

## 可见光诱导无金属条件下交叉脱氢偶联反应合成醌类苄基化衍生物

王馨瑶<sup>a,b</sup> 张晴晴<sup>a</sup> 刘书扬<sup>a</sup> 李敏<sup>\*,b</sup>  
李海芳<sup>\*,c</sup> 段春迎<sup>a,b</sup> 金云鹤<sup>\*,a</sup>

(<sup>a</sup>大连理工大学张大煜学院 辽宁大连 116024)

(<sup>b</sup>大连理工大学化工学院 精细化工国家重点实验室 辽宁大连 116024)

(<sup>c</sup>清华大学化学系 生命有机磷化学及化学生物学教育部重点实验室 北京 100084)

**摘要** 苄基化醌类化合物广泛存在于天然产物及药物活性分子中, 对其进行简单高效的合成具有重要价值, 目前已有的醌类苄基化反应条件都较为苛刻. 介绍了一种以有机染料亚甲基蓝作为光敏剂, 叔丁基过氧化氢作为氧化剂, 在可见光照射条件下通过醌与甲苯衍生物之间的交叉脱氢偶联反应实现醌类化合物直接苄基化的新方法. 该方法具有条件温和、底物范围广泛、官能团兼容性好、成本低廉及能有效避免金属残留等诸多优势. 该方法的建立为醌类活性分子的合成及衍生化提供了新的思路和途径.

**关键词** 可见光诱导; 无金属合成; 交叉脱氢偶联; 碳氢活化; 醌; 苄基化

## Visible Light-Induced Metal-Free Benzoylation of Quinones via Cross Dehydrogenation Coupling Reaction

Wang, Xinyao<sup>a,b</sup> Zhang, Qingqing<sup>a</sup> Liu, Shuyang<sup>a</sup> Li, Min<sup>\*,b</sup> Li, Haifang<sup>\*,c</sup>  
Duan, Chunying<sup>a,b</sup> Jin, Yunhe<sup>\*,a</sup>

(<sup>a</sup> Zhang Dayu School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024)

(<sup>b</sup> State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024)

(<sup>c</sup> Key Laboratory of Bioorganic Phosphorus Chemistry & Chemical Biology, Ministry of Education, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing, 100084)

**Abstract** Benzoylated quinones widely exist in natural products and drug molecules. Thus their convenient synthesis with high efficiency brings great significance. However, hard conditions are still essential among the present reports. Herein, the development of visible light-induced metal-free benzoylation of quinones via cross dehydrogenation coupling reaction with methylene blue as photocatalyst, *tert*-butyl hydroperoxide as oxidant, and toluene derivatives as benzoylation reagent is reported. The reaction exhibits many advantages, including mild conditions, a broad scope with good functional group tolerance, low cost, and avoidance of metal remaining in products. This method may bring novel inspiration and approach for synthesis of bioactive quinones.

**Keywords** visible light-induced; metal-free synthesis; cross dehydrogenation coupling; C—H activation; quinones; benzoylation

包括 1,4-苯醌以及 1,4-萘醌衍生物在内的烷基化醌类化合物, 广泛存在于多种天然产物及药物分子中(图 1, **I**~**VI**)<sup>[1]</sup>. 这些醌类化合物具有广泛的生理药理活性, 包括抗癌、抗菌、抗真菌、抗病毒、抗原虫和抗炎等<sup>[2]</sup>.

其中一些已经经过临床试验正式作为药物使用. 例如图 1 中的帕伐醌(Parvaquone, **V**), 就是一类广泛使用的抗原虫类药物, 主要用于治疗泰勒虫感染所诱发的泰勒虫病, 也叫做“东海岸发热”<sup>[3]</sup>; 同时该类药物也可以作为

\* Corresponding authors. E-mail: nulilimin@dlut.edu.cn; lihaifang@mail.tsinghua.edu.cn; jinyh18@dlut.edu.cn

Received December 13, 2021; revised January 26, 2022; published online February 10, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21901032, 21775086) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. DUT21LK13).

国家自然科学基金(Nos. 21901032, 21775086)、中央高校基本科研业务费(No. DUT21LK13)资助项目.

疟疾的治疗药物之一<sup>[4]</sup>。再比如图 1 中的阿托伐醌 (Atovaquone, VI), 作为辅酶 Q 的同系物, 同样在治疗肺囊虫性肺炎、弓形虫病和疟疾方面有着广泛应用<sup>[5]</sup>。此外, 醌类化合物还一类重要的合成子, 在生物活性天然产物、分子器件、染料、配体等合成领域都有诸多应用<sup>[6]</sup>。

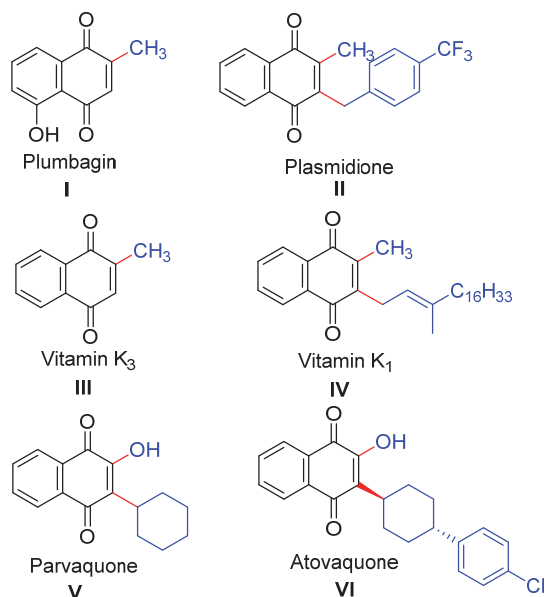


图 1 几种具备生物活性的醌类烷基化衍生物

Figure 1 Selected examples of bioactive alkylated quinones

鉴于烷基化醌类化合物的重要性与实用性, 很多研究者都致力于建立更为高效简洁的烷基化醌类化合物

合成方法, 这其中又以苄基化过程尤为突出。相比于传统合成化学中通过预官能化实现碳碳键构筑的方法, 直接通过碳氢活化的方式对醌类化合物进行烷基化修饰显得更加直接简便(图2)。在早期研究工作中, 醌类化合物的苄基化过程主要通过柯奇-安德森自由基脱羧反应实现<sup>[6]</sup>。该方法通常以银盐催化剂或过硫酸盐作为自由基引发剂, 在加热条件下实现苄基化反应, 但作为原料的取代苯乙酸较难获得, 一定程度限制了该反应的应用范畴。较为常见的苄溴类化合物同样可以作为苄基化试剂参与反应, 例如最近 Li 和 Shen 课题组<sup>[8a]</sup>报道的利用二价铁盐和碱共同作用, 在加热条件下实现的醌类化合物苄基化反应, 以及 Davioud-Charvet 课题组<sup>[8b]</sup>在光-热协同作用下利用三价铁作为催化剂, 也实现了类似过程。当然, 直接使用甲苯类化合物与醌通过交叉脱氢偶联(CDC, Cross dehydrogenation coupling)反应一步实现该过程, 具有更高的原子经济性及更广泛的底物来源<sup>[9]</sup>; 但无论是使用银盐/氟试剂体系<sup>[9a]</sup>还是过氧化物介导体系<sup>[9b-9c]</sup>, 都无法避免较高的反应温度, 由此也为其应用范畴带来了一定的局限性。

近年来, 光诱导有机合成化学取得了迅猛的发展<sup>[10]</sup>。由于其独特的自由基反应路径, 为氢原子转移(HAT, Hydrogen Atom Transfer)催化提供了广阔的平台, 因此光诱导合成策略在碳氢活化反应<sup>[11]</sup>, 尤其是 CDC 反应上应用广泛<sup>[12]</sup>。最近, 我们课题组报道了一种在无金属条件下, 以 2,4,5,6-四(9-咪唑基)-间苯二腈作为光催化剂, 双氧水作为氧化剂, 通过基于简单烷烃碳氢活

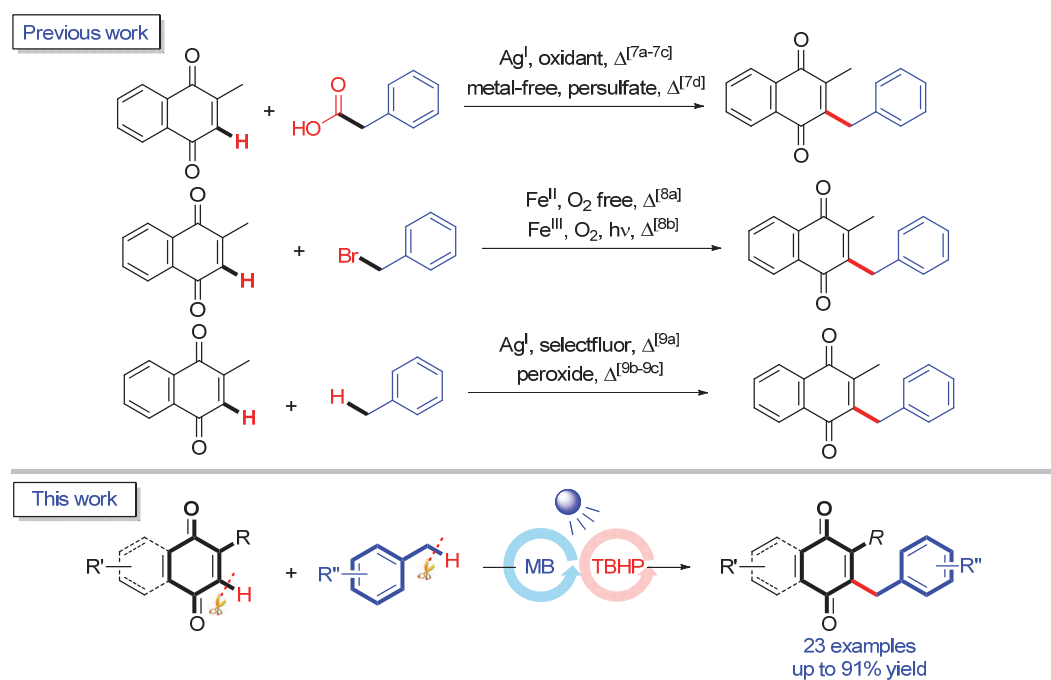


图 2 醌类化合物的苄基化反应

Figure 2 Benzylations reactions of quinones

化的 CDC 反应实现高附加值菲啉衍生物绿色合成的新方法<sup>[11]</sup>。在此基础上, 结合课题组在光诱导合成反应研究中的经验积累<sup>[11c-11e,13]</sup>, 我们希望能够发展一种无金属条件下通过 CDC 反应直接实现醌类化合物苯基化的新方法, 以避免使用贵金属光敏剂, 在节约资源、降低成本的同时避免产物中的金属残留。本文着重介绍了一种以甲苯衍生物和醌类化合物为原料, 亚甲基蓝(MB, Methylene blue)作为光敏剂, 过氧化叔丁醇(TBHP)作为氧化剂及 HAT 催化剂前驱体, 在温和条件下高效实现醌类苯基化衍生物合成的新方法(图 2)。

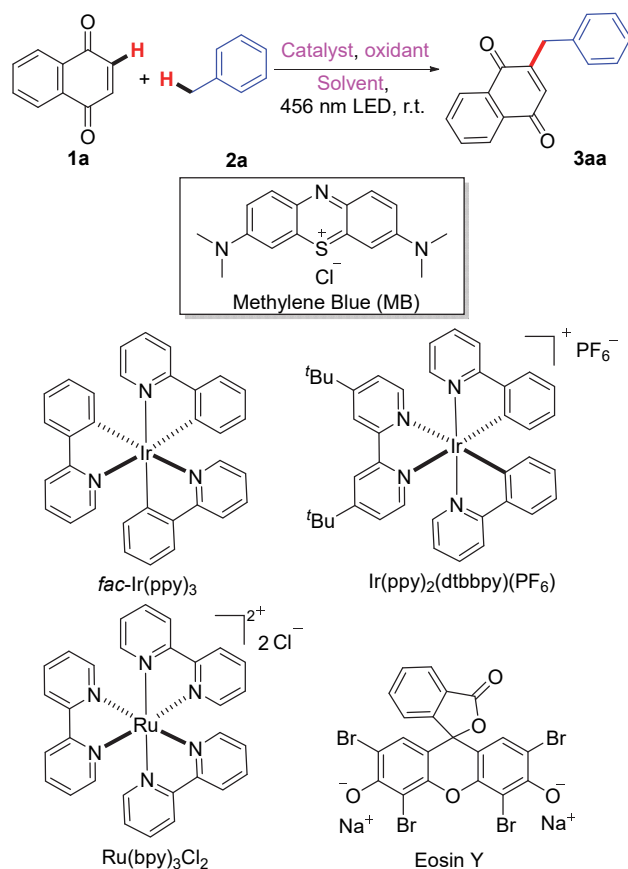
## 1 结果与讨论

首先, 以 1,4-萘醌与甲苯间的 CDC 反应作为模板反应, 探究合适的反应条件(表 1)。首先用最为常见的可见光催化剂 *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> 作为光敏剂, TBHP 作为氧化剂, 二氯甲烷作为溶剂来尝试反应, 并成功以 61% 的产率得到了目标化合物 **3aa** (Entry 1)。接下来分别尝试了不同类型的光敏剂, 包括贵金属光敏剂 Ir(ppy)<sub>2</sub>(dtbbpy)(PF<sub>6</sub>) 和 Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, 以及有机光敏剂曙红 Y (Eosin Y) 和亚甲基蓝, 其中亚甲基蓝体现出了最好的催化活性, 能够以 84% 的分离产率得到产品(Entries 2~5)。同样探究了该反应在不同溶剂中的反应活性。当使用对 HAT 催化相对惰性的乙腈作为溶剂时, 反应还可以以较低的产率得到 **3aa** (Entry 6); 但当溶剂换成对 HAT 催化有一定活性的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)及四氢呋喃, 或是质子性溶剂甲醇时, 反应均无法顺利进行(Entries 7~9); 当使用其他氯代烃作为反应溶剂时, 反应产率依旧不甚理想(Entries 10, 11), 因此仍旧选择二氯甲烷作为反应的最优溶剂。之后又探究了不同氧化剂, 也就是不同的 HAT 催化剂前体对反应产率的影响。当使用 TBHP 的类似物过氧化苯甲酸叔丁酯(TBPB)时, 反应产率降低十分明显(Entry 12); 而使用过氧化氢溶液时, 反应产率几乎为零, 可能是由于双氧水中的过多水分会对反应产生较大影响(Entry 13); 当使用过硫酸盐作为氧化剂时, 反应均能够顺利进行, 但只能以中等收率得到产物(Entries 14, 15); 当使用空气或氧气作为氧化剂时, 反应只能以很低的收率得到产物(Entries 16, 17), 因此 TBHP 依旧为反应的最优氧化剂。最后通过控制实验, 证明了光敏剂和光是必不可少的反应条件(Entries 18, 20), 而使用白光替代蓝光会使反应产率有明显降低(Entry 19)。

在筛选出最优的反应条件后(表 1, Entry 5), 对光诱导醌类化合物苯基化反应的底物适用性进行了探究(表 2)。首先探究了甲苯类化合物的适用性范围(**3aa**~**3ap**)。当使用多个甲基取代的芳烃作为底物时, 反应均能以较为理想的收率得到目标苯基化产物, 而且取代位点的不

