

· 快递论文 ·

铜催化的降冰片烯硫化反应合成三环[2.2.1.0^{2,6}]庚烷衍生物

刘园^{1,2}, 龙鑫³, 邹胜³, 白元盛^{2,3*}, 王庆印^{2,3}, 王公应³

(1. 中国科学院成都有机化学研究所, 四川 成都 610299; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 中国科学院成都有机化学有限公司, 四川 成都 610299)

摘要: 具有三环[2.2.1.0^{2,6}]庚烷结构单元的天然产物表现出广泛的生物学活性, 因此开发合成三环[2.2.1.0^{2,6}]庚烷衍生物的新方法具有重要意义。研究了铜催化的降冰片烯硫化反应, 合成了系列苯硫基三环[2.2.1.0^{2,6}]庚烷衍生物。以降冰片烯和二硫醚为原料, 碘化亚铜为催化剂, 二甲基亚砜(DMSO)为溶剂, 150 °C 空气氛围下反应 4 h, 最终以 66%~96% 的产率获得相应产物。其结构经¹H NMR, ¹³C NMR 和 HR-MS 进行了确证, 并确定了单晶分子结构。该反应具有原料简单易得, 催化剂廉价和操作简单等优点。

关键词: 铜催化; 降冰片烯; 三环[2.2.1.0^{2,6}]庚烷; 二硫醚; 二甲基亚砜

中图分类号: O621.3; O624

文献标志码: A

DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.24043

Copper-catalyzed Sulfuration of Norbornene to Synthesize Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptane Derivatives

LIU Yuan^{1,2}, LONG Xin³, ZOU Sheng³, BAI Yuansheng^{2,3*},
WANG Qingyin^{2,3}, WANG Gongying³

(1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610299, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Chengdu Organic Chemistry Co., Ltd., Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610299, China)

Abstract: Natural products with tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptane structural units display a wide range of biological activities. Therefore, it is of great significance to develop new methods for the synthesis of tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptane derivatives. Herein, copper-catalyzed sulfuration of norbornene was studied and synthesized a series of phenylthio-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptane derivatives. The corresponding products were finally obtained in the yield of 66%~96%, using norbornene and disulfides as raw materials, CuI as catalyst, dimethyl sulfoxide(DMSO) as the solvent, reacted at 150 °C for 4 hours under air. The structures were characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR and HR-MS, and were confirmed by single crystal structures. This reaction has the advantages of using readily available substrates, cheap catalyst and simple operation.

Keywords: copper-catalyzed; norbornene; tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptane; disulfide; DMSO

三环[2.2.1.0^{2,6}]庚烷作为一种重要的结构单元, 广泛存在于天然产物和非天然化合物中^[1-5]。

这类化合物由于三环[2.2.1.0^{2,6}]庚烷独特的三维结构表现出广泛的生物学活性, 例如通过靶向

收稿日期: 2024-03-11; 修订日期: 2024-04-28。

基金项目: 中央在川高校院所重大科技成果转化项目(绿色环保铝基聚酯切片关键技术研究及产业化; 2022ZHC0135)。

第一作者: 刘园(1998-), 女, 汉族, 安徽合肥人, 硕士研究生, 主要从事有机合成研究, E-mail: lyhzwrxk@163.com。

通讯作者: 白元盛, 硕士, 正高级工程师, E-mail: baiyuansheng@163.com。

β -catenin 通路抑制 MCF-7 和 MDA-MB-231 乳腺癌细胞的迁移^[6],抑制化学诱变剂诱导的 SOS 反应^[7],抑制口腔病原体牙龈卟啉单胞菌的生长^[8]和抑制流感病毒对组织细胞的感染^[9]。考虑到三环[2.2.1.0^{2,6}]庚烷结构的重要性,因此开发新的有效合成方法来构建该结构单元具有重要意义。

迄今为止,报道了许多三环[2.2.1.0^{2,6}]庚烷及其衍生物的合成方法^[10-20]。这些合成方法主要使用两类原料来构建三环[2.2.1.0^{2,6}]庚烷结构单元。一类是使用降冰片烯衍生物,例如降冰片烯二酸酐^[10],三环降冰片烯氧化物^[11]和对苯并醌稠合的降冰片二烯^[12];另一类则是主要使用降冰片二烯。近年来,降冰片二烯由于避免了复杂的原料制备和具有较高的反应性,已经成为合成三环[2.2.1.0^{2,6}]庚烷衍生物的主要原料。通过使用降冰片二烯和其他官能团化试剂(如芳基重氮盐^[13],炔烃^[14-16],三氟甲磺酰胺^[17]和芳基卤化物^[18-20]),已经高效合成了各种官能团化的三环

