结果与讨论

本研究选用((1-(4-甲氧基苯基)乙烯基)氧基)三甲基硅烷(**1a**)和对甲苯亚磺酸钠(**2a**)作为模板底物,研究了溶剂、催化剂和温度三个方面对反应的影响,实验结果见表 1。反应首先以 CuBr_2 (20 mol%)为催化剂,二甲基亚砷(DMSO)为溶剂,在 80 °C 空气条件下反应 1 h,以 56% 的收率获得目标产物 1-(4-甲氧基苯基)-2-对甲苯磺酸-1-酮(**3a**, Entry 1)。然后,考察溶剂对反应的影响,结果表明以 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二氧六环(1,4-Dioxane)、甲苯(Toluene)、MeCN 和二氯乙烷(DCE)为溶剂时,产物的收率都远低于 DMSO,故选择 DMSO 为反应的最佳溶剂(Entries 2~6)。随后,使用 DMSO 为溶剂,控制反应温度为 80 °C,筛选了一系列铜盐催化剂(Entries 7~12),但发现其催化效果均不如 CuBr_2 高,故选择 CuBr_2 为反应的最佳催化剂。 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 和 Ag_2CO_3 在该催化反应中是无效的,不能催化形成预期产物(Entries 13, 14)。最后,在最佳催化剂和溶剂的条件下,考察温度对反应的影响,结果表明室温条件下能以 89% 的收率获得产物 **3a** (Entries 15~18)。值得注意的是,当把催化剂的用量降低至 10 mol% 时,产率会略有下降;当把反应置于氩气气氛下反应时,只能以少量的收率获得产物 **3a**,该结果表明空气是必不可少的,反应可能涉及了氧气的参与(Entries 19, 20)。最终,确定了表 1 中 Entry 18 为反应的最佳条件。

在建立最佳的反应条件后,考察了反应的底物范围(表 2)。首先研究了电子效应对反应的影响,当苯环的对位或者间位上连有给电子取代基(MeO、Me、Et、*n*-Bu、*i*-Bu、Ph 和 H)或拉电子取代基(CO_2Me 、 SO_2Me 、F、Cl、Br、 CF_3 和 NO_2)时,反应都能够较好地形成对应的

表 1 化合物 **3a** 的最佳条件筛选^aTable 1 Screening of optimal conditions for **3a**

Entry	[M]	Solvent	Temp./°C	Yield ^b /%
1	CuBr_2	DMSO	80	56
2	CuBr_2	DMF	80	24
3	CuBr_2	1,4-Dioxane	80	8
4	CuBr_2	Toluene	80	20
5	CuBr_2	MeCN	80	12
6	CuBr_2	DCE	80	27
7	CuCl_2	DMSO	80	30
8	$\text{Cu}(\text{OTf})_2$	DMSO	80	29
9	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	DMSO	80	51
10	CuCl	DMSO	80	42
11	CuBr	DMSO	80	45
12	Cu powder	DMSO	80	18
13	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	DMSO	80	0
14	Ag_2CO_3	DMSO	80	0
15	CuBr_2	DMSO	100	66
16	CuBr_2	DMSO	60	79
17	CuBr_2	DMSO	40	83
18	CuBr_2	DMSO	rt	89
19 ^c	CuBr_2	DMSO	rt	67
20 ^d	CuBr_2	DMSO	rt	13

^a Reaction conditions: reactions were carried out with **1a** (0.5 mmol), **2a** (0.5 mmol), catalyst (20 mol%) in solvent (2.0 mL) under air for 1 h. ^b Isolated yields of **3a** after purification by column chromatography. ^c 10 mol% CuBr_2 catalysts. ^d Reactions were carried under argon.

目标产物(**3a**~**3t**),其中给电子基团的效果优于拉电子基团。双取代的苯基烯醇硅醚 **1p** 和杂芳基烯醇硅醚(呋喃 **1x** 与噻吩 **1y**)与 **2a** 反应也进展顺利,以中等至优异

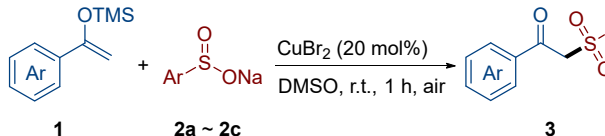
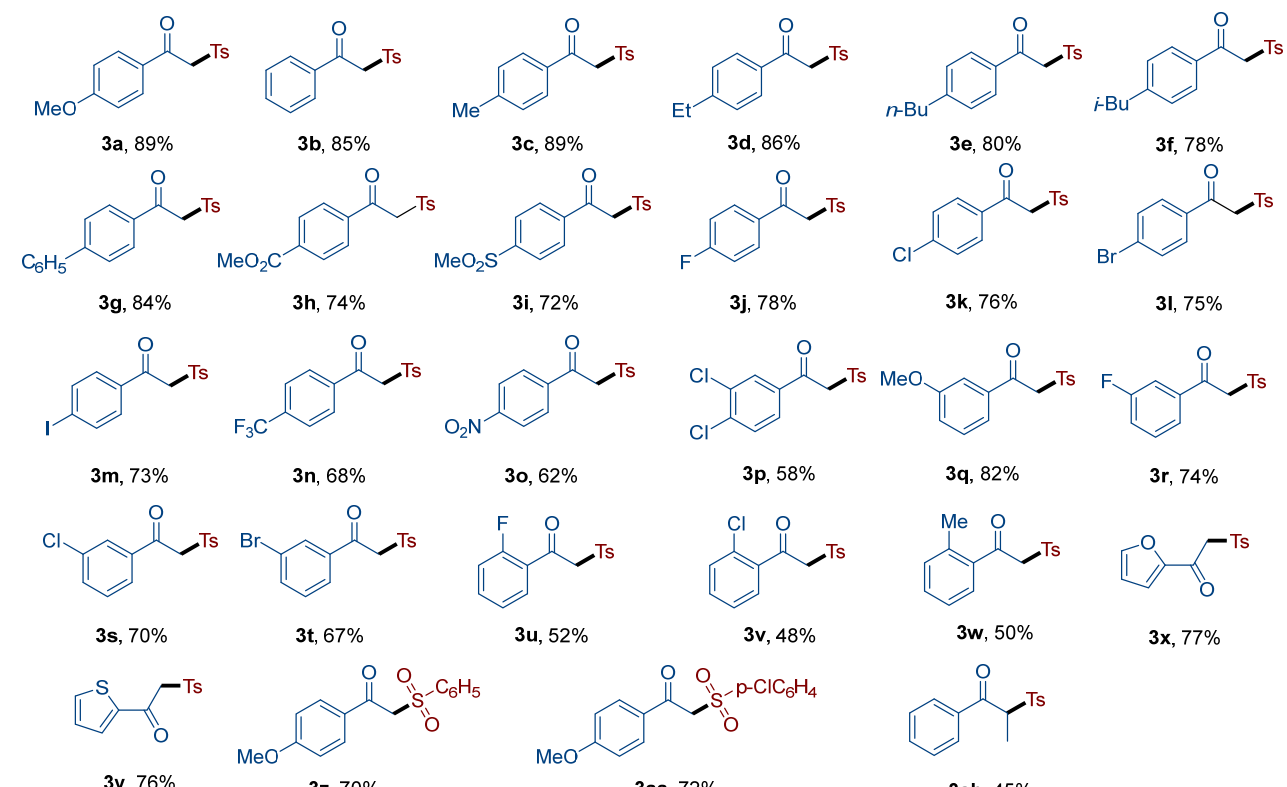
的收率获得对应产物 **3**。空间位阻效应对反应的影响很大, 当苯环的邻位连接给电子或者拉电子取代基时, 只能以中等收率形成目标产物(**3u**~**3w**)。值得注意的是, 烷基烯醇硅醚不适用于该策略; 其它芳基亚磺酸钠 **2b** 和 **2c** 以及非末端烯醇硅醚(**1ab**)在最优条件下反应均能较好地转化为相应的产物(**3z**~**3ab**)。

为了证明该方法的实用性, 选择 **1l** 和 **2a** 的反应为模型, 对反应进行了放大量研究(5 mmol), 以 60%的收

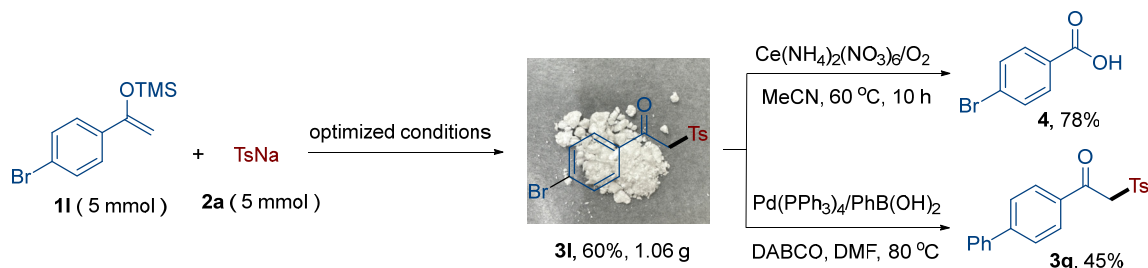
率得到目标产物 **3l**。随后, **3l** 产物分别在 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 催化下发生氧化裂解和苯硼酸偶联反应, 形成对溴苯甲酸 **4** 和 **3g** (Scheme 2)。

根据已有文献, 向反应体系中加入 2 equiv. 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)或 2,6-二叔丁基对甲酚(BHT), 反应被完全抑制; 该结果说明反应经历了一个自由基历程(Scheme 3, a)。基于控制实验的结果及相关文献, 提出了反应的可能性机理。首先, 亚磺酸钠在二

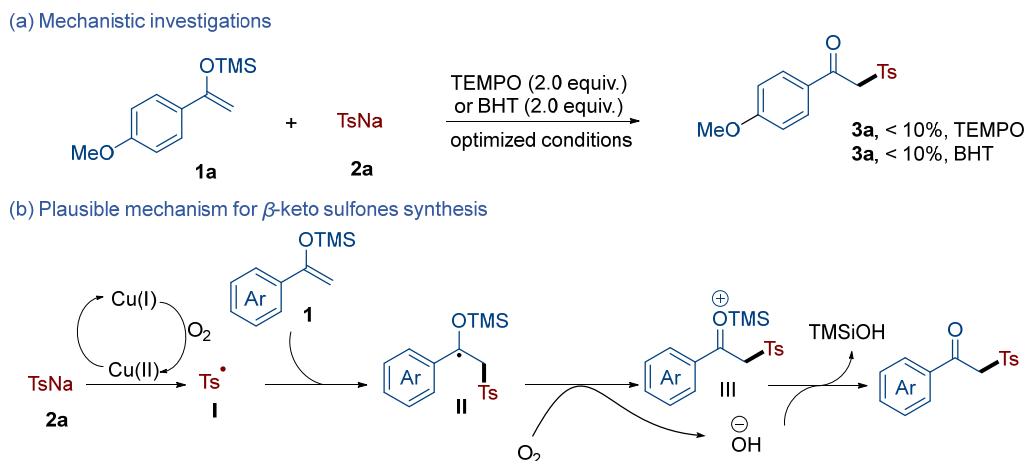
表 2 烯醇硅醚的底物拓展^{a,b}
Table 2 Scope of enol silyl ether

	
1	2a ~ 2c
	

^a All reactions were carried out with **1a** (0.5 mmol), **2a** (0.5 mmol) and CuBr_2 (20 mol%) in DMSO (2.0 mL) at room temperature under air for 1 h. ^b Yields are of isolated products after purification by column chromatography.



图式 2 放大量实验及进一步衍生化
Scheme 2 Gram-scale synthesis and further derivatization



图式 3 控制实验和可能的反应机理
Scheme 3 Control experiments and possible mechanism

价铜的催化下生成磺基自由基 **I**，随后，烯醇硅醚 **1** 与磺基自由基发生加成反应形成新的自由基物种 **II**，再经过一个单电子氧化过程得到 **III**，最后脱去三甲基硅醇 (TMSiOH) 得到最终产物 **3**。其中，铜催化剂的循环是通过 O_2 氧化来实现 (Scheme 3, b)。

2 结论

本工作开发了一种在室温条件下铜催化烯基硅醇醚与芳基亚磺酸钠的自由基型偶联反应，以中等至优异的收率合成了系列 β -酮磺类化合物，为 β -酮磺的合成提供了一条简单实用的新策略和新方法。反应具有条件温和、反应时间短、原料易得和反应过程绿色友好等优点。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

熔点测定使用 XT-5 型数字熔点仪；核磁共振氢谱采用 Bruker AVANCE DPX-400 型核磁共振仪测定， $CDCl_3$ 或者 $DMSO-d_6$ 为溶剂，TMS 为内标；高分辨质谱在 Bruker-micro-TOF-Q-MS 质谱仪上测定。

3.2 化合物 **1** 和 **3** 的合成

以 ((1-(4-甲氧基苯基)乙烯基)氧基)三甲基硅烷 (**1a**) 的合成为例，将 NaI (210.0 mg, 1.4 mmol) 置于 10 mL 的反应管中，并使用热枪在真空下干燥。冷却至室温后管中充满氩气。然后，依次加入干燥的 CH_3CN (1.0 mL)、对甲苯苯乙酮 (1 mmol) 和 Et_3N (210.0 μL , 1.5 mmol)。用冰/水浴冷却混合物，并在 $0^\circ C$ 下加入三甲基氯硅烷 (TMSCl) (166.0 μL , 1.3 mmol)。除去冷却浴，将混合物在室温下搅拌 12 h。薄层色谱 (TLC) 监测反应进度，基本反应完后，在真空下蒸发挥发性组分。用石油醚洗涤固体残留物 (15 mL $\times$ 3)，倾析石油醚层并通过棉塞过滤。

合并的滤液在旋转蒸发器上浓缩得到 **1a**，无需进一步纯化即可使用。

以 1-(4-甲氧基苯基)-2-对甲苯磺酰基-1-酮 (**3a**) 的合成为例，在 10 mL 史莱克管中加入 ((1-(4-甲氧基苯基)乙烯基)氧基)三甲基硅烷 (**1a**, 111.2 mg, 0.5 mmol)、对甲苯亚磺酸钠 (**2a**, 97.1 mg, 0.5 mmol)、DMSO (2.0 mL) 和 $CuBr_2$ (45 mg, 0.1 mmol)。将反应混合物在空气下于 $25^\circ C$ 搅拌约 1 h。TLC 检测反应进度，基本反应完后浓缩所得混合物，将残余物溶于乙酸乙酯中。用盐水洗涤有机层， Na_2SO_4 干燥并浓缩，粗产物用石油醚/乙酸乙酯 ($V:V=8:1$) 为淋洗剂进行柱层析提纯得到 1-(4-甲氧基苯基)-2-对甲苯磺酰基-1-酮 (**3a**)。

1-(4-甲氧基苯基)-2-对甲苯磺酰基-1-酮 (**3a**): 产率 89% (135 mg)，白色固体。m.p. $101\sim 102^\circ C$ (lit.^[37] $124\sim 126^\circ C$); 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 7.94 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.75 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.33 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.94 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 4.67 (s, 2H), 3.88 (s, 3H), 2.44 (s, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) δ : 186.3, 164.5, 145.2, 135.7, 131.9, 129.8, 128.8, 128.5, 114.0, 63.5, 55.6, 21.7; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{16}H_{17}O_4S$ $[M+H]^+$ 305.0842, found 305.0861.

1-苯基-2-对甲苯磺酰基-1-酮 (**3b**): 产率 85% (116 mg)，白色固体。m.p. $109\sim 110^\circ C$ (lit.^[37] $105\sim 107^\circ C$); 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 7.94 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.76 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.63~7.60 (m, 1H), 7.49~7.46 (m, 2H), 7.33 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 4.72 (s, 2H), 2.44 (s, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) δ : 188.1, 145.3, 135.7, 134.3, 129.8, 129.3, 128.8, 128.5, 63.5, 21.7; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{15}H_{15}O_3S$ $[M+H]^+$ 275.0736, found 275.0756.

1-(对甲苯基)-2-对甲苯磺酰基-1-酮 (**3c**): 产率 89% (128 mg)，白色固体。m.p. $100\sim 101^\circ C$ (lit.^[38] $100\sim$

101 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.85 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.76 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.33 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.29~7.26 (m, 2H), 4.69 (s, 2H), 2.44 (s, 3H), 2.43 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ : 187.6, 145.6, 145.3, 135.7, 133.3, 129.8, 129.53, 129.50, 128.6, 63.5, 21.8, 21.7; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 289.0893, found 289.0906.

1-(4-乙基苯基)-2-甲磺酰基-1-酮(**3d**): 产率 86% (130 mg), 白色固体. m.p. 103~104 °C (lit.^[39] 103~104 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.87 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.76 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.32 (dd, $J=8.4$, 8.0 Hz, 4H), 4.69 (s, 2H), 2.72 (q, $J=7.6$ Hz, 2H), 2.44 (s, 3H), 1.26 (t, $J=7.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ : 187.6, 151.6, 145.3, 135.7, 133.5, 129.8, 129.6, 128.6, 128.3, 63.5, 29.0, 21.7, 15.0; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 303.1049, found 303.1055.

1-(4-丁基苯基)-2-甲磺酰基-1-酮(**3e**): 产率 80% (132 mg), 白色固体. m.p. 106~107 °C (lit.^[40] 106~108 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.86 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.76 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.33 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.28 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 4.69 (s, 2H), 2.67 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 2.44 (s, 3H), 1.65~1.57 (m, 3H), 1.40~1.31 (m, 2H), 0.93 (t, $J=7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ : 187.6, 150.4, 145.3, 135.7, 133.5, 129.8, 129.5, 128.9, 128.6, 63.5, 35.7, 33.1, 22.3, 21.7, 13.9; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 331.1362, found 331.1375.

1-(4-异丁基苯基)-2-甲磺酰基-1-酮(**3f**): 产率 78% (129 mg), 无色油状液体. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.86 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.76 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.33 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.24 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 4.70 (s, 2H), 2.54 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 2.44 (s, 3H), 1.95~1.85 (m, 1H), 0.92 (s, 3H), 0.90 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ : 187.7, 149.2, 145.3, 135.8, 133.6, 129.8, 129.6, 128.6, 63.5, 45.4, 30.1, 22.3, 21.7; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 331.1362, found 331.1375.

1-([1,1'-联苯基]-4-基)-2-甲磺酰基-1-酮(**3g**): 产率 84% (147 mg), 白色固体. m.p. 121~122 °C (lit.^[41] 117~118 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.03 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.78 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.70 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.50~7.41 (m, 3H), 7.35 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 4.74 (s, 2H), 2.45 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ : 187.6, 147.0, 145.4, 139.4, 135.7, 134.4, 130.0, 129.8, 129.0, 128.60, 128.57, 127.4, 127.3, 63.7, 21.7; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 351.1049, found 351.1060.

4-(2-甲磺酰基乙酰基)苯甲酸甲酯(**3h**): 产率 74% (123 mg), 白色固体. m.p. 123~124 °C (lit.^[39] 123~124 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.13 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.00 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.75 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 4.74 (s, 2H), 3.96 (s, 3H), 2.45 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ : 187.8, 165.9, 145.6, 138.7, 135.5, 134.8, 129.91, 129.89, 129.2, 128.5, 63.8, 52.6, 21.7; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 333.0791, found 333.0798.

1-(4-(甲磺酰基)苯基)-2-甲磺酰基-1-酮(**3i**): 产率 72% (127 mg), 白色固体. m.p. 156~157 °C (lit.^[42] 156~157 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.17 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.08 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.75 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.37 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 4.75 (s, 2H), 3.10 (s, 3H), 2.47 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ : 187.2, 145.9, 145.1, 139.5, 135.3, 130.3, 130.0, 128.5, 128.0, 64.0, 44.3, 21.7; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 353.0512, found 353.0522.

1-(4-氟苯基)-2-甲磺酰基-1-酮(**3j**): 产率 78% (114 mg), 白色固体. m.p. 128~129 °C (lit.^[38] 128~129 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.03~7.99 (m, 2H), 7.75 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.16 (t, $J=8.4$ Hz, 2H), 4.69 (s, 2H), 2.45 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ : 186.5, 166.4 (d, $J_{\text{C-F}}=258.7$ Hz), 145.5, 135.5, 132.2 (d, $J_{\text{C-F}}=9.8$ Hz), 129.9, 128.5, 116.0 (d, $J_{\text{C-F}}=22.2$ Hz), 63.7, 21.7; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{FO}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 293.0642, found 293.0649.

1-(4-氯苯基)-2-甲磺酰基-1-酮(**3k**): 产率 76% (117 mg), 白色固体. m.p. 138~139 °C (lit.^[43] 131~133 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.91 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.74 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 4.68 (s, 2H), 2.45 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ : 187.0, 145.6, 141.1, 135.4, 134.0, 130.8, 129.9, 129.2, 128.5, 63.7, 21.7; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ClO}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 309.0347, found 309.0355.

1-(4-溴苯基)-2-甲磺酰基-1-酮(**3l**): 产率 75% (132 mg), 白色固体. m.p. 144~145 °C (lit.^[37] 142~145 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.82 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.74 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 4.68 (s, 2H), 2.45 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ : 187.2, 145.6, 135.5, 134.4, 132.2, 130.8, 129.93, 129.86, 128.5, 63.7, 21.7; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{BrO}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 352.9842, found 352.9853.

1-(4-碘代苯基)-2-甲苯磺酰基-1-酮(**3m**): 产率 73% (146 mg), 白色固体. m.p. 156~157 °C (lit.^[37] 152~154 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.85 (d, J =8.0 Hz, 2H), 7.74 (d, J =8.0 Hz, 2H), 7.65 (d, J =8.4 Hz, 2H), 7.34 (d, J =8.0 Hz, 2H), 4.67 (s, 2H), 2.45 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ : 187.6, 145.5, 138.2, 135.5, 134.9, 130.6, 129.9, 128.5, 103.0, 63.7, 21.7; HRMS (ESI-TOF) calcd for C₁₅H₁₄IO₃S [M+H]⁺ 400.9703, found 400.9718.

2-甲苯磺酰基-1-(4-(三氟甲基)苯基)乙-1-酮(**3n**): 产率 68% (117 mg); 白色固体. m.p. 129~130 °C (lit.^[38] 129~130 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.07 (d, J =8.0 Hz, 2H), 7.74 (d, J =8.0 Hz, 4H), 7.34 (d, J =8.0 Hz, 2H), 4.75 (s, 2H), 2.45 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ : 187.5, 145.7, 138.3, 135.4, 135.2 (t, J_{C-F} =33.0 Hz), 129.9, 129.7, 128.5, 125.8 (q, J_{C-F} =3.3 Hz), 123.3 (q, J_{C-F} =274.4 Hz), 63.8, 21.6; HRMS (ESI-TOF) calcd for C₁₆H₁₄F₃O₃S [M+H]⁺ 343.0610, found 343.0625.

1-(4-硝基苯基)-2-甲苯磺酰基-1-酮(**3o**): 产率: 62% (99 mg), 淡黄色固体. m.p. 145~147 °C (lit.^[44] 145~146 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.34 (d, J =8.4 Hz, 2H), 8.16 (d, J =8.4 Hz, 2H), 7.75 (d, J =8.0 Hz, 2H), 7.37 (d, J =8.0 Hz, 2H), 4.75 (s, 2H), 2.47 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ : 187.0, 150.8, 145.9, 139.9, 135.2, 130.5, 130.0, 128.5, 124.0, 64.1, 21.8; HRMS (ESI-TOF) calcd for C₁₅H₁₄NO₅S [M+H]⁺ 320.0587, found 320.0597.

1-(3,4-二氯苯基)-2-甲苯磺酰基-1-酮(**3p**): 产率 58% (99 mg), 白色固体. m.p. 169~170 °C (lit.^[41] 168~170 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.99~7.98 (m, 1H), 7.83~7.80 (m, 1H), 7.74 (d, J =8.0 Hz, 2H), 7.58 (d, J =8.4 Hz, 1H), 7.36 (d, J =8.0 Hz, 2H), 4.66 (s, 2H), 2.46 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ : 186.2, 145.8, 139.2, 135.3, 135.1, 133.7, 131.1, 130.9, 130.0, 128.5, 128.4, 63.7, 21.7; HRMS (ESI-TOF) calcd for C₁₅H₁₃Cl₂O₃S [M+H]⁺ 342.9957, found 342.9963.

1-(3-甲氧基苯基)-2-甲苯磺酰基-1-酮(**3q**): 产率 82% (125 mg); 白色固体. m.p. 70~71 °C (lit.^[43] 92~93 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.77 (d, J =8.0 Hz, 2H), 7.52 (d, J =7.6 Hz, 2H), 7.44~7.33 (m, 4H), 7.17~7.15 (m, 1H), 4.71 (s, 2H), 3.84 (s, 3H), 2.44 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ : 187.9, 159.8, 145.3, 137.0, 135.7, 129.8, 128.6, 122.2, 121.1, 112.8, 63.6, 55.7, 21.7; HRMS (ESI-TOF) calcd for C₁₆H₁₇O₄S [M+H]⁺ 305.0842, found 305.0861.

1-(3-氟苯基)-2-甲苯磺酰基-1-酮(**3r**): 产率 74% (108 mg), 白色固体. m.p. 101~102 °C (lit.^[39] 101~102 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.76 (d, J =8.0 Hz, 3H), 7.62 (d, J =9.2 Hz, 1H), 7.51~7.46 (m, 1H), 7.36~7.31 (m, 3H), 4.69 (s, 2H), 2.46 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ : 187.1, 162.8 (d, J_{C-F} =250.1 Hz), 145.6, 137.7 (d, J_{C-F} =6.4 Hz), 135.5, 130.6 (d, J_{C-F} =7.8 Hz), 129.9, 128.6, 125.3 (d, J_{C-F} =2.8 Hz), 121.4 (d, J_{C-F} =21.5 Hz), 115.8 (d, J_{C-F} =23.0 Hz), 63.7, 21.7; HRMS (ESI-TOF) calcd for C₁₅H₁₄FO₃S [M+H]⁺, 293.0642, found 293.0649.

1-(3-氯苯基)-2-甲苯磺酰基-1-酮(**3s**): 产率 70% (108 mg), 白色固体. m.p. 121~122 °C (lit.^[43] 120~121 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.85 (d, J =6.8 Hz, 2H), 7.75 (d, J =8.4 Hz, 2H), 7.59 (d, J =8.4 Hz, 1H), 7.46~7.42 (m, 1H), 7.35 (d, J =8.0 Hz, 2H), 4.69 (s, 2H), 2.45 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ : 187.0, 145.6, 137.1, 135.4, 135.2, 134.2, 130.1, 129.9, 129.1, 128.6, 127.6, 63.7, 21.7; HRMS (ESI-TOF) calcd for C₁₅H₁₄ClO₃S [M+H]⁺ 309.0347, found 309.0355.

1-(3-溴苯基)-2-甲苯磺酰基-1-酮(**3t**): 产率 67% (118 mg), 白色固体. m.p. 123~124 °C (lit.^[38] 123~124 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.00 (s, 1H), 7.90 (d, J =8.0 Hz, 1H), 7.75 (d, J =8.0 Hz, 3H), 7.40~7.34 (m, 3H), 4.68 (s, 2H), 2.45 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ : 186.9, 145.6, 137.3, 137.1, 135.4, 132.1, 130.4, 129.9, 128.6, 128.0, 123.1, 63.6, 21.7; HRMS (ESI-TOF) calcd for C₁₅H₁₄BrO₃S [M+H]⁺ 352.9842, found 352.9853.

1-(2-氟苯基)-2-甲苯磺酰基-1-酮(**3u**): 产率 52% (76 mg), 白色固体. m.p. 51~52 °C (lit.^[39] 51~52 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.83~7.77 (m, 3H), 7.60~7.55 (m, 1H), 7.33 (d, J =8.4 Hz, 2H), 7.27~7.22 (m, 1H), 7.14~7.09 (m, 1H), 4.79 (s, 2H), 2.44 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ : 186.1, 161.9 (d, J_{C-F} =256.5 Hz), 145.2, 136.1, 136.0, 131.1, 129.7, 128.5, 124.8 (d, J_{C-F} =3.0 Hz), 124.5 (d, J_{C-F} =11.1 Hz), 116.8 (d, J_{C-F} =23.9 Hz), 67.0 (d, J_{C-F} =8.8 Hz), 22.0; HRMS (ESI-TOF) calcd for C₁₅H₁₄FO₃S [M+H]⁺ 293.0642, found 293.0649.

1-(2-氯苯基)-2-甲苯磺酰基-1-酮(**3v**): 产率 48% (74 mg), 白色固体. m.p. 95~96 °C (lit.^[37] 95~97 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.77 (d, J =8.0 Hz, 2H), 7.56 (d, J =7.6 Hz, 1H), 7.46~7.42 (m, 1H), 7.39~7.33 (m, 4H), 4.82 (s, 2H), 2.45 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ : 190.3, 145.4, 137.3, 135.8, 133.1, 131.5, 130.65,

130.59, 129.8, 128.5, 127.2, 66.4, 21.7; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{15}H_{14}ClO_3S$ $[M+H]^+$ 309.0347, found 309.0355.

1-(邻甲基)-2-甲磺酰基-1-酮(**3w**): 产率 50% (72 mg), 白色固体. m.p. 109~110 °C (lit.^[45] 95~97 °C); 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 7.76~7.73 (m, 3H), 7.45~7.41 (m, 1H), 7.34~7.32 (m, 3H), 7.26~7.25 (m, 1H), 4.69 (s, 2H), 2.45 (s, 3H), 2.44 (s, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) δ : 190.5, 145.2, 140.1, 135.9, 135.7, 132.8, 132.3, 130.4, 129.8, 128.5, 125.9, 65.6, 21.7, 21.6; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{16}H_{17}O_3S$ $[M+H]^+$ 289.0893, found 289.0906. (此处回复熔点和 3v 一致, 再核一下)

1-(呋喃-2-基)-2-甲磺酰基-1-酮(**3x**): 产率 77% (102 mg), 白色固体. m.p. 116~117 °C (lit.^[43] 124~125 °C); 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 7.82 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 7.77~7.75 (m, 3H), 7.34 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.17 (t, $J=4.4$ Hz, 1H), 4.61 (s, 2H), 2.45 (s, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) δ : 180.3, 145.5, 143.2, 136.4, 135.4, 135.3, 129.9, 128.7, 128.6, 64.7, 21.7; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{13}H_{13}O_4S$ $[M+H]^+$ 265.0529, found 265.0541.

1-(噻吩-2-基)-2-甲磺酰基-1-酮(**3y**): 产率 76% (107 mg), 白色固体. m.p. 123~124 °C (lit.^[44] 124~125 °C); 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 7.83~7.75 (m, 4H), 7.34 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.17 (t, $J=4.4$ Hz, 1H), 4.61 (s, 2H), 2.45 (s, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) δ : 180.3, 145.5, 143.2, 136.4, 135.4, 135.3, 129.9, 128.7, 128.6, 64.7, 21.7; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{13}H_{13}O_3S_2$ $[M+H]^+$ 281.0301, found 281.0318.

1-(4-甲氧基苯基)-2-(苯磺酰基)乙酮(**3z**): 产率 70% (102 mg), 白色固体. m.p. 115~116 °C (lit.^[37] 115~117 °C); 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 7.94~7.89 (m, 4H), 7.68~7.64 (m, 1H), 7.56~7.53 (m, 2H), 6.94 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 4.69 (s, 2H), 3.89 (s, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) δ : 186.1, 164.6, 138.7, 134.1, 131.9, 129.1, 128.8, 128.5, 114.1, 63.4, 55.6; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{15}H_{15}O_4S$ $[M+H]^+$ 291.0686, found 291.0701.

2-((4-氯苯基)磺酰基)-1-(4-甲氧基苯基)乙酮(**3aa**): 产率 72% (117 mg), 白色固体. m.p. 168~169 °C (lit.^[39] 168~169 °C); 1H NMR ($DMSO-d_6$, 400 MHz) δ : 7.95~7.90 (m, 4H), 6.71 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.03 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 5.32 (s, 2H), 3.85 (s, 3H); ^{13}C NMR ($DMSO-d_6$, 101 MHz) δ : 187.1, 164.0, 139.0, 138.4, 131.6, 130.1, 129.3, 128.6, 114.0, 61.9, 55.7; HRMS (ESI-TOF) calcd

for $C_{15}H_{14}ClO_4S$ $[M+H]^+$ 325.0296, found 325.0314.

1-苯基-2-甲磺酰基-1-酮(**3ab**): 产率 45% (65 mg), 淡黄色固体. m.p. 76~77 °C (lit.^[26] 98~99 °C); 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 7.98 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.66 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.63~7.59 (m, 1H), 7.50~7.46 (m, 1H), 7.31 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 5.16 (q, $J=7.2$ Hz, 1H), 2.43 (s, 2H), 1.56 (d, $J=6.8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 101 MHz) δ : 192.6, 145.3, 136.2, 134.0, 133.0, 129.8, 129.5, 129.1, 128.7, 64.9, 21.6, 13.2; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{16}H_{17}O_3S$ $[M+H]^+$ 289.0893, found 289.0916.

3.3 化合物 4 的合成

在室温下将 $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ (274 mg, 0.5 mmol) 添加到 **3l** (152 mg, 0.5 mmol) 的 MeCN (10 mL) 溶液中. 将反应混合物在 60 °C 下搅拌 10 h, TLC 检测反应进度, 反应基本完全后, 浓缩所得混合物, 将残余物溶于乙酸乙酯中. 用盐水洗涤有机层, 用 Na_2SO_4 干燥并浓缩得到粗产物, 用 EtOAc 和 THF 对混合物进行重结晶, 分离得到 4-溴苯甲酸(**4**), 产率 78% (78 mg), 白色固体. m.p. 252~253 °C; 1H NMR ($DMSO-d_6$, 400 MHz) δ : 13.17 (s, 1H), 7.86 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.71~7.69 (m, 2H); ^{13}C NMR ($DMSO-d_6$, 101 MHz) δ : 166.6, 131.7, 131.3, 130.0, 126.9; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_7H_6BrO_2$ $[M+H]^+$ 200.9546, found 200.9556.

辅助材料(Supporting Information) 所有产物的 1H NMR 和 ^{13}C NMR 图谱. 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>) 上下载.

References

- [1] Markitanov, M.; Timoshenko, V.; Shermolovich, Y. *J. Sulfur Chem.* **2014**, 35, 188.
- [2] Yang, H.; Carter, R.; Zakharov, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9238.
- [3] Curti, C.; Laget, M.; Carle, A.; Gellis, A.; Vanelle, P. *Eur. J. Med. Chem.* **2007**, 42, 880.
- [4] Xiang, J.; Ipek, M.; Suri, V.; Tam, M.; Xing, Y.; Huang, N.; Zhang, Y.; Tobin, J.; Mansour, T.; McKew, J. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, 15, 4396.
- [5] Xiang, J.; Ipek, M.; Suri, V.; Massefski, W.; Pan, N.; Ge, Y.; Tam, M.; Xing, Y.; Tobin, J.; Xu, X.; Tam, S. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, 15, 2865.
- [6] Peng, H.; Cheng, Y.; Ni, N.; Li, M.; Choudhary, G.; Chou, H.; Lu, C.; Tai, P.; Wang, B. *ChemMedChem* **2009**, 4, 1457.
- [7] Montgomery, J.; Brown, M.; Reilly, U.; Price, L.; Abramite, J.; Arcari, J.; Barham, R.; Che, Y.; Chen, J.; Chung, S.; Collantes, E.; Desbonnet, C.; Doroski, M.; Doty, J.; Engtrakul, J.; Harris, T.; Huband, M.; Knafels, J.; Leach, K.; Liu, S.; Marfat, A.; McAllister, L.; McElroy, E.; Menard, C.; Mitton-Fry, M.; Mullins, L.; Noe, M.; O'Donnell, J.; Oliver, R.; Penzien, J.; Plummer, M.; Shanmugasundaram, V.; Thoma, C.; Tomaras, A.; Uccello, D.; Vaz, A.; Wishka, D. *J. Med. Chem.* **2012**, 55, 1662.
- [8] Swenson, R.; Sowin, T.; Zhang, H. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 9182.
- [9] Mancheño, O.; Tangen, P.; Rohlmann, R.; Fröhlich, R.; Alemán, J.

- Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 984.
- [10] Chang, M.; Cheng, Y.; Lu, Y. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 6252.
- [11] Chang, M.; Chen, Y.; Chan, C. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 782.
- [12] Saraiva, M.; Costa, G.; Seus, N.; Schumacher, R.; Perin, G.; Paixão, M.; Luque, R.; Alves, D. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 6206.
- [13] Chang, M.; Chen, H.; Tsai, Y. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 1832.
- [14] Thomsen, M.; Handwerker, B.; Katz, S.; Belser, R. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 906.
- [15] Katritzky, A.; Abdel-Fattah, A.; Wang, M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1443.
- [16] Suryakiran, N.; Reddy, T.; Ashalatha, K.; Lakshman, M.; Venkateswarlu, Y. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3853.
- [17] Suryakiran, N.; Prabhakar, P.; Rajesh, K.; Suresh, V.; Venkateswarlu, Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *270*, 201.
- [18] Trost, B.; Curran, D. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1287.
- [19] Cooper, G.; Dolby, L. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 4675.
- [20] Mao, R.; Yuan, Z.; Li, Y.; Wu, J. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 8176.
- [21] Liu, T.; Zheng, D.; Ding, Y.; Fan, X.; Wu, J. *Chem.-Asian J.* **2017**, *12*, 465.
- [22] Gong, X.; Ding, Y.; Fan, X.; Wu, J. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 2999.
- [23] He, F.-S.; Yao, Y.; Xie, W.; Wu, J. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 9469.
- [24] Ye, S.; Li, X.; Xie, W.; Wu, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 1274.
- [25] Ghosh, S.; Samanta, S.; Ghosh, A. K.; Neogi, S.; Hajra, A. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 4552.
- [26] Tang, X.; Huang, L.; Xu, Y.; Yang, J.; Wu, W.; Jiang, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 4205.
- [27] Tang, Y.; Zhang, Y.; Wang, K.; Li, X.; Xu, X.; Du, X. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 7084.
- [28] Tang, Y.; Fan, Y.; Gao, H.; Li, X.; Xu, X. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 5616.
- [29] Yadav, V. K.; Srivastava, V. P.; Yadav, L. D. S. *Synlett* **2016**, *27*, 427.
- [30] Lu, Q.; Chen, J.; Liu, C.; Huang, Z.; Peng, P.; Wang, H.; Lei, A. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 24494.
- [31] Wang, H.; Wang, G.; Lu, Q.; Chiang, C.-W.; Peng, P.; Zhou, J.; Lei, A. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 14489.
- [32] Xu, J.; Shen, C.; Qin, X.; Wu, J.; Zhang, P.; Liu, X. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 3706.
- [33] Singh, A.; Chawla, R.; Yadav, L. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 2845.
- [34] Xiong, Y.; Weng, J.; Lu, G. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 1611.
- [35] Ning, Z.; Xu, Z.; Liu, R.; Du, Z. *Synth. Commun.* **2021**, *51*, 3492.
- [36] Xu, J.; Shen, C.; Qin, X.; Wu, J.; Zhang, P.; Liu, X. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 3706.
- [37] Rawat, V.; Reddy, P.; Sreedhar, B. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 5165.
- [38] Xia, J.; Huang, X.; You, S.; Cai, M. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, *33*, e5001.
- [39] Cai, S.; Chen, D.; Xu, Y.; Weng, W.; Li, L.; Zhang, R.; Huang, M. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 4205.
- [40] Kumar, N.; Kumar, A. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 9182.
- [41] Lin, B.; Kuang, J.; Chen, J.; Hua, Z.; Khakyzadeh, V.; Xia, Y. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 2647.
- [42] Tang, Y.; Zhang, Y.; Wang, K.; Li, X.; Xu, X.; Du, X. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 7084.
- [43] Katrun, P.; Songsichan, T.; Soorukram, D.; Pohmakotr, M.; Reutrakul, V.; Kuhakarn, C. *Synthesis* **2017**, *49*, 1109.
- [44] Deng, S.; Liang, E.; Wu, Y.; Tang, X. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 3955.
- [45] Yavari, I.; Shaabanzadeh, S. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 464.

(Zhao, C.)