表 1 光诱导 1,4-萘醌苯基化反应条件优化<sup>a</sup>

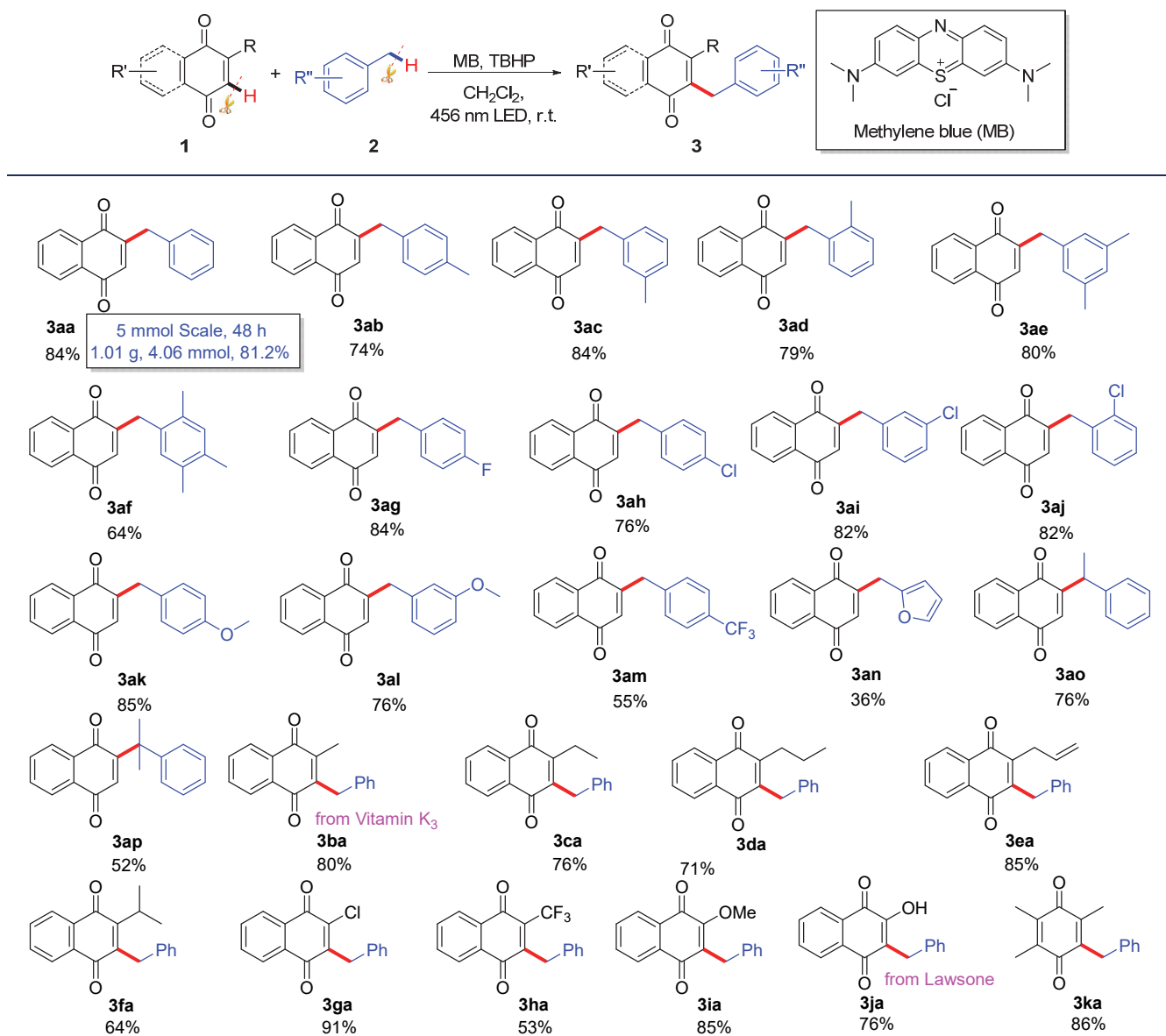
Table 1 Condition optimization of photo-induced benzylation reaction of 1,4-naphthoquinone



Entry	Catalyst	Oxidant	Solvent	Yield <sup>b</sup> /%
1	<i>fac</i> -Ir(ppy) <sub>3</sub>	TBHP	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	61
2	Ir(ppy) <sub>2</sub> (dtbbpy)(PF <sub>6</sub> )	TBHP	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	44
3	Ru(bpy) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	TBHP	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	26
4	Eosin Y	TBHP	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Trace
5	<b>MB</b>	<b>TBHP</b>	<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	<b>84</b>
6	MB	TBHP	CH <sub>3</sub> CN	29
7	MB	TBHP	DMF	Trace
8	MB	TBHP	THF	0
9	MB	TBHP	MeOH	Trace
10	MB	TBHP	DCE	8
11	MB	TBHP	CCl <sub>4</sub>	21
12	MB	TBPB	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	36
13	MB	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Trace
14	MB	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	54
15	MB	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	48
16 <sup>c</sup>	MB	—	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	15
17 <sup>d</sup>	MB	—	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	12
18	—	TBHP	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0
19 <sup>e</sup>	MB	TBHP	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	58
20 <sup>f</sup>	MB	TBHP	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0

<sup>a</sup> Reaction conditions: **1a** (0.2 mmol, 1 equiv.), **2a** (10 equiv.), catalyst (0.01 equiv.), oxidant (1.2 equiv.), solvent (2 mL), temperature (r.t., ca. 25 °C), under N<sub>2</sub> and irradiation with 30 W 456 nm LEDs for 24 h. <sup>b</sup> Isolated yield. <sup>c</sup> Under air atmosphere. <sup>d</sup> Under O<sub>2</sub> atmosphere. <sup>e</sup> Irradiation with 30 W white LEDs. <sup>f</sup> No light. TBHP = *tert*-butyl hydroperoxide; TBPB = *tert*-butyl peroxybenzoate.

表 2 光诱导醌类化合物苄基化反应底物范围<sup>a,b</sup>  
 Table 2 Substrate scope of photo-induced benzylation reaction of quinones



<sup>a</sup> Reaction conditions: **1** (0.2 mmol, 1 equiv.), **2** (10 equiv.), MB (0.01 equiv.), TBHP (1.2 equiv.), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL), temperature (r.t., ca. 25 °C), under N<sub>2</sub> and irradiation with 30 W 456 nm LEDs for 24 h. <sup>b</sup> Isolated yield.

同对反应产率影响不大(**3aa**~**3af**)。当甲苯上的取代基更换为卤素时,反应效率依旧能够维持在较高的水平(**3ag**~**3aj**)。接下来研究了苯环上取代基电子效应的影响,并发现供电子取代基对反应影响不大(**3ak**~**3al**),但吸电子取代基会使反应产率有较为明显的下降(**3am**),这种现象主要源于吸电子取代基会显著降低反应中间体苄基自由基的稳定性。同样尝试了甲苯的同系物乙苯和异丙苯,以及杂环类化合物 2-甲基咪唑,发现反应同样能够顺利进行,而且碳氢活化过程会选择性地发生在苄基位碳氢键上(**3an**~**3ap**)。之后,考察了不同类型的醌类底物对反应活性的影响(**3ba**~**3ka**)。实验结果表明,对于 2-位不同取代的萘醌类底物,反应均能以较高的收

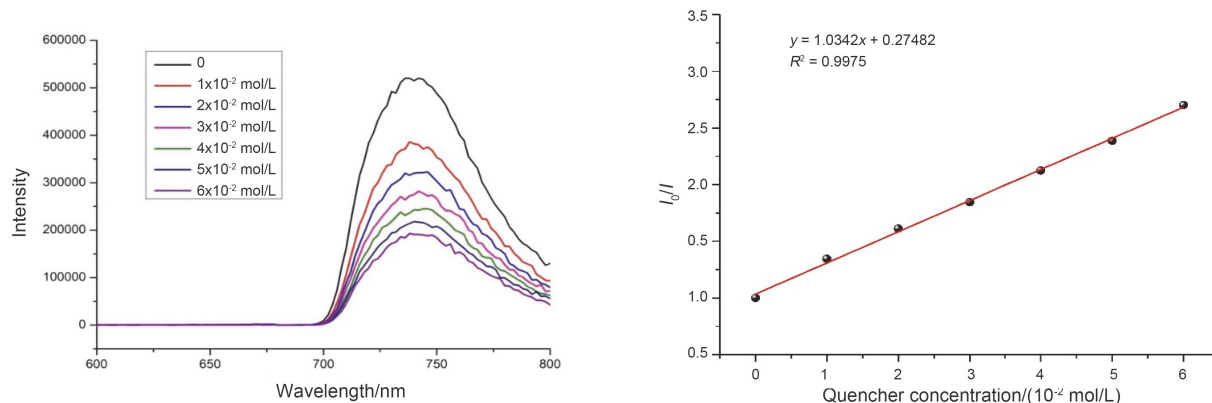
率获得苄基化产品(**3ba**~**3ja**),包括烯烃(**3ea**)、卤素(**3ga**)、三氟甲基(**3ha**)、甲氧基(**3ia**)及羟基(**3ja**)在内的活性官能团也能够在反应体系中稳定存在,充分证明了该反应体系具有良好的官能团耐受性。不仅如此,两种天然产物维生素 K<sub>3</sub> (**3ba**)和指甲花醌(**3ja**),同样可以在我们的反应体系中实现高效的苄基化过程,进而有效证明了该方法在天然产物后修饰及药物开发方面的应用潜力。最后尝试了苯醌类底物,并成功得到了对应的苄基化产物(**3ka**)。此外,为了进一步验证反应的应用前景,对模板反应进行了克级放大,实验结果表明,通过适当延长反应时间,该反应仍能以 81.2%的收率获得目标化合物,为该反应的未来应用奠定了基础。

通过条件优化与底物范围拓展, 成功建立了醌类化合物无金属条件下的光诱导苯基化反应体系, 但对于该体系的反应机理还需进一步探究(图3). 首先, 通过荧光淬灭实验(Stern-Volmer fluorescence quenching experiment)对光敏剂受激发之后的单电子转移(SET, Single electron transfer)过程进行探究. 从实验结果中能够看出, 光敏剂亚甲基蓝在受到可见光(激发光波长=430 nm)激发后, 能够在740 nm左右检测到明显的荧光发射峰, 而底物 1,4-萘醌的加入能够有效淬灭亚甲基蓝的荧光发射, 其荧光强度变化经校正后显示出明显的线性淬灭特征, 而反应体系中的其他活性组分均不能对光敏剂的荧光发射强度产生明显的淬灭(图3a). 基于以上结果, 推测出光敏剂亚甲基蓝在反应体系中受到光激发之后, 会首先与底物 **1** 之间发生 SET 过程. 接下来, 在标准反应条件中加入了 3 equiv. 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物

(TEMPO)作为自由基抑制剂和捕获剂(图 3b). 从实验结果中不难发现, 反应产物 **3aa** 的生成被完全抑制, 证明该反应经历了自由基反应历程. 通过气相色谱-质谱测试监测该反应体系, 能够明确地检测到 TEMPO 与苯基自由基结合的产物, 进而证明反应体系中确实有苯基自由基产生. 最后, 通过动力学同位素效应(KIE)实验对反应动力学进行研究(图 3c). 先在标准条件下分别使用甲苯和氘代甲苯作为反应底物, 反应 4 h 后检测到产物 **3aa** 和氘代产物  $d_8$ -**3aa** 产率分别为 35%和 23%, 据此计算得 KIE 指数  $k_H/k_D=1.52$ . 接下来, 在标准条件下使用 1:1 的甲苯和氘代甲苯作为反应底物, 据此得到的 KIE 指数  $P_H/P_D=1.82$ . 基于以上结果不难推测出, 甲苯碳氢键的活化过程在该反应过程中是一个决速步(rate-determining step)<sup>[14]</sup>.

通过以上的机理实验, 推测出该反应的反应机理如

(A) 荧光淬灭实验



(B) 自由基捕获实验



(C) 动力学同位素效应(KIE)实验

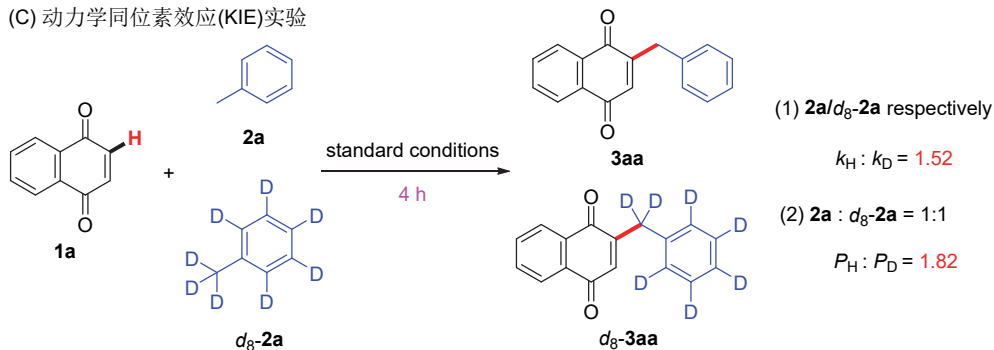


图3 光诱导醌类化合物苯基化反应机理探究

Figure 3 Mechanism investigation of photo-induced benzylation reaction of quinones

图4所示. 首先, 光敏剂MB受光激发, 得到激发态光敏剂I. 接下来I能够与底物1a之间发生SET过程, 生成自由基阴离子II和自由基阳离子III. II具有较强的还原性, 能够迅速与TBHP间再次发生SET过程, 将TBHP还原为氢氧根负离子和叔丁氧自由基IV. IV是典型的HAT催化剂, 能够与甲苯发生HAT过程, 进而生成苄基自由基V. 自由基阳离子III能够与V结合形成新的碳碳键, 并得到碳正离子中间体VI. VI能够在氢氧根负离子的作用下脱掉质子, 生产目标苄基化产物3aa以及副产物水.

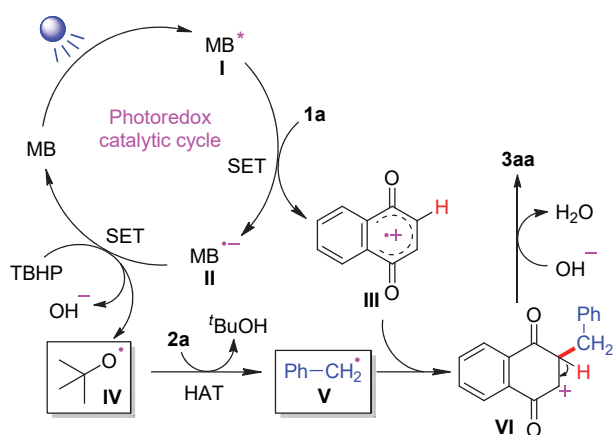


图4 光诱导醌类化合物苄基化反应推测反应机理

Figure 4 Proposed reaction mechanism of photo-induced benzylation reaction of quinones

## 2 结论

成功发展了一种以醌和甲苯衍生物为底物, 亚甲基蓝为光敏剂, 直接实现生物活性分子醌类化合物苄基化过程的新方法. TBHP同时作为氧化剂和HAT催化剂前体, 在反应发生过程中起到重要作用. 该方法具有条件温和、产率较高、底物范围广泛、官能团耐受性好、能有效避免金属残留等诸多优势. 此外, 多种天然分子均能够通过该方法实现苄基化修饰过程, 为该方法的进一步应用奠定了坚实的基础, 也为多种醌类药物的合成及修饰提供了新的思路.

## 3 实验部分

### 3.1 仪器与试剂

除非另有说明, 所有试剂溶剂均为商业来源的分析纯试剂, 未经进一步净化. 456 nm LED光源购自台湾光宏科技公司, 由深圳新星源光电科技有限公司组装. 反应在2.5 cm×5 cm的HSGF254硅胶板上用薄层色谱法(TLC)监测. <sup>1</sup>H NMR和<sup>13</sup>C NMR谱由Bruker Avance II 400核磁共振仪测得. 高分辨质谱由Thermo Fisher Exactive GC-HRMS气相色谱-高分辨质谱联用仪

测定. 荧光光谱由Edinburgh Analytical Instruments FLS 920荧光仪测得.

### 3.2 实验方法

光诱导醌类苄基化反应的通用步骤: 在双壁玻璃反应管中依次加入磁性搅拌子、醌类化合物(1, 1 equiv.)、甲苯衍生物(2, 10 equiv.)、亚甲基蓝(MB, 0.01 equiv.)、叔丁基过氧化氢(TBHP, 1.2 equiv.)、溶剂CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL). 反应管加盖双向抽气接头, 用真空酯和封口膜密封. 将反应混合物用氮气脱气5次, 然后在常温磁力搅拌器上搅拌(800 r/min), 并用30 W 456 nm LED照射(3 cm远, 反应管外侧通道用循环冷却水保持温度). 用薄层色谱(TLC)监控至反应结束后, 反应液用乙酸乙酯稀释, 去离子水洗涤, 用旋转蒸发器真空浓缩有机相. 处理后混合物后通过硅胶薄层层析直接纯化, 得到纯净的目标化合物. 所有产物的结构由核磁共振氢谱、碳谱及高分辨质谱进行表征鉴定.

2-苄基萘-1,4-二酮(3aa): 黄色固体(41.7 mg, 84%). m.p. 90~92 °C. *R*<sub>f</sub>=0.6(石油醚/乙酸乙酯, *V*:*V*=10:1). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.12~8.09 (m, 1H), 8.05~8.03 (m, 1H), 7.73~7.71 (m, 2H), 7.36~7.24 (m, 5H), 6.61 (s, 1H) 3.90 (s, 2H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 185.30, 184.90, 151.03, 136.86, 135.78, 133.90, 133.85, 132.30, 132.22, 129.58, 128.99, 127.11, 126.80, 126.23, 35.85. HRMS (EI) calcd for C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 248.0837, found 248.0832.

2-(4-甲基)萘烷基-1,4-二酮(3ab): 黄色固体(38.8 mg, 74%). m.p. 87~89 °C. *R*<sub>f</sub>=0.6(石油醚/乙酸乙酯, *V*:*V*=10:1). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.12~8.09 (m, 1H), 8.05~8.03 (m, 1H), 7.73~7.71 (m, 2H), 7.14 (s, 4H), 6.60 (s, 1H), 3.86 (s, 2H), 2.33 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 185.38, 185.24, 151.29, 136.75, 135.71, 133.88, 133.83, 133.75, 132.37, 132.26, 129.70, 129.47, 126.81, 126.23, 35.48, 21.18. HRMS (EI) calcd for C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 262.0994, found 262.0991.

2-(3-甲基)萘烷基-1,4-二酮(3ac): 黄色固体(44.0 mg, 84%). m.p. 93~95 °C. *R*<sub>f</sub>=0.6(石油醚/乙酸乙酯, *V*:*V*=10:1). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.12~8.10 (m, 1H), 8.05~8.03 (m, 1H), 7.74~7.71 (m, 2H), 7.24~7.19 (m, 1H), 7.08~7.03 (m, 3H), 6.62 (s, 1H), 3.86 (s, 2H), 2.34 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 185.40, 185.21, 151.17, 138.68, 136.78, 135.82, 133.90, 133.85, 132.35, 132.26, 130.31, 128.89, 127.88, 126.83, 126.60, 126.24, 35.76, 20.85. HRMS (EI) calcd for C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> 262.0994, found 262.0991.

2-(2-甲基)萘烷基-1,4-二酮(3ad): 黄色固体

(41.4 mg, 79%). m.p. 78~80 °C.  $R_f=0.6$ (石油醚/乙酸乙酯,  $V:V=10:1$ ).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.20~8.16 (m, 1H), 8.08~8.04 (m, 1H), 7.80~7.73 (m, 2H), 7.23 (s, 3H), 7.19~7.12 (m, 1H), 6.36 (s, 1H), 3.94 (s, 2H), 2.27 (s, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 185.29, 185.22, 150.66, 136.84, 135.45, 134.82, 133.95, 133.86, 132.38, 132.26, 130.86, 130.58, 127.56, 126.82, 126.63, 126.29, 33.27, 19.55. HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$  262.0994, found 262.0989.

2-(3,5-二甲苯基)萘烷基-1,4-二酮(**3ae**): 黄色固体(44.1 mg, 80%). m.p. 90~92 °C.  $R_f=0.6$ (石油醚/乙酸乙酯,  $V:V=10:1$ ).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.13~8.03 (m, 2H), 7.76~7.70 (m, 2H), 6.90 (s, 1H), 6.85 (s, 2H), 6.63 (s, 1H), 3.82 (s, 2H), 2.29 (s, 6H);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 185.42, 185.19, 151.23, 138.53, 136.69, 135.80, 133.85, 133.80, 132.35, 132.25, 128.74, 127.33, 126.80, 126.20, 35.61, 21.37. HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2$  276.1150, found 276.1145.

2-(2,4,5-三甲苯基)萘烷基-1,4-二酮(**3af**): 黄色固体(37.1 mg, 64%). m.p. 97~99 °C.  $R_f=0.6$ (石油醚/乙酸乙酯,  $V:V=10:1$ ).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.16~8.12 (m, 1H), 8.06~8.02 (m, 1H), 7.77~7.70 (m, 2H), 6.98 (s, 1H), 6.89 (s, 1H), 6.35 (s, 1H), 3.84 (s, 2H), 2.23 (s, 3H), 2.21 (s, 1H), 2.17 (s, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 185.44, 185.40, 151.08, 135.65, 135.44, 134.60, 133.91, 133.84, 132.45, 132.29, 132.21, 131.90, 131.86, 129.87, 126.82, 126.26, 32.06, 19.36, 19.33, 18.94. HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2$  290.1307, found 290.1302.

2-(4-氟苄基)萘烷基-1,4-二酮(**3ag**): 黄色固体(44.7 mg, 84%). m.p. 92~94 °C.  $R_f=0.6$ (石油醚/乙酸乙酯,  $V:V=10:1$ ).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.13~8.03 (m, 2H), 7.77~7.71 (m, 2H), 7.26~7.20 (m, 2H), 7.06~7.00 (m, 2H), 6.61 (s, 1H), 3.88 (s, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 185.14, 184.99, 150.34, 135.94, 135.86, 134.04, 133.96, 132.23, 132.20, 132.12, 131.27, 126.85, 126.33, 35.41;  $^{19}\text{F NMR}$  (377 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -115.27 to -115.81. HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{FO}_2$  266.0743, found 266.0748.

2-(4-氯苄基)萘烷基-1,4-二酮(**3ah**): 黄色固体(42.8 mg, 76%). m.p. 101~103 °C.  $R_f=0.6$ (石油醚/乙酸乙酯,  $V:V=10:1$ ).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.12~8.02 (m, 2H), 7.76~7.72 (m, 2H), 7.31 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H), 7.19 (d,  $J=8.3$  Hz, 2H), 6.61 (s, 1H), 3.87 (s, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 185.15, 185.00, 150.43, 135.85, 135.32, 134.04, 133.96, 132.94, 132.21, 130.90,

129.15, 126.85, 126.32, 35.33. HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{ClO}_2$  282.0448, found 282.0442.

2-(3-氯苄基)萘烷基-1,4-二酮(**3ai**): 黄色固体(46.2 mg, 82%). m.p. 94~96 °C.  $R_f=0.6$ (石油醚/乙酸乙酯,  $V:V=10:1$ ).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.15~7.98 (m, 2H), 7.78~7.74 (m, 2H), 7.28~7.24 (m, 3H), 7.18~7.09 (m, 1H), 6.63 (s, 1H), 3.87 (s, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 185.13, 184.92, 150.16, 138.95, 135.98, 135.43, 134.78, 134.05, 133.97, 132.21, 130.24, 129.61, 127.75, 127.40, 126.88, 126.33, 35.54. HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{ClO}_2$  282.0448, found 282.0442.

2-(2-氯苄基)萘烷基-1,4-二酮(**3aj**): 黄色固体(46.3 mg, 82%). m.p. 98~100 °C.  $R_f=0.6$ (石油醚/乙酸乙酯,  $V:V=10:1$ ).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.20~8.14 (m, 1H), 8.10~8.01 (m, 1H), 7.80~7.70 (m, 2H), 7.49~7.39 (m, 1H), 7.29~7.15 (m, 3H), 6.44 (s, 1H), 4.04 (s, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 185.18, 185.02, 149.31, 135.65, 134.74, 134.66, 133.97, 133.90, 132.31, 132.24, 131.98, 130.10, 128.91, 127.41, 126.85, 126.31, 33.50. HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{ClO}_2$  282.0448, found 282.0442.

2-(4-甲氧基苄基)萘烷基-1,4-二酮(**3ak**): 黄色固体(47.2 mg, 85%). m.p. 80~82 °C.  $R_f=0.6$ (石油醚/乙酸乙酯,  $V:V=10:1$ ).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.17~7.97 (m, 2H), 7.73 (d,  $J=3.6$  Hz, 2H), 7.20~7.12 (m, 2H), 6.91~6.81 (m, 2H), 6.60 (s, 1H), 3.84 (s, 2H), 3.80 (s, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 185.38, 185.27, 158.75, 151.38, 135.60, 133.88, 133.83, 132.35, 132.25, 130.61, 128.73, 126.78, 126.23, 114.44, 55.42, 35.05. HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$  278.0943, found 278.0938.

2-(3-甲氧基苄基)萘烷基-1,4-二酮(**3al**): 黄色固体(42.3 mg, 76%). m.p. 84~86 °C.  $R_f=0.6$ (石油醚/乙酸乙酯,  $V:V=10:1$ ).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.17~8.01 (m, 2H), 7.73 (s, 2H), 7.24~7.20 (m, 2H), 6.97~6.85 (m, 2H), 6.51 (s, 1H), 3.90 (s, 2H), 3.79 (s, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 185.65, 185.46, 157.71, 150.23, 135.27, 133.76, 132.48, 132.31, 131.52, 128.69, 126.76, 126.17, 125.06, 120.92, 110.77, 53.97, 28.93. HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$  278.0943, found 278.0936.

2-(4-三氟甲基苄基)萘烷基-1,4-二酮(**3am**): 黄色固体(34.7 mg, 55%). m.p. 87~89 °C.  $R_f=0.6$ (石油醚/乙酸乙酯,  $V:V=10:1$ ).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.12~8.03 (m, 2H), 7.78~7.70 (m, 2H), 7.59 (d,  $J=8.0$  Hz, 2H), 7.39 (d,  $J=8.0$  Hz, 2H), 6.63 (s, 1H), 3.96 (s, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 185.03, 184.87,

149.93, 141.14, 136.04, 134.11, 134.02, 132.18, 129.88, 129.54 (q,  $J=32.6$  Hz), 126.88, 125.99, 125.93 (q,  $J=3.7$  Hz), 124.23 (q,  $J=272.0$  Hz), 35.79;  $^{19}\text{F}$  NMR (377 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -62.52. HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_2$   $[\text{M}]^+$  316.0711, found 316.0704.

2-(呋喃-2-亚甲基)萘烷基-1,4-二酮(**3an**): 黄色油状液体(17.1 mg, 36%).  $R_f=0.6$ (石油醚/乙酸乙酯,  $V:V=10:1$ ).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.16~8.09 (m, 1H), 8.09~8.03 (m, 1H), 7.78~7.72 (m, 2H), 7.40 (s, 1H), 6.71 (s, 1H), 6.37 (s, 1H), 6.23 (d,  $J=3.2$  Hz, 1H), 3.97 (s, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 183.95, 175.33, 149.83, 147.82, 142.34, 135.82, 133.88, 133.80, 132.26, 126.69, 126.21, 110.65, 108.25, 28.59. HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3$  238.0630, found 238.0698.

2-(1-苯乙基)萘烷基-1,4-二酮(**3ao**): 黄色固体(39.8 mg, 76%). m.p. 85~87 °C.  $R_f=0.6$ (石油醚/乙酸乙酯,  $V:V=10:1$ ).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.10~8.04 (m, 2H), 7.75~7.66 (m, 2H), 7.31 (t,  $J=7.1$  Hz, 4H), 7.24 (dd,  $J=8.6, 5.4$  Hz, 1H), 6.81 (s, 1H), 4.53~4.46 (m, 1H), 1.56 (t,  $J=7.5$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 185.56, 184.62, 154.98, 142.83, 134.13, 133.83, 133.79, 132.42, 132.00, 128.83, 127.78, 126.99, 126.89, 126.08, 38.11, 20.12. HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$  262.0994, found 262.0991.

2-(1,1-二甲基苄基)萘烷基-1,4-二酮(**3ap**): 黄色固体(28.7 mg, 52%). m.p. 85~87 °C.  $R_f=0.6$ (石油醚/乙酸乙酯,  $V:V=10:1$ ).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.12~8.03 (m, 1H), 7.95~7.90 (m, 1H), 7.77~7.62 (m, 2H), 7.29 (d,  $J=6.2$  Hz, 3H), 7.23~7.20 (m, 2H), 7.08 (s, 1H), 1.68 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 186.08, 184.13, 157.62, 147.59, 134.31, 133.97, 133.57, 133.20, 131.78, 128.73, 128.59, 128.47, 127.18, 126.21, 125.85, 125.36, 42.60, 29.24. HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2$  276.1150, found 276.1145.

2-苄基-3-甲基萘-1,4-二酮(**3ba**): 黄色固体(41.9 mg, 80%). m.p. 107~109 °C.  $R_f=0.6$ (石油醚/乙酸乙酯,  $V:V=10:1$ ).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.10~8.06 (m, 2H), 7.70~7.68 (m, 2H), 7.27~7.23 (m, 5H), 4.03 (s, 2H), 2.25 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 185.50, 184.76, 145.45, 144.54, 138.18, 133.61, 133.57, 132.24, 132.16, 128.77, 128.72, 126.59, 126.54, 126.38, 32.52, 13.38. HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$  262.0994, found 262.0992.

2-苄基-3-乙基萘-1,4-二酮(**3ca**): 黄色固体(42.0 mg, 76%). m.p. 94~96 °C.  $R_f=0.6$ (石油醚/乙酸乙酯,  $V:V=10:1$ ).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.14~8.02 (m, 2H), 7.73~7.64 (m, 2H), 7.27~7.21 (m, 5H), 4.05 (s, 2H), 2.79~2.67 (m, 2H), 1.10~1.00 (m, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 185.28, 185.16, 149.74, 144.72, 138.64, 133.57, 132.37, 132.17, 128.74, 128.58, 126.54, 126.51, 126.35, 32.08, 20.98, 13.52. HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2$  276.1150, found 276.1148.

2-苄基-3-丙基萘-1,4-二酮(**3da**): 黄色固体(41.2 mg, 71%). m.p. 84~86 °C.  $R_f=0.6$ (石油醚/乙酸乙酯,  $V:V=10:1$ ).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.18~7.99 (m, 2H), 7.77~7.60 (m, 2H), 7.33~7.14 (m, 5H), 4.04 (s, 2H), 2.73~2.59 (m, 2H), 1.52~1.34 (m, 2H), 0.99 (t,  $J=8.2$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 185.94, 185.26, 148.53, 145.10, 138.70, 133.59, 132.36, 132.21, 129.11, 128.75, 128.57, 126.54, 126.40, 32.29, 29.67, 23.83, 15.41. HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$  290.1307, found 290.1302.

2-苄基-3-烯丙基萘-1,4-二酮(**3ea**): 黄色固体(49.0 mg, 85%). m.p. 94~96 °C.  $R_f=0.6$ (石油醚/乙酸乙酯,  $V:V=10:1$ ).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.09 (dd,  $J=7.2, 3.9$  Hz, 2H), 7.80~7.63 (m, 2H), 7.37~7.09 (m, 5H), 5.96~5.59 (m, 1H), 5.20~4.99 (m, 2H), 4.05 (s, 2H), 3.58~3.34 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 185.19, 184.93, 146.02, 145.53, 138.32, 133.72, 133.62, 132.23, 132.19, 128.79, 128.68, 126.63, 126.60, 126.50, 32.21, 31.33. HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$  288.1150, found 288.1145.

2-苄基-3-异丙基萘-1,4-二酮(**3fa**): 黄色固体(37.1 mg, 64%). m.p. 80~82 °C.  $R_f=0.6$ (石油醚/乙酸乙酯,  $V:V=10:1$ ).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.15~7.99 (m, 2H), 7.74~7.62 (m, 2H), 7.25 (d,  $J=5.2$  Hz, 3H), 7.19 (dd,  $J=7.7, 3.4$  Hz, 2H), 4.12 (s, 2H), 3.34~3.15 (m, 1H), 1.33 (dd,  $J=21.0, 7.0$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 185.50, 185.42, 152.49, 144.65, 138.85, 133.65, 133.38, 133.08, 131.94, 131.79, 131.00, 128.76, 128.47, 127.58, 126.45, 126.42, 126.29, 31.78, 30.81, 29.52, 20.87. HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$  290.1307, found 290.1301.

2-苄基-3-氯萘基-1,4-二酮(**3ga**): 黄色固体(51.3 mg, 91%). m.p. 128~130 °C.  $R_f=0.6$ (石油醚/乙酸乙酯,  $V:V=10:1$ ).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.31~7.93 (m, 2H), 7.87~7.51 (m, 2H), 7.32~7.27 (m, 2H), 7.24~7.18 (m, 3H), 4.12 (s, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 185.48, 185.27, 148.31, 138.07, 133.72, 133.59, 133.56, 132.16, 128.78, 128.66, 128.61, 32.55. HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{ClO}_2$  282.0448, found 282.0442.



2-苄基-3-三氟甲基-1,4-二酮(**3ha**): 黄色固体(33.5 mg, 53%). m.p. 102~104 °C.  $R_f=0.6$ (石油醚/乙酸乙酯,  $V:V=10:1$ ).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.14 (dd,  $J=7.2, 1.7$  Hz, 1H), 8.08 (dd,  $J=7.2, 1.7$  Hz, 1H), 7.82~7.76 (m, 2H), 7.27 (d,  $J=9.7$  Hz, 3H), 7.23 (d,  $J=6.9$  Hz, 2H), 4.32 (s, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 184.23, 181.16, 134.86, 134.36 (q,  $J=164.0$  Hz), 132.06, 130.84 (q,  $J=220.8$  Hz), 129.48, 128.95, 128.84, 128.59, 127.91, 127.57 (q,  $J=32.0$  Hz), 126.84, 125.34, 125.13, 29.85;  $^{19}\text{F NMR}$  (377 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -56.90. HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_2$  316.0711, found 316.0726.

2-苄基-3-甲氧基-1,4-二酮(**3ia**): 黄色固体(47.3 mg, 85%). m.p. 73~74 °C.  $R_f=0.6$ (石油醚/乙酸乙酯,  $V:V=10:1$ ).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.08~8.00 (m, 2H), 7.74~7.64 (m, 2H), 7.34 (d,  $J=7.6$  Hz, 1H), 7.30~7.24 (m, 2H), 7.22~7.11 (m, 1H), 4.13 (s, 3H), 3.94 (s, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 185.25, 181.94, 157.79, 139.23, 133.99, 133.86, 133.39, 131.97, 131.65, 129.21, 128.58, 126.44, 126.39, 126.30, 126.22, 61.30, 29.45. HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$  278.0943, found 278.0958.

2-苄基-3-羟基萘-1,4-二酮(**3ja**): 黄色固体(40.1 mg, 76%). m.p. 172~174 °C.  $R_f=0.3$ (石油醚/乙酸乙酯,  $V:V=10:1$ ).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.12 (d,  $J=7.6$  Hz, 1H), 8.07 (d,  $J=7.4$  Hz, 1H), 7.75 (t,  $J=7.9$  Hz, 1H), 7.67 (t,  $J=7.5$  Hz, 1H), 7.47~7.34 (m, 3H), 7.28 (s, 2H), 7.17 (t,  $J=7.4$  Hz, 1H), 3.94 (s, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 184.52, 181.82, 153.17, 139.05, 135.16, 133.13, 132.95, 129.53, 129.34, 128.59, 127.07, 126.47, 126.28, 123.20, 29.24. HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3$  264.0786, found 264.0793.

苄基-3,5,6-三甲基环己酮-2,5-二烯-1,4-二酮(**3ka**): 黄色固体(41.3 mg, 86%). m.p. 85~87 °C.  $R_f=0.6$ (石油醚/乙酸乙酯,  $V:V=10:1$ ).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.26 (dd,  $J=8.8, 6.2$  Hz, 2H), 7.17 (dt,  $J=7.5, 3.1$  Hz, 3H), 3.87 (s, 2H), 2.10 (s, 3H), 2.01 (s, 6H);  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 187.97, 187.18, 142.56, 141.45, 140.74, 140.59, 138.47, 128.71, 128.68, 126.45, 32.18, 12.89, 12.55, 12.46. HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$  240.1150, found 240.1144.

**辅助材料(Supporting Information)** 反应基本信息、优化、实验步骤及机理实验的细节, 化合物的核磁谱图. 这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

## References

- [1] (a) Thomson, R. H. *Naturally Occuring Quinones IV*, Blackie Academic, London, **1997**.  
(b) Patai, S.; Rappoport, Z. *The Chemistry of the Quinonoid Compounds*, Wiley, New York, **1988**.
- [2] (a) Mäntylä, A.; Garnier, T.; Rautio, J.; Nevalainen, T.; Vepsäläinen, J.; Koskinen, A.; Croft, S. L.; Järvinen, T. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 188.  
(b) Grolig, J.; Wagner, R. "Naphthoquinones", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.  
(c) Baramee, A.; Coppin, A.; Mortuaire, M.; Pelinski, L.; Tomavo, S.; Brocard, J. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 1294.  
(d) Finefield, J. M.; Sherman, D. H.; Kreitman, M.; Williams, R. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 4802.  
(e) Liu, Z.; Yuan, J.; Zhang, Z.; Yan, D.; Zhang, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 3302 (in Chinese).  
(刘战雄, 袁晶, 张振锋, 颜德岳, 张万斌, 有机化学, **2018**, *38*, 3302.)
- [3] Bishop, R.; Musoke, A.; Morzaria, S.; Gardner, M.; Nene, V. *Parasitology* **2004**, *129*, S271.
- [4] McHardy, N.; Hudson, A. T.; Morgan, D. W. T.; Rae, D. G.; Dolan, T. T. *Res. Vet. Sci.* **1983**, *35*, 347.
- [5] Latter, V. S.; Gutteridge, W. E. *US 4981874*, **1991**.
- [6] (a) Liu, J.-K. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2209.  
(b) Lyons, T. W.; Hull, K. L.; Sanford, K. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4455.
- [7] (a) Jacobsen, N.; Torssell, K.; Lien, T.; Pilotti, Å.; Svensson, S.; Swahn, C.-G. *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 3211.  
(b) Goldman, J.; Jacobsen, N.; Torssell, K.; Leander, K. *Acta Chem. Scand.* **1974**, *28b*, 492.  
(c) Anderson, J. M.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1651.  
(d) Sutherland, D. R.; Veguillas, M.; Oates, C. L.; Lee, A.-L. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6863.
- [8] (a) Li, D.; Shen, X. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 750.  
(b) Donzel, M.; Elhabiri, M.; Davioud-Charvet, E. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 10055.
- [9] (a) Galloway, J. D.; Mai, D. N.; Baxter, R. D. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 12131.  
(b) Zhou, S.-L.; Guo, L.-N.; Duan, X.-H. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *36*, 8094.  
(c) Dong, Y.; Yang, J.; He, S.; Shi, Z.-C.; Wang, Y.; Zhang, X.-M.; Wang, J.-Y. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 27588.
- [10] For selected reviews, see:  
(a) Stephenson, C. R. J.; Yoon, T. P.; MacMillan, D. W. C. *Visible Light Photocatalysis in Organic Chemistry*, Wiley, Weinheim, **2018**.  
(b) Skubi, K. L.; Blum, T. R.; Yoon, T. P. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10035.  
(c) Romero, N. A.; Nicewicz, D. A. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075.  
(d) Ren, L.; Ran, M.; He, J.; Qian, Y.; Yao, Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 1583 (in Chinese).  
(任林静, 冉茂刚, 何佳芯, 钱燕, 姚秋丽, 有机化学, **2019**, *39*, 1583.)  
(e) Xiao, W.; Wu, J. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 3083.  
(f) Sun, K.; Xiao, F.; Yu, B.; He, W.-M. *Chin. J. Catal.* **2021**, *42*, 1921.  
(g) Cai, B.; Xuan, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 4565 (in Chinese).  
(蔡宝贵, 宣俊, 有机化学, **2021**, *41*, 4565.)  
(h) Xie, K.; Jiang, M.; Chen, X.; Lv, Q.; Yu, B. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 4575 (in Chinese).  
(谢坤宸, 江铭轩, 陈晓岚, 吕琪妍, 於兵, 有机化学, **2021**, *41*, 4575.)
- [11] For selected examples, see:  
(a) Hu, A.; Guo, J.-J.; Pan, H.; Zuo, Z. *Science* **2018**, *361*, 668.  
(b) Laudadio, G.; Deng, Y.; van der Wal, K.; Ravelli, D.; Nuño, M.; Fagnoni, M.; Guthrie, D.; Sun, Y.; Noël, T. *Science* **2020**, *369*, 92.

- (c) Jin, Y.; Zhang, Q.; Wang, L.; Wang, X.; Meng, C.; Duan, C. *Green Chem.* **2021**, *23*, 6984.
- (d) Zhang, Y.; Jin, Y.; Wang, L.; Zhang, Q.; Meng, C.; Duan, C. *Green Chem.* **2021**, *23*, 6926.
- (e) Jin, Y.; Wang, L.; Zhang, Q.; Zhang, Y.; Liao, Q.; Duan, C. *Green Chem.* **2021**, *23*, 9406.
- (f) Wang, L.; Bao, P.; Liu, W.; Liu, S.; Hu, C.; Yue, H.; Yang, D.; Wei, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 3189 (in Chinese).  
(王雷雷, 鲍鹏丽, 刘维伟, 刘思彤, 胡昌松, 岳会兰, 杨道山, 魏伟, 有机化学, **2018**, *38*, 3189.)
- (g) Mi, X.; Kong, Y.; Zhang, J.; Pi, C.; Cui, X. *Chin. Chem. Lett.* **2019**, *30*, 2295.
- (h) Dong, D.-Q.; Li, L.-X.; Li, G.-H.; Deng, Q.; Wang, Z.-L.; Long, S. *Chin. J. Catal.* **2019**, *40*, 1494.
- (i) Xie, L.-Y.; Bai, Y.-S.; Xu, X.-Q.; Peng, X.; Tang, H.-S.; Huang, Y.; Lin, Y.-W.; Cao, Z.; He, W.-M. *Green Chem.* **2020**, *22*, 1720.
- (j) Yu, J.; Zhao, C.; Zhou, R.; Gao, W.; Wang, S.; Liu, K.; Chen, S.; Hu, K.; Mei, L.; Yuan, L.; Chai, Z.; Hu, H.; Shi, W. *Chem.-Eur. J.* **2020**, *26*, 16521.
- (k) He, S.; Chen, X.; Zeng, F.; Lu, P.; Peng, Y.; Qu, L.; Yu, B. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 1863.
- (l) He, W.-B.; Gao, L.-Q.; Chen, X.-J.; Wu, Z.-L.; Huang, Y.; Cao, Z.; Xu, X.-H.; He, W.-M. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 1895.
- (m) Wang, Y.; Jia, D.; Zeng, J.; Liu, Y.; Bu, X.; Yang X. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 7740.
- (n) Gui, Q.-W.; Teng, F.; Li, Z.-C.; Xiong, Z.-Y.; Jin, X.-F.; Lin, Y.-W.; Cao, Z.; He, W.-M. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 1907.
- (o) Zhu, X.; Jiang, M.; Li, X.; Zhu, E.; Deng, Q.; Song, X.; Lv, J.; Yang, D. *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 347.
- (p) Yi, R.; He, W.-M. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 1267 (in Chinese).  
(易荣楠, 何卫民, 有机化学, **2021**, *41*, 1267.)
- (q) Li, W.; He, W.-M. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 4528 (in Chinese).  
(李文艺, 何卫民, 有机化学, **2021**, *41*, 4528.)
- [12] For selected examples, see:  
(a) Huang, C.; Wang, J.-H.; Qiao, J.; Fan, X.-W.; Chen, B.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 12904.  
(b) Tian, H.; Yang, H.; Tian, C.; An, G.; Li, G. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 7709.  
(c) Huang, C. Y.; Li, J.; Liu, W.; Li, C. J. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5018.  
(d) Liang, X. A.; Niu, L.; Wang, S.; Liu, J.; Lei, A. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2441.  
(e) Zhao, H.; Jin, J. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 6179.  
(f) Li, G.-X.; Hu, X.; He, G.; Chen, G. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11847.  
(g) Shao, X.; Wu, X.; Wu, S.; Zhu, C. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 7450.  
(h) Xu, P.; Chen, P. Y.; Xu, H. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 14275.  
(i) Xie, L.-Y.; Liu, Y.-S.; Ding, H.-R.; Gong, S.-F.; Tan, J.-X.; He, J.-Y.; Cao, Z.; He, W.-M. *Chin. J. Catal.* **2020**, *41*, 1168.  
(j) Kong, Y.; Xu, W.; Ye, F.; Weng, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 3065 (in Chinese).  
(孔瑶蕾, 徐雯秀, 叶飞霞, 翁建全, 有机化学, **2019**, *39*, 3065.)
- [13] (a) Jin, Y.; Ou, L.; Yang, H.; Fu, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14237.  
(b) Jin, Y.; Yang, H.; Fu, H. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12909.  
(c) Jin, Y.; Yang, H.; Fu, H. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6400.  
(d) Jin, Y.; Zhang, Q.; Zhang, Y.; Duan, C. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 5561.  
(e) Jin, Y.; Fu, H. *Asian J. Org. Chem.* **2017**, *6*, 368.
- [14] Simmons, E. M.; Hartwig, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 3066.

(Lu, Y.)