[2.2.1.0^{2,6}]庚烷衍生物。然而,对于使用降冰片烯为原料合成三环[2.2.1.0^{2,6}]庚烷衍生物的报道还相对较少^[21-24],并且降冰片烯和芳基二硫醚合成单一芳硫基取代的三环[2.2.1.0^{2,6}]庚烷衍生物的反应还未见报道。

铜催化剂作为一种廉价催化剂,自报道以来备受人们关注。本文以 CuI 为催化剂催化降冰片烯和芳基二硫醚的硫化反应,以中等到良好的产率合成了系列芳硫基取代的三环[2.2.1.0^{2,6}]庚烷衍生物(图 1),其结构经¹H NMR, ¹³C NMR 和 HR-MS 确证。此外,本文还对化合物 **3f** 进行了衍生(图 2),并确定了其单晶结构。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Bruker-400/500 MHz 型超导核磁共振仪(CDCl₃ 为氘代试剂, TMS 为内标,布鲁克公司); Thermo Scientific Q Exactive Focus 型质谱仪(赛

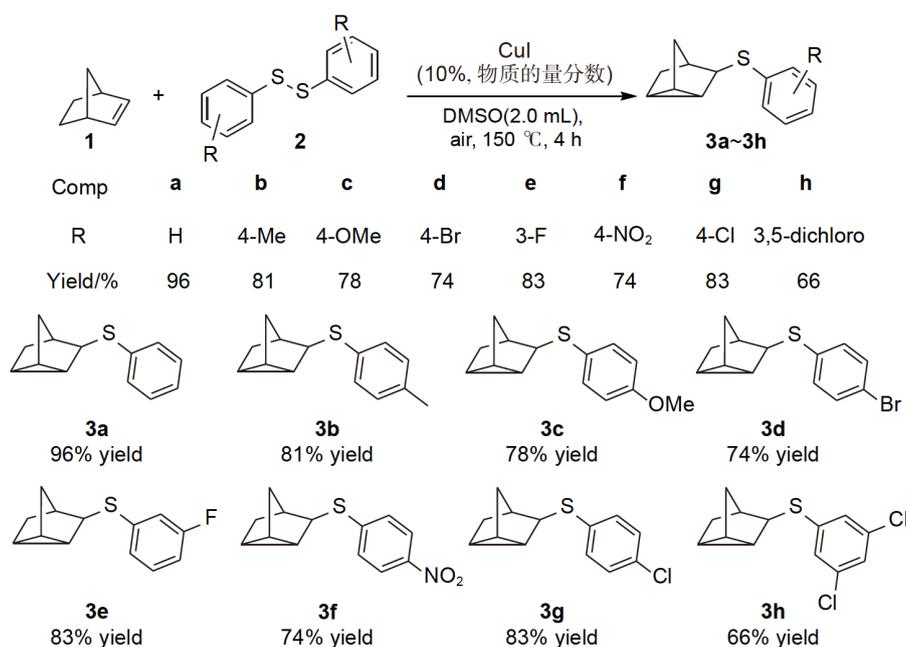


图 1 降冰片烯和芳基二硫醚的硫化反应

Figure 1 Sulfuration of norbornene and aryl disulfide

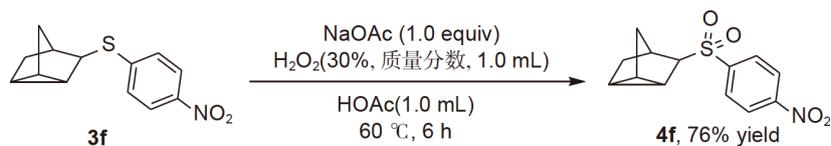


图 2 化合物 **3f** 的衍生反应

Figure 2 Derivatization of compound **3f**

默飞世尔科技(中国)有限公司); Bruker D8 Venture METALJET Ga-Target SC-XRD 型衍射仪(布鲁克公司)。

所用试剂皆为市售分析纯或化学纯。

1.2 化合物的合成

(1) **3a~3h** 的合成(以 **3a** 为例)

在 25.0 mL 试管中依次加入 CuI(3.80 mg, 0.02 mmol), 降冰片烯(**1**, 37.66 mg, 0.40 mmol), 二苯基二硫醚(**2a**, 43.06 mg, 0.20 mmol)和二甲基亚砜(2.0 mL), 在 150 °C 空气下搅拌反应至完全(TLC 检测)。反应完全后, 冷却至室温, 用乙酸乙酯(2.0 mL)稀释反应液, 然后加入饱和食盐水(10.0 mL), 乙酸乙酯(3×10.0 mL)萃取得到有机层, 有机层用水(3×10.0 mL)反萃取后, 将有机层用无水硫酸钠干燥, 滤除无水硫酸钠后减压蒸除溶剂得到粗产品。粗产品采用硅胶柱层析(洗脱剂: 石油醚)的方法纯化得到 **3a**。

3a: 无色油状液体, 产率 96%; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.39~7.34(m, 2H), 7.28~7.23(m, 2H), 7.19~7.13(m, 1H), 3.19(s, 1H), 2.02(s, 1H), 1.91(d, *J*=10.4 Hz, 1H), 1.38(s, 2H), 1.26~1.23(m, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 137.2, 129.9, 128.8, 125.9, 53.0, 34.7, 33.0, 30.1, 15.4, 12.4, 10.7; HR-MS(APCI-ion trap) *m/z*: calcd for C₁₃H₁₅S⁺{[M+H]⁺} 203.0889, found 203.0889。

3b: 无色油状液体, 产率 81%; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.31~7.26(m, 2H), 7.08(d, *J*=8.0 Hz, 2H), 3.13(s, 1H), 2.31(s, 3H), 1.97(s, 1H), 1.92(d, *J*=10.4 Hz, 1H), 1.36(s, 2H), 1.25~1.21(m, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 136.1, 133.2, 130.9, 129.6, 53.7, 34.7, 33.0, 30.0, 21.1, 15.4, 12.4, 10.7; HR-MS(APCI-ion trap) *m/z*: calcd for C₁₄H₁₇S⁺{[M+H]⁺} 217.1045, found 217.1050。

3c: 无色油状液体, 产率 78%; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.39~7.33(m, 2H), 6.86~6.80(m, 2H), 3.79(s, 3H), 3.04(s, 1H), 1.96~1.91(m, 2H), 1.37~1.30(m, 2H), 1.27~1.23(m, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 159.0, 133.9, 127.1, 114.5, 55.4, 55.1, 34.7, 33.0, 29.9, 15.4, 12.5, 10.6; HR-MS(APCI-ion trap)

m/z: calcd for C₁₄H₁₇OS⁺{[M+H]⁺} 233.0995, found 233.0999。

3d: 黄色油状液体, 产率 74%; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.40~7.33(m, 2H), 7.24~7.17(m, 2H), 3.15(s, 1H), 2.0(t, *J*=1.6 Hz, 1H), 1.88(dd, *J*=10.4 Hz, *J*=1.6 Hz, 1H), 1.39(s, 2H), 1.27~1.23(m, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 136.4, 131.8, 131.4, 119.7, 53.0, 34.6, 33.0, 30.1, 15.3, 12.4, 10.7; HR-MS(APCI-ion trap) *m/z*: calcd for C₁₃H₁₄BrS⁺{[M+H]⁺} 280.9994, found 280.9998。

3e: 无色油状液体, 产率 83%; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.24~7.17(m, 1H), 7.13~7.01(m, 2H), 6.83(td, *J*=8.4 Hz, *J*=2.4 Hz, 1H), 3.21(s, 1H), 2.04(s, 1H), 1.87(d, *J*=10.8 Hz, 1H), 1.42(s, 2H), 1.28~1.24(m, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 162.9(d, *J*_{C-F}=248.5 Hz), 139.9(d, *J*_{C-F}=7.1 Hz), 130.0(d, *J*_{C-F}=8.1 Hz), 124.7(d, *J*_{C-F}=3.0 Hz), 115.8(d, *J*_{C-F}=23.2 Hz), 112.5(d, *J*_{C-F}=22.2 Hz), 52.4, 34.6, 33.0, 30.2, 15.2, 12.4, 10.7; HR-MS(APCI-ion trap) *m/z*: calcd for C₁₃H₁₄FS⁺{[M+H]⁺} 221.0795, found 221.0795。

3f: 黄色固体, 产率 74%, m.p. 79~80 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.14~8.05(m, 2H), 7.39~7.31(m, 2H), 3.33(s, 1H), 2.14(s, 1H), 1.84(dd, *J*=10.8 Hz, *J*=1.6 Hz, 1H), 1.54~1.45(m, 2H), 1.35~1.27(m, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 148.5, 144.9, 126.6, 123.9, 51.0, 34.5, 33.1, 30.4, 15.0, 12.4, 10.8; HR-MS(APCI-ion trap) *m/z*: calcd for C₁₃H₁₄NO₂S⁺{[M+H]⁺} 248.0740, found 248.0745。

3g: 无色油状液体, 产率 83%; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.31~7.26(m, 2H), 7.25~7.21(m, 2H), 3.15(s, 1H), 1.99(s, 1H), 1.88(d, *J*=10.8 Hz, 1H), 1.39(s, 2H), 1.27~1.23(m, 4H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 135.7, 131.9, 131.3, 128.9, 53.2, 34.6, 33.0, 30.1, 15.3, 12.4, 10.7; HR-MS(APCI-ion trap) *m/z*: calcd for C₁₃H₁₄ClS⁺{[M+H]⁺} 237.0499, found 237.0504。

3h: 黄色油状液体, 产率 66%; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.18(d, *J*=2.0 Hz, 2H),

7.12(t, $J=2.0$ Hz, 1H), 3.20(s, 1H), 2.05(s, 1H), 1.84(d, $J=10.8$ Hz, 1H), 1.47~1.40(m, 2H), 1.29~1.24(m, 4H); ^{13}C NMR(101 MHz, CDCl_3) δ : 141.3, 135.0, 126.6, 125.6, 52.2, 34.6, 33.1, 30.2, 15.1, 12.4, 10.8; HR-MS (APCI-ion trap) m/z : calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{S}^+ \{[\text{M}+\text{H}]^+\}$ 271.0110, found 271.0110.

(2) 4f的合成

在室温下向装有冷凝管和磁子的 25.0 mL 三口烧瓶中依次加入 **3f**(205.00 mg, 0.83 mmol), 无水醋酸钠(68.00 mg, 0.83 mmol), 冰醋酸(1.6 mL), 最后逐滴加入过氧化氢(30%, 质量分数, 1.6 mL)。将混合物加热到 60 °C, 反应 6 h。反应完全后, 加入乙酸乙酯(5.0 mL)稀释反应液, 并用亚硫酸氢钠溶液(10%, 质量分数, 10.0 mL)除去多余的过氧化物, 随后水相用氯化钠饱和, 乙酸乙酯(3×10.0 mL)萃取。混合有机层用饱和氯化钠溶液(3×10.0 mL)萃取, 分液后有机相用无水硫酸钠干燥, 减压除去有机溶剂。粗产物经硅胶柱层析(洗脱剂: 乙酸乙酯: 石油醚 = 1:20, $V:V$)纯化得到 **4f**。

4f: 白色固体, 产率 76%; ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ : 8.41(d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.12(d, $J=8.0$ Hz, 2H), 3.02(s, 1H), 2.33~2.66(m, 2H), 1.55~1.53(m, 2H), 1.47~1.39(m, 3H), 1.38~1.30(m, 2H); ^{13}C NMR(101 MHz, CDCl_3) δ : 150.8, 145.8, 129.6, 70.3, 34.9, 33.2, 30.4, 12.9, 12.4, 11.6; HR-MS(APCI-ion trap) m/z : calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{NO}_4\text{S}^+ \{[\text{M}+\text{H}]^+\}$ 280.0638, found 280.0640.

2 结果与讨论

2.1 反应条件优化分析

以化合物 **1** 和化合物 **2a** 的反应为模型反应, 对反应的条件进行了优化, 结果如表 1 所示, 当使用 CuBr 为催化剂, DMSO 为溶剂, 在 150 °C 条件下, 反应能够顺利进行, 并且以 43% 的产率得到目标化合物 **3a**(Entry 1)。依照此反应结果, 本文探索了其他催化剂对反应的影响, 发现 CuI 的催化效果最好(Entry 2)。反应温度从 150 °C 升高到 170 °C 时, 化合物 **3a** 的产率并未提升(Entry 8), 将温度降至 130 °C 时化合物 **3a** 的产率下降到了

表 1 反应条件优化^a

Table 1 Optimization of reaction conditions

Entry	Catalyst	Solvent	Temperature/°C	Yield/% ^b
1	CuBr	DMSO	150	43
2	CuI	DMSO	150	96
3	Cu(acac) ₂	DMSO	150	T.R. ^g
4	CuSCN	DMSO	150	39
5	CeCl ₃	DMSO	150	T.R. ^g
6	Sc(OTf) ₃	DMSO	150	0
7	Yb(OTf) ