

可见光诱导二氢喹唑啉酮碳碳键断裂与三氟甲基取代烯烃的
脱氟烷基化反应研究曹香雪^b 贾雅会^b 殷世纪^b 徐亮^b 韦玉^{*,b} 宋欢欢^{*,a}^(a) 石河子大学兵团能源发展研究院 新疆石河子 832003^(b) 石河子大学化学化工学院 化工绿色过程省部共建国家重点实验室培育基地 新疆石河子 832003

摘要 开发了一种可见光诱导的二氢喹唑啉酮碳碳键断裂产生烷基自由基,与三氟甲基取代烯烃发生脱氟烷基化的方法.该反应具有无金属参与、条件温和、无需碱或添加剂和底物适用范围广等优点,为合成各种烷基取代的偕二氟烯烃提供了一种便捷、高效的新方法.

关键词 可见光催化;二氢喹唑啉酮;碳碳键断裂;偕二氟烯烃; α -三氟甲基烯烃

Visible-Light-Induced C—C Bond Cleavage of Dihydroquinazolinones
with Trifluoromethyl-Substituted Olefins Defluorinated
Alkylation ReactionsCao, Xiangxue^b Jia, Yahui^b Yin, Shiji^b Xu, Liang^b Wei, Yu^{*,b} Song, Huanhuan^{*,a}^(a) Bingtuan Energy Development Institute, Shihezi University, Shihezi, Xinjiang 832003^(b) State Key Laboratory Incubation Base for Green Processing of Chemical Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi, Xinjiang 832003

Abstract The visible-light-induced C—C bond cleavage of dihydroquinazolinone to generate alkyl radicals for defluorinated alkylation reactions with α -trifluoromethyl alkene is reported. The method is featured as transition-metal-free, mild conditions, base- or additive-free, and has a wide range of substrate applicability, which provides a convenient and efficient new method for the synthesis of various alkyl-substituted *gem*-difluoroalkene.

Keywords visible-light catalysis; dihydroquinazolinone; C—C bond cleavage; *gem*-difluoroalkene; α -trifluoromethyl alkene

酮类化合物广泛存在于医药和生物质资源中,是有机合成中重要的合成砌块^[1],将烷基酮进行有效的官能团化是一个备受关注的研究领域^[2].C=O键的亲电性以及烯醇式的亲核性,导致酮类化合物易发生加成反应.李朝军课题组^[3]发展了过渡金属催化酮或醛衍生物脞的C=O键的脱氧偶联反应.由于酮 α -位存在惰性C(sp³)—C(sp³)键,近年来,化学家们已经发展了过渡金属催化环烷酮的碳碳键断裂^[4]和自由基介导的酮衍生物^[5]的碳碳键断裂的新策略和新方法.然而由于上述策略仍存在较多弊端,比如昂贵的金属催化剂的使用和预装官能团化的复杂性,因此开发新型的酮类化合物的 α -碳碳键断裂官能团转化仍然是一项具有挑战性的任

务^[6].最近,Zhu^[7]、Martin^[8]、Sahoo^[9]、Yatham^[10a]和Shang^[10b]等团队报道了酮可以简单高效转化为二氢喹唑啉酮衍生物,然后通过可见光氧化还原催化和过氧化物氧化等策略诱导C(sp³)—C(sp³)键断裂,实现官能团转化,是一种新型的高效构建C(sp³)—C(sp³)或C(sp³)—X键的方法(Scheme 1, a).这种由二氢喹唑啉酮衍生物出发实现烷基自由基的官能团转化策略,丰富了酮类化合物在有机合成中的应用,但也存在一定的局限性,比如化学计量的碱、过氧化物或者昂贵的过渡金属催化剂的使用,导致其工业化进程受到限制.因此开发经济、绿色的方法将其应用在更为丰富的化学转化当中,仍具有重要意义.

* Corresponding authors. E-mail: yuweichem@shzu.edu.cn; songhh@shzu.edu.cn

Received November 26, 2023; revised January 24, 2024; published online February 7, 2024.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22061036, 21963010).

国家自然科学基金(Nos. 22061036, 21963010)资助项目.

氟原子具有较小的原子半径和强的吸电子诱导效应以及低的可极化率, 将一个或者多个氟原子引入有机分子中, 通常可以增加分子的代谢稳定性, 改变分子的亲脂性/亲水性平衡, 在制药、农化学和材料科学领域发挥着重要的作用^[11]. 因此, 将氟原子或含氟基团引入有机分子已成为有机化学的一个核心课题. 作为有机氟化合物的一个分支, 偕二氟烯烃的空间位阻和电子分布与酮类似, 因此被认为是一类独特的含氟结构, 由于其独特的结构在农业和药物分子中起着重要作用^[12]. 因此开发合成结构多样的二氟烯烃的新方法具有重要意义. 在过去几十年的研究中, 从简单易得的 α -三氟甲基烯烃出发, 实现偕二氟烯烃类化合物的制备是一种直接有效的策略. 其中经典的合成方法包括在强碱条件下或者使用有机金属试剂, 与 α -三氟甲基烯烃发生亲核加成得到偕二氟烯烃化合物^[13]. 近年来, 随着自由基化学的快速发展, 过渡金属催化或者可见光催化的单电子转移(SET)过程也被应用在偕二氟烯烃的制备中^[14](Scheme 1, b). 然而, 尽管 α -三氟甲基烯烃类化合物的脱氟烷基化方法已经取得了一定的进展, 但是, 开发新型的自由基前体, 并且在无金属条件下合成偕二氟烯烃仍然是该研究领域的热点之一.

基于对光氧化还原催化^[15]和脱氟烷基化方面的兴趣, 设想以二氢喹唑啉酮衍生物为自由基前体, 将其拓展至 α -三氟甲基烯烃的脱氟烷基化反应. 本研究使用4CzIPN作为非金属光催化剂, 无需添加任何额外添加剂, 使用酮衍生的二氢喹唑啉酮作为自由基前体, 与 α -三氟甲基烯烃在温和的条件下可以高效制备偕二氟烯烃类化合物. 反应的底物普适性考察表明, 广泛的酮衍生物和 α -三氟甲基烯烃均能以优异的产率提供结构多

样的偕二氟烯烃产物(Scheme 1, c). 该研究拓展了二氢喹唑啉酮作为烷基自由基前体在无金属可见光催化下的反应类型, 为偕二氟烯烃类化合物的合成提供了一个简单实用的方法.

1 结果与讨论

首先选用环己基甲基酮与2-氨基苯甲酰胺发生缩合反应得到二氢喹唑啉酮衍生物**1a**. 随后以二氢喹唑啉酮衍生物**1a**和芳基 α -三氟甲基烯烃**2a**作为模板底物进行探索. 经过一系列的条件筛选, 最终获得该反应的最优条件: 0.1 mmol 芳基 α -三氟甲基烯烃**2a** (1.0 equiv.), 1.5 equiv.的二氢喹唑啉酮衍生物**1a**, 以2 mol% 4CzIPN为光催化剂, 使用二甲基亚砜(0.1 mol/L)作为溶剂, 在氩气氛下, 10 W 450 nm的蓝光照射, 室温反应12 h, 以80%的分离产率得到目标产物**3a**. 控制实验证明, 光敏剂和光源是必要条件(表1, Entries 2, 3), 空气氛围下反应基本上不能发生(表1, Entry 4). 基于我们课题组在氨基喹啉二芳基硼(AQDAB)作为有机光催化剂方面的研究^[15], 当使用AQDAB作为光催化剂时反应并不能很好地进行, 只能以40%的产率得到目标产物(表1, Entry 5). 接下来对溶剂筛选表明, 常用的极性溶剂 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)和 N -甲基吡咯烷酮(NMP)产率都有明显下降(表1, Entries 6, 7), 乙腈(MeCN)、甲醇(MeOH)、乙酸乙酯(EtOAc)、四氢呋喃(THF)作为溶剂时反应无法得到目标化合物, 原料有大量剩余(表1, Entries 6~13). 非极性溶剂二氯甲烷(DCM)、甲基叔丁基醚(MTBE)作为溶剂时反应也无法顺利进行(表1, Entries 12, 13). 随后将光源换成455 nm时, 产率下降到74%(表1, Entry 14). 在获得了最优反应条件后, 考察了反应的底物适

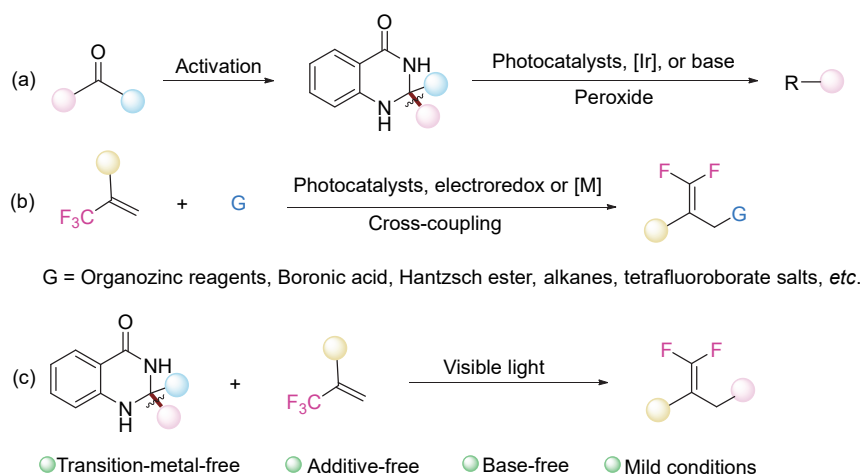


图1 (a)酮衍生的二氢喹唑啉酮作为自由基前体的反应、(b)偕二氟烯烃类化合物的合成方法和(c)酮衍生的二氢喹唑啉酮作为自由基前体用于合成偕二氟烯烃

Scheme 1 (a) Ketone-derived dihydroquinazolinone radical precursor, (b) method for synthesizing *gem*-difluoroalkenes, and (c) use of ketone-derived dihydroquinazolinone derivatives for providing radicals for synthesizing *gem*-difluoroalkenes

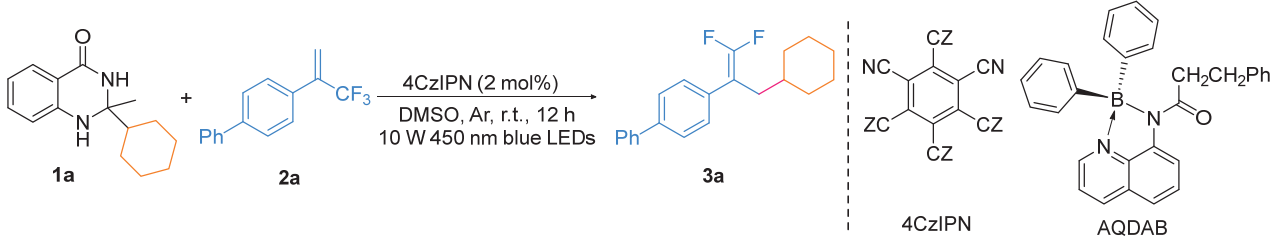
用范围(表 2). 首先对三氟甲基取代烯烃底物进行了考察, 从实验结果可以看出, 当苯环对位带有不同的取代基时, 反应都能以良好至优秀的产率得到目标化合物(3b~3h), 对位带有给电子基(Me, *t*-Bu, OMe, SMe, OPh)时, 产率略有下降, 可能是由于取代基的给电子诱导效应影响了自由基中间体被还原成碳负离子的效率. 对位带有卤素取代基(Cl, Br)时, 反应也可以顺利地发生. 当苯环间位带有不同的取代基, 反应可以得到相应的目标化合物(3i~3k), 其中强吸电子基团(CN)有利于反应的进行, 能够以 95% 的产率得到目标产物 3k. 还考察了苯环邻位甲基取代的烯烃, 反应产率没有明显的下降, 能够以 75% 的产率得到目标产物 3l, 说明反应受烯烃上的空间位阻效应影响不明显. 此外, 考察了其他类型的烯烃, 如 2-萘烯以及含有杂原子的苯并呋喃、苯并噻烷类烯烃也表现出良好的耐受性, 能以 52%~95% 的产率得到目标产物(3m~3p). 紧接着对二氢喹啉酮类底物进行了普适性考察, 碳碳键断裂产生的二级烷基自由基包括: 异丙基自由基、环戊基自由基、四氢吡喃自由基均能够顺利地得到目标产物(3q~3s). 碳碳键断裂产生的三级烷基自由基也能以 72% 的产率得到目标化合物 3t. 当 R¹ 为一级苄基碳自由基时, 得到 27% 产率的目标产物 3u. 而在标准条件下, 当 R¹ 为苯基时, 不管 R³ 为甲基还是苯基(1v~1z), 都无法进行反应得到目标

产物. 当 R³ 为苯基, R¹ 为正丁基 1aa 或三氟甲基 1ab 时, 都产生痕量产物, 可能是因为一级碳自由基的反应活性没有苄基自由基活性高导致的.

随后对反应的机理进行了探究, 在标准条件下向反应中加入 2.0 equiv. 的四甲基哌啶氧化物(TEMPO), 反应被完全抑制, 说明反应过程中可能经历了自由基的历程. 为了证明光照对实验的重要性, 做了一组开关灯实验: (1)反应 3 h 的产率为 22%; (2)经过 3 h 光照后又将其置于黑暗条件下继续反应 3 h 的产率为 23%; (3)反应 9 h 的产率为 68%; (4)经过 9 h 光照后又将其置于黑暗条件下继续反应 3 h 的产率为 71%. 上述结果表明, 反应在光照存在下能够顺利地进行反应, 无光条件下反应被抑制, 继续光照反应又继续进行, 说明了持续的光照是反应进行的必要条件, 在一定程度上排除了自由基链式反应的可能性. 根据实验结果和相关文献^[8-9]报道, 提出了一种可能的反应机理(Scheme 3): 首先光敏剂 4CzIPN 在光照下变为激发态的光敏剂 4CzIPN*, 随后与底物 1a 发生单电子转移(SET)过程, 光敏剂被还原淬灭得到 4CzIPN⁻, 底物 1a 被氧化为自由基阳离子中间体 A. 中间体 A 在恢复芳香性的驱动力下发生 β-碳碳键断裂和质子化过程得到副产物 E 和环己基自由基 B. 随后环己基自由基 B 与芳基三氟甲基烯烃 2a 发生自由基加成得到自由基中间体 C, 继而被 4CzIPN⁻ 单电子还原为碳负

表 1 脱氟烷基化反应条件筛选^a

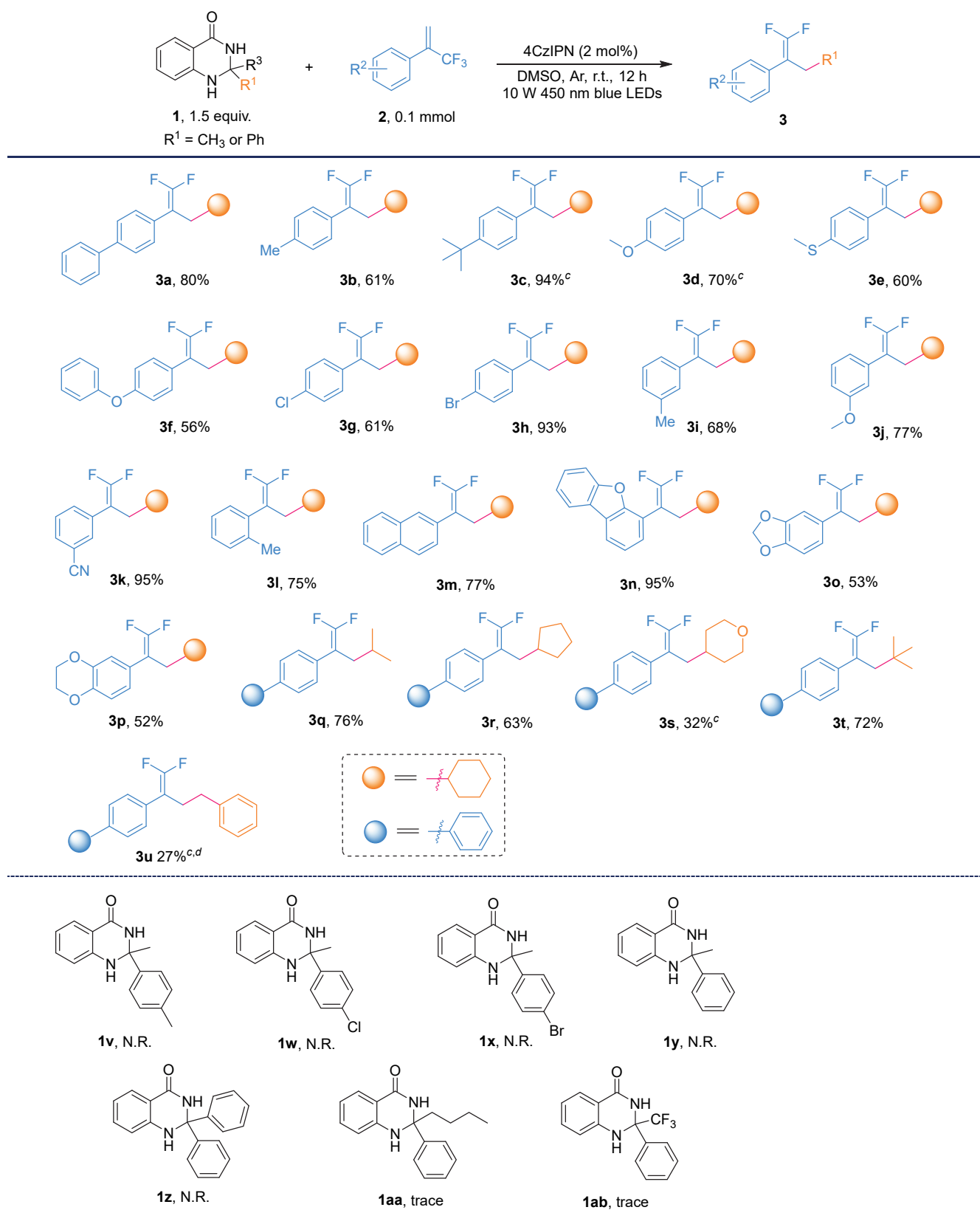
Table 1 Optimization of defluoroalkylation reaction conditions



Entry	Variations from the standard condition	Yield ^b /%
1	None	80
2	Without 4CzIPN	N.R. ^c
3	Without light	N.R. ^c
4	Air instead of Ar	Trace
5	AQDAB instead of 4CzIPN	40
6	DMF (1.0 mL) instead of DMSO (1.0 mL)	60
7	NMP (1.0 mL) instead of DMSO (1.0 mL)	30
8	MeCN (1.0 mL) instead of DMSO (1.0 mL)	Trace
9	MeOH (1.0 mL) instead of DMSO (1.0 mL)	Trace
10	EA (1.0 mL) instead of DMSO (1.0 mL)	N.R. ^c
11	THF (1.0 mL) instead of DMSO (1.0 mL)	Trace
12	DCM (1.0 mL) instead of DMSO (1.0 mL)	N.R. ^c
13	MTBE (1.0 mL) instead of DMSO (1.0 mL)	N.R. ^c
14	455 nm blue LEDs instead of 450 nm blue LEDs	74

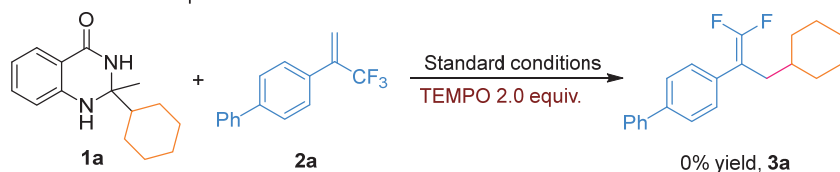
^a Reaction conditions: 1a (0.15 mmol), 2a (0.1 mmol, 1.0 equiv.), DMSO (1.0 mL), 4CzIPN (2.0 mol%), Ar, 10 W 450 nm blue LEDs, r.t., 12 h. ^b Isolated yields. ^c N.R. = No reaction.

表 2 脱氟烷基化底物范围^{a,b}
Table 2 Scope of defluoroalkylations



^a Reaction conditions: 1a (0.15 mmol), 2a (0.1 mmol, 1.0 equiv.), DMSO (1.0 mL), 4CzIPN (2.0 mol%), Ar, 10 W 450 nm blue LEDs, r.t., 12 h. ^b Isolated yields. ^c Reacted for 24 h. ^d R³ = Ph, ^e N.R. = No reaction.

Radical inhibition experiments



Light-on-off experiments

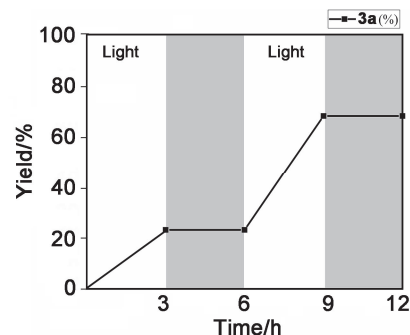


图2 机理探究实验和开关灯实验

Scheme 2 Mechanism and light on/off experiments

Proposed mechanism

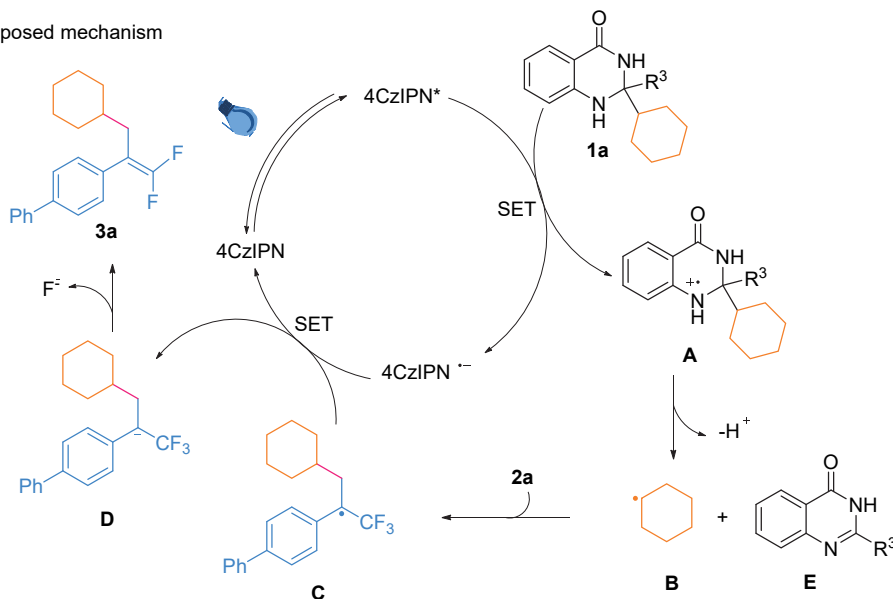


图3 脱氟烷基化反应可能的机理

Scheme 3 Proposed mechanism of defluoroalkylation reaction

离子中间体 **D**, 最后发生氟负消除过程得到最终产物 **3a**, 光敏剂被氧化淬灭继而完成光催化循环。

2 结论

综上所述, 利用酮衍生的二氢喹啉酮衍生物作为自由基前体, 以 α -三氟甲基烯烃为自由基接受体, 高效合成了一系列烷基取代的偕二氟烯烃类化合物, 拓展了二氢喹啉酮类化合物的新的转化。该反应在无金属可见光氧化还原催化下进行, 无需添加化学计量的碱, 底物耐受性强, 且官能团兼容性较好, 为偕二氟烯烃类化合物的合成提供了一条崭新的途径。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

^1H NMR (400 MHz), ^{13}C NMR (101 MHz)和 ^{19}F NMR (376 MHz)采用 Bruker Ascend-400 MHz 核磁共振仪测定。柱层析使用青岛海洋化工生产的 200~300 目

硅胶, 实验所用溶剂、试剂均为市售溶剂, 未经后续纯化处理。

3.2 实验方法

3.2.1 化合物 **3** 的制备

以化合物 **3a** 的合成例。在装有磁子的干燥 Schlenk 反应管中加入 2-环己基-2-甲基-2,3-二氢喹啉-4(1*H*)-酮(33.7 mg, 0.15 mmol)、4-(3,3,3-三氟丙烯-2-基)-1,1'-联苯(24.8 mg, 0.1 mmol)以及 4CzIPN (1.6 mg, 0.002 mmol), 随后通过双排管置换氩气三次, 在氩气氛围下加入溶剂 DMSO (1.0 mL)。将反应在室温下使用 10 W 455 nm blue LEDs 照射 12 h。反应结束后, 向反应中加入 10 mL 水淬灭, 然后用乙酸乙酯(10 mL $\times$ 3)萃取反应混合物。合并的有机相用饱和食盐水(5.0 mL $\times$ 2)洗涤, 用无水 Na_2SO_4 干燥。有机相经浓缩、柱层析(硅胶)纯化得到目标产物 **3a**, 洗脱液为石油醚。称量纯化后的产品计算收率, 并进行氢谱、碳谱、氟谱、高分辨质谱、红外光谱以及熔点等表征。

3.2.2 二氢喹唑啉酮类化合物(1a~1aa)的制备

以 2-环己基-2-甲基-2,3-二氢喹唑啉-4(1H)-酮为例。将磁子放入干燥的 50 mL 烧瓶中并加入 2-氨基苯甲酰胺(1.36 g, 10.0 mmol)、1-环己基乙烷-1-酮(1.33 g, 10.5 mmol), I₂ (0.13 g, 0.05 mmol)和 DMF (15 mL)。将混合物置于 50~80 °C 下搅拌反应 4~8 h。薄层色谱(TLC)监测反应完全转化后, 将反应冷却至室温。随后加入水(50 mL)至混合物中产生沉淀物, 反应液经过抽滤收集滤渣得到粗产品。将粗产品用水洗涤并通过乙醇重结晶, 得到二氢喹唑啉酮。

3.2.3 2-三氟甲基-2-苯基-2,3-二氢喹唑啉-4(1H)-酮(1ab)的制备

将磁子放入干燥的 50 mL 烧瓶中并加入 2-氨基苯甲酰胺(0.95 g, 7.0 mmol), 2',2',2'-三氟苯乙酮(1.58 g, 9.1 mmol), 对甲苯磺酸(0.13 g, 1.4 mmol), 甲苯(34 mL)和 DMF (4 mL)。将混合物置于 108 °C 下搅拌反应 12-48 h。TLC 监测反应完全转化后, 将反应冷却至室温。然后用乙酸乙酯萃取反应混合物。合并的有机相用饱和食盐水洗涤, 接着用无水 Na₂SO₄ 干燥。有机相经浓缩、柱层析(硅胶)纯化得到目标产物 **1ab**, 洗脱液为石油醚/乙酸乙酯。

3.2.4 芳基三氟甲基烯烃的制备

以 4-(3,3,3-三氟-1-丙烯-2-基)-1,1'-联苯为例。在装有磁子的 100 mL Schlenk 反应管中, 加入[1,1'-联苯]-4-硼酸(0.99 g, 5.0 mmol)、二(三苯基膦)氯化钯(0.11 g, 0.15 mmol)和碳酸钾(2.76 g, 20.0 mmol)。随后通过双排管置换氩气三次, 在氩气氛围下加入四氢呋喃(15.15 mL, 0.33 mol/L)和 H₂O (10.0 mL, 0.5 mol/L)。在加入 2-溴-3,3,3-三氟丙烯(1.75 g, 10.0 mmol)后, 混合溶液在 60 °C 下搅拌过夜, TLC 监测反应完全转化后。通过柱层析纯化混合物, 洗脱液为石油醚/乙酸乙酯, 得到相应的三氟甲基烯烃。

3.3 化合物表征

4-(3-环己基-1,1-二氟丙-1-烯-2-基)-1,1'-联苯(**3a**)^[16]: 25.0 mg, 80% yield, 无色液体。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.62~7.58 (m, 4H), 7.47~7.35 (m, 5H), 2.33~2.30 (m, 2H), 1.73~1.61 (m, 5H), 1.31~1.27 (m, 1H), 1.15~1.13 (m, 3H), 0.99~0.93 (m, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 154.1 (dd, J =291.9, 287.4 Hz), 140.6, 139.8, 133.1 (t, J =4.5 Hz), 128.8, 128.6 (t, J =3.3 Hz), 127.3, 127.03, 126.99, 90.8 (dd, J =22.3, 12.3 Hz), 35.7, 35.1, 32.9, 26.4, 26.1; ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ : -90.7 (d, J =43.2 Hz, 1F), -91.2 (d, J =43.2 Hz, 1F)。

1-(3-环己基-1,1-二氟丙-1-烯-2-基)-4-甲基苯

(**3b**)^[16]: 15.5 mg, 61% yield, 无色液体。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.22~7.13 (m, 4H), 2.36 (s, 3H), 2.27~2.24 (m, 2H), 1.70~1.64 (m, 5H), 1.27~1.25 (m, 1H), 1.12 (s, 3H), 0.93~0.88 (m, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 153.9 (dd, J =290.6, 286.7 Hz), 136.8, 131.1 (dd, J =4.4, 2.9 Hz), 129.1, 128.1 (t, J =3.2 Hz), 90.8 (dd, J =21.8, 13.0 Hz), 35.6, 35.2, 32.9, 26.4, 26.0, 21.1; ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ : -91.9 (d, J =45.5 Hz, 1F), -92.2 (d, J =45.5 Hz, 1F)。

1-叔丁基-4-(3-环己基-1,1-二氟丙-1-烯-2-基)苯(**3c**)^[14d]: 27.5 mg, 94% yield, 无色液体。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.37~7.35 (m, 2H), 7.25~7.23 (m, 2H), 2.27~2.24 (m, 2H), 1.70~1.64 (m, 4H), 1.60~1.59 (m, 1H), 1.32 (s, 9H), 1.30~1.26 (m, 1H), 1.15~1.11 (m, 3H), 0.96~0.88 (m, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 154.0 (dd, J =291.1, 286.5 Hz), 149.9, 131.0 (t, J =3.4 Hz), 127.8 (t, J =3.4 Hz), 125.3, 90.7 (dd, J =21.9, 12.4 Hz), 35.6, 35.2, 34.5, 32.9, 31.3, 26.4, 26.1; ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ : -91.4 (d, J =45.1 Hz, 1F), -91.9 (d, J =44.7 Hz, 1F)。

1-(3-环己基-1,1-二氟丙-1-烯-2-基)-4-甲氧基苯(**3d**)^[16]: 18.6 mg, 70% yield, 无色液体。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.24~7.22 (m, 2H), 6.90~6.87 (m, 2H), 3.82 (s, 3H), 2.25~2.22 (m, 2H), 1.69~1.60 (m, 5H), 1.26~1.22 (m, 1H), 1.14~1.09 (m, 3H), 0.95~0.86 (m, 2H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ : 158.5, 153.9 (dd, J =290.1, 286.5 Hz), 129.4 (t, J =3.2 Hz), 126.2 (dd, J =4.3, 3.0 Hz), 113.8, 90.5 (dd, J =22.0, 12.9 Hz), 55.2, 35.6 (d, J =2.3 Hz), 35.3, 32.8, 26.4, 26.1; ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ : -92.3 (d, J =47.0 Hz, 1F), -92.7 (d, J =46.6 Hz, 1F)。

(4-(3-环己基-1,1-二氟丙-1-烯-2-基)苯基)(甲基)硫酸(**3e**)^[17]: 16.9 mg, 60% yield, 黄色液体。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.23~7.20 (m, 4H), 2.49 (s, 3H), 2.26~2.23 (m, 2H), 1.67~1.61 (m, 5H), 1.26~1.25 (m, 1H), 1.19~1.10 (m, 3H), 0.95~0.86 (m, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 153.9 (dd, J =291.3 Hz, 281.1 Hz), 137.2, 130.8 (t, J =4.4 Hz), 128.6 (t, J =3.3 Hz), 126.4, 90.6 (dd, J =21.0 Hz, 11.2 Hz), 35.7, 35.07, 32.8, 26.4, 26.0, 15.7; ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃) δ : -91.1 (d, J =44.0 Hz, 1F), -91.6 (d, J =44.0 Hz, 1F)。

1-(3-环己基-1,1-二氟丙-1-烯-2-基)-4-苯氧基苯(**3f**)^[18]: 18.4 mg, 56% yield, 无色液体。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.38~7.32 (m, 2H), 7.27~7.25 (m, 2H), 7.13 (t, J =7.2 Hz, 1H), 7.06~7.03 (m, 2H), 6.99~6.96

(m, 2H), 2.27~2.24 (m, 2H), 1.69~1.61 (m, 5H), 1.28~1.24 (m, 1H), 1.16~1.11 (m, 3H), 0.97~0.88 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 156.8, 156.4, 154.0 (dd, $J=289.2$, 286.9 Hz), 129.8, 129.6 (t, $J=3.3$ Hz), 128.8 (dd, $J=4.5$, 3.1 Hz), 123.5, 119.2, 118.4, 90.4 (dd, $J=22.4$, 12.6 Hz), 35.7 (t, $J=2.2$ Hz), 35.3, 32.8, 26.4, 26.1; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -91.6 (d, $J=47.7$ Hz, 1F), -92.0 (d, $J=45.1$ Hz, 1F).

1-氯-4-(3-环己基-1,1-二氟丙-1-烯-2-基)苯(**3g**)^[16]: 16.5 mg, 61% yield, 无色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.33~7.29 (m, 2H), 7.25~7.23 (m, 2H), 2.27~2.24 (m, 2H), 1.67~1.60 (m, 5H), 1.26~1.19 (m, 1H), 1.17~1.12 (m, 3H), 0.95~0.87 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 154.0 (dd, $J=291.8$, 287.7 Hz), 132.9, 132.6 (dd, $J=4.8$, 3.3 Hz), 129.6 (t, $J=3.3$ Hz), 128.6, 90.3 (dd, $J=22.9$, 12.5 Hz), 35.7, 35.1, 32.8, 26.3, 26.0; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -90.5 (d, $J=42.5$ Hz, 1F), -91.1 (d, $J=42.5$ Hz, 1F).

1-溴-4-(3-环己基-1,1-二氟丙-1-烯-2-基)苯(**3h**)^[17]: 29.3 mg, 93% yield, 无色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.49~7.46 (m, 2H), 7.18 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 2.26~2.23 (m, 2H), 1.67~1.55 (m, 4H), 1.60 (s, 1H), 1.22~1.20 (m, 1H), 1.12~1.06 (m, 3H), 0.95~0.86 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 153.9 (dd, $J=291.9$ Hz, 287.7 Hz), 133.1 (dd, $J=4.7$ Hz, 3.2 Hz), 131.6, 129.9 (t, $J=3.3$ Hz), 121.0, 90.4 (dd, $J=22.8$ Hz, 12.4 Hz), 35.7 (t, $J=2.2$ Hz), 35.0, 32.8, 26.3, 26.0; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -90.4 (d, $J=42.1$ Hz, 1F), -90.9 (d, $J=42.1$ Hz, 1F).

1-(3-环己基-1,1-二氟丙-1-烯-2-基)-3-甲基苯(**3i**)^[14b]: 17.0 mg, 68% yield, 无色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.26 (t, $J=6.8$ Hz, 1H), 7.13~7.09 (m, 3H), 2.38 (s, 3H), 2.29~2.26 (m, 2H), 1.72~1.62 (m, 5H), 1.31~1.25 (m, 2H), 1.15~1.12 (m, 2H), 0.99~0.89 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 154.1 (dd, $J=290.7$, 286.9 Hz), 138.1, 134.3 (dd, $J=4.2$, 2.7 Hz), 129.2 (t, $J=3.1$ Hz), 128.4, 128.1, 125.6 (t, $J=3.0$ Hz), 91.3 (dd, $J=21.7$, 13.2 Hz), 35.8 (t, $J=2.3$ Hz), 35.5, 33.1, 26.6, 26.2, 21.7; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -90.6 (d, $J=44.7$ Hz, 1F), -90.9 (d, $J=44.7$ Hz, 1F).

1-(3-环己基-1,1-二氟丙-1-烯-2-基)-3-甲氧基苯(**3j**)^[16]: 20.5 mg, 77% yield, 无色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.28~7.24 (m, 1H), 6.89 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.85 (s, 1H), 6.82~6.80 (m, 1H), 3.81 (s, 3H), 2.26~2.23 (m, 2H), 1.69~1.59 (m, 5H), 1.29~1.22 (m, 1H),

1.14~1.09 (m, 3H), 0.96~0.83 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 159.5, 154.0 (t, $J=289.2$ Hz), 135.4, 129.4, 120.7 (t, $J=3.1$ Hz), 114.4 (t, $J=3.3$ Hz), 112.24, 91.0 (t, $J=17.5$ Hz), 55.2, 35.7, 35.3, 32.9, 26.4, 26.0; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -91.1 (s, 2F).

3-(3-环己基-1,1-二氟丙-1-烯-2-基)苯甲腈(**3k**)^[14b]: 24.8 mg, 95% yield, 无色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.59 (s, 1H), 7.57~7.53 (m, 2H), 7.48~7.44 (m, 1H), 2.94~2.63 (m, 2H), 1.68~1.60 (m, 5H), 1.22~1.18 (m, 1H), 1.14~1.06 (m, 3H), 0.97~0.87 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 154.3 (dd, $J=293.3$ Hz, 289.2 Hz), 135.6 (dd, $J=5.2$ Hz, 3.3 Hz), 132.6 (t, $J=3.3$ Hz), 131.7 (t, $J=3.4$ Hz), 130.7, 129.3, 118.6, 112.8, 89.9 (dd, $J=23.9$ Hz, 11.9 Hz), 35.7 (t, $J=2.2$ Hz), 34.8, 32.8, 26.2, 25.9; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -88.7 (d, $J=38.7$ Hz, 1F), -89.8 (d, $J=39.1$ Hz, 1F).

1-(3-环己基-1,1-二氟丙-1-烯-2-基)-2-甲基苯(**3l**)^[14b]: 18.8 mg, 75% yield, 无色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.26~7.22 (m, 2H), 7.21~7.18 (m, 1H), 7.15~7.13 (m, 1H), 2.28 (s, 3H), 2.18~2.15 (m, 2H), 1.73~1.67 (m, 5H), 1.22~1.14 (m, 4H), 1.00~0.89 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 153.0 (dd, $J=288.3$, 285.6 Hz), 136.8, 133.7 (d, $J=4.7$ Hz), 130.3, 129.7 (d, $J=3.2$ Hz), 127.6, 125.7, 89.7 (dd, $J=21.9$, 17.0 Hz), 36.8, 35.5 (t, $J=2.5$ Hz), 33.2, 26.4, 26.1, 19.5; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -89.7 (d, $J=45.5$ Hz, 1F), -94.4 (d, $J=45.5$ Hz, 1F).

2-(3-环己基-1,1-二氟丙-1-烯-2-基)萘(**3m**)^[16]: 22.0 mg, 77% yield, 无色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.85~7.77 (m, 4H), 7.52~7.44 (m, 3H), 2.40~2.38 (m, 2H), 1.74~1.71 (m, 2H), 1.67~1.65 (m, 2H), 1.59~1.55 (m, 1H), 1.33~1.27 (m, 1H), 1.15~1.08 (m, 3H), 1.00~0.92 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 154.2 (dd, $J=291.5$, 287.3 Hz), 133.3, 132.4, 131.6 (dd, $J=4.4$, 3.0 Hz), 128.0, 127.9, 127.6, 127.3 (t, $J=3.3$ Hz), 126.2 (t, $J=3.1$ Hz), 126.2, 126.0, 91.2 (dd, $J=22.4$, 12.5 Hz), 35.7 (t, $J=2.3$ Hz), 35.3, 32.9, 26.4, 26.0; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -90.9 (d, $J=43.6$ Hz, 1F), -91.5 (d, $J=43.6$ Hz, 1F).

4-(3-环己基-1,1-二氟丙-1-烯-2-基)二苯并[b,d]呋喃(**3n**)^[17]: 31.0 mg, 95% yield, 无色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.98 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.93~7.90 (m, 1H), 7.62 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.51~7.47 (m, 1H), 7.39~7.35 (m, 3H), 2.52~2.47 (m, 2H), 1.78~1.58 (m, 5H), 1.25~1.94 (m, 1H), 1.15~1.06 (m, 3H), 1.00~0.95 (m,

2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 156.06, 153.8 (dd, $J=296.4$ Hz, 288.3 Hz), 127.8 (t, $J=2.4$ Hz), 127.3, 124.5, 124.2, 122.8, 122.7, 120.6, 119.9, 118.7 (dd, $J=5.3$ Hz, 2.2 Hz), 111.8, 87.0 (dd, $J=25.3$ Hz, 14.7 Hz), 35.9 (t, $J=2.2$ Hz), 35.2, 32.8, 26.4, 26.0; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -87.9 (d, $J=39.5$ Hz, 1F), -91.4 (d, $J=39.5$ Hz, 1F).

5-(3-环己基-1,1-二氟丙-1-烯-2-基)苯并[D][1,3]二氧杂环戊烯(**3o**)^[19]: 14.8 mg, 53% yield, 无色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.81~6.75 (m, 3H), 5.97 (s, 2H), 2.22~2.19 (m, 2H), 1.68~1.60 (m, 5H), 1.26~1.19 (m, 1H), 1.14~1.11 (m, 3H), 0.92~0.83 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 153.9 (t, $J=288.6$ Hz), 147.6, 146.6, 127.8 (d, $J=1.7$ Hz), 121.8 (t, $J=3.2$ Hz), 108.8 (t, $J=3.3$ Hz), 108.2, 101.1, 90.8 (dd, $J=19.0$, 16.7 Hz), 35.6 (t, $J=2.2$ Hz), 35.5, 32.8, 26.4, 26.1; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -92.1 (d, $J=1.1$ Hz, 2F).

6-(3-环己基-1,1-二氟丙-1-烯-2-基)-2,3-二氢苯并[b][1,4]二噁烷(**3p**)^[20]: 15.3 mg, 52% yield, 黄色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.85~6.77 (m, 3H), 4.27 (s, 4H), 2.22~2.19 (m, 2H), 1.68~1.65 (m, 4H), 1.26~1.11 (m, 5H), 0.89~0.85 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 153.9 (dd, $J=290.2$, 286.8 Hz), 143.2, 142.6, 127.3 (dd, $J=3.7$, 2.1 Hz), 121.5~121.4 (m), 117.13~117.07 (m), 90.4 (dd, $J=21.5$, 13.6 Hz), 64.4, 35.6, 35.2, 32.8, 26.4, 26.0; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -91.9 (d, $J=45.5$ Hz, 1F), -92.1 (d, $J=45.5$ Hz, 1F).

4-(1,1-二氟-4-甲基-1-戊烯-2-基)-1,1'-联苯(**3q**)^[14d]: 20.7 mg, 76% yield. 白色固体, m.p. 54.1~59.7 °C (lit.^[19] 53.8~54.2 °C); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.62~7.55 (m, 4H), 7.46~7.42 (m, 2H), 7.41~7.38 (m, 2H), 7.37~7.33 (m, 1H), 2.33~2.30 (m, 2H), 1.68~1.60 (m, 1H), 0.92 (d, $J=6.8$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ : 154.1 (dd, $J=291.5$, 287.5 Hz), 140.6, 139.9, 132.9 (t, $J=3.2$ Hz), 128.8, 128.6 (t, $J=3.3$ Hz), 127.3, 127.1, 127.0, 91.4 (dd, $J=22.1$, 12.6 Hz), 36.5, 26.5 (t, $J=2.3$ Hz), 22.1; ^{19}F NMR (CDCl_3 , 376 MHz) δ : -91.0 (d, $J=43.6$ Hz, 1F), -91.5 (d, $J=43.2$ Hz, 1F).

4-(3-环戊基-1,1-二氟丙-1-烯-2-基)-1,1'-联苯(**3r**)^[14d]: 18.8 mg, 63% yield. 白色固体, m.p. 57.2~58.0 °C (lit.^[19] 56.8~57.3 °C); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.63~7.59 (m, 4H), 7.48~7.40 (m, 4H), 7.38~7.35 (m, 1H), 2.46~2.43 (m, 2H), 1.91~1.84 (m, 1H), 1.73~1.62 (m, 4H), 1.53~1.48 (m, 2H), 1.23~1.17 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 154.0 (dd, $J=$

291.2, 287.2 Hz), 140.6, 139.9, 133.0 (dd, $J=4.4$, 3.1 Hz), 128.8, 128.7, 127.3, 127.0, 127.0, 92.0 (dd, $J=21.9$, 12.3 Hz), 38.3, 33.4, 32.1, 25.0; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -91.5 (d, $J=44.7$ Hz, 1F), -91.9 (d, $J=44.4$ Hz, 1F).

4-(2-([1,1'-联苯]-4-基)-3,3-二氟烯丙基)四氢-2H-吡喃(**3s**)^[14d]: 10.1 mg, 32% yield, 无色液体. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.62~7.59 (m, 4H), 7.45 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.40~7.34 (m, 3H), 3.95~3.91 (m, 2H), 3.32~3.25 (m, 2H), 2.41~2.38 (m, 2H), 1.61~1.53 (m, 3H), 1.38~1.26 (m, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 154.2 (dd, $J=292.0$, 288.1 Hz), 140.4, 140.1, 132.6 (dd, $J=4.3$, 3.3 Hz), 128.8, 128.5 (t, $J=3.2$ Hz), 127.4, 127.2, 127.0, 90.1 (dd, $J=22.0$, 13.1 Hz), 67.8, 34.6, 33.3, 32.6; ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ : -90.1 (d, $J=41.7$ Hz, 1F), -90.1 (d, $J=42.1$ Hz, 1F).

4-(1,1-二氟-4,4-二甲基-1-戊烯-2-基)-1,1'-联苯(**3t**)^[14d]: 20.6 mg, 72% yield, 无色液体. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.63~7.61 (m, 4H), 7.47~7.39 (m, 4H), 7.37~7.33 (m, 1H), 2.40~2.38 (m, 2H), 0.85 (s, 9H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ : 154.5 (dd, $J=291.5$, 288.9 Hz), 140.6, 139.7, 134.6 (dd, $J=4.7$, 2.9 Hz), 128.78, 128.76, 127.3, 127.0, 126.9, 90.8 (dd, $J=21.7$, 12.8 Hz), 41.0, 32.8 (t, $J=2.4$ Hz), 29.8; ^{19}F NMR (CDCl_3 , 376 MHz) δ : -89.3 (d, $J=40.2$ Hz, 1F), -90.9 (d, $J=40.6$ Hz, 1F).

4-(1,1-二氟-4-苯基-1-丁烯-2-基)-1,1'-联苯(**3u**)^[21]: 8.6 mg, 27% yield, 无色液体. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.58~7.55 (m, 4H), 7.43~7.39 (m, 2H), 7.36~7.30 (m, 3H), 7.24~7.21 (m, 2H), 7.18~7.11 (m, 3H), 2.72~2.65 (m, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ : 153.8 (dd, $J=292.3$, 288.6 Hz), 141.0, 140.5, 140.1, 132.4 (t, $J=4.4$ Hz), 128.8, 128.6 (t, $J=3.4$ Hz), 128.41, 128.38, 127.4, 127.2, 127.0, 126.1, 91.5 (dd, $J=11.7$, 8.9 Hz), 34.1 (t, $J=2.1$ Hz), 29.6 (d, $J=1.0$ Hz); ^{19}F NMR (CDCl_3 , 376 MHz) δ : -90.4 (d, $J=41.4$ Hz, 1F), -90.9 (d, $J=41.7$ Hz, 1F).

辅助材料(Supporting Information) 脱氟烷基化反应的目标产物的 ^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) Kim, Y.-S.; Shin, D.-H. *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 781.
(b) Ertl, P.; Schuhmann, T. *J. Nat. Prod.* **2019**, *82*, 1258.

- [2] Foley, D. J.; Waldmann, H. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 4094.
- [3] (a) Dai, X.-J.; Li, C.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5433.
(b) Dai, X.-J.; Li, C.-C.; Li, C.-J. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 10733.
- [4] (a) Leemans, E.; D'hooghe, M.; De Kimpe, N. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3268.
(b) Huang, C.-Y.; Doyle, A. G. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8153.
- [5] (a) Zard, S. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1603.
(b) Wu, X.; Zhu, C. *Chem. Rec.* **2018**, *18*, 587.
(c) Liu, L.; Duan, X.-H.; Guo, L.-N. *Synthesis* **2021**, *53*, 4375.
(d) Yu, X.-Y.; Chen, J.-R.; Xiao, W.-J. *Chem. Rev.* **2020**, *121*, 506.
- [6] (a) Fumagalli, G.; Stanton, S.; Bower, J. F. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9404.
(b) Xia, Y.; Dong, G. *Nat. Rev. Chem.* **2020**, *4*, 600.
- [7] Li, L.; Fang, L.; Wu, W.; Zhu, J. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 5401.
- [8] (a) Lv, X.-Y.; Abrams, R.; Martin, R. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 2394.
(b) Lv, X.-Y.; Abrams, R.; Martin, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202217386.
(c) Cong, F.; Mega, R. S.; Chen, J.; Day, C. S.; Martin, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202214633.
- [9] (a) Mondal, P. P.; Pal, A.; Prakash, A. K.; Sahoo, B. *Nat. Commun.* **2022**, *58*, 13202.
(b) Mondal, P. P.; Das, S.; Venugopalan, S.; Krishnan, M.; Sahoo, B. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 1441.
(c) Bag, S.; Ojha, S.; Venugopalan, S.; Sahoo, B. *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 12121.
- [10] (a) Yedase, G. S.; Arif, M.; Kuniyil, R.; Yatham, V. R. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 6200.
(b) Wu, H.; Chen, S.; Xiao, D.; Li, F.; Zhou, K.; Yin, X.; Liu, C.; He, X.; Shang, Y. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 1166.
- [11] (a) O'Hagan, D. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 308.
(b) Hagmann, W. K. *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 4359.
- [12] (a) Magueur, G.; Crousse, B.; Ourévitich, M.; Bonnet-Delpon, D.; Bégué, J.-P. *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 637.
(b) Meanwell, N. A. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 2529.
- [13] (a) Hu, M.; Ni, C.; Li, L.; Han, Y.; Hu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14496.
(b) Fujita, T.; Takazawa, M.; Sugiyama, K.; Suzuki, N.; Ichikawa, J. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 588.
- [14] (a) Lang, S. B.; Wiles, R. J.; Kelly, C. B.; Molander, G. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 15073.
(b) Chen, H.; Anand, D.; Zhou, L. *Asian J. Org. Chem.* **2019**, *8*, 661.
(c) Qi, J.; Zhang, F.-L.; Jin, J.-K.; Zhao, Q.; Li, B.; Liu, L.-X.; Wang, Y.-F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 12876.
(d) Wang, B.; Wang, C.-T.; Li, X.-S.; Liu, X.-Y.; Liang, Y.-M. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 6566.
- [15] (a) Zu, W.; Day, C.; Wei, L.; Jia, X.; Xu, L. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 8273.
(b) Wei, L.; Zhang, J.; Xu, L. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 13894.
(c) Wei, L.; Wei, Y.; Zhang, J.; Xu, L. *Green Chemistry* **2021**, *23*, 4446.
(d) Zhu, Y.; Zu, W.; Tian, Q.; Cao, Z.; Wei, Y.; Xu, L. *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 1070.
(e) Tian, W.; Xu, L.; Wei, Y.; Li, P. *Chin. J. Org. Chem.* **2023**, *43*, 1792 (in Chinese).
(田维娜, 徐亮, 韦玉, 李鹏飞, 有机化学, **2023**, *43*, 1792.)
- [16] Chen, Y.; Ni, N.; Cheng, D.; Xu, X. *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 152425.
- [17] Cai, Z.; Gu, R.; Si, W.; Xiang, Y.; Sun, J.; Jiao, Y.; Zhang, X. *Green Chem.* **2022**, *24*, 6830.
- [18] Gao, P.; Zhang, Q.; Li, Y.; Cui, L.; Fan, X.; Zhang, G.; Chen, F. *ChemistrySelect* **2023**, *8*, e202300665.
- [19] Du, H.-W.; Chen, Y.; Sun, J.; Gao, Q.-S.; Wang, H.; Zhou, M.-D. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 9342.
- [20] Yue, F.; Ma, H.; Song, H.; Liu, Y.; Dong, J.; Wang, Q. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 13466.
- [21] Yang, R.-Y.; Wang, H.; Xu, B. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 4831.

(Lu, Y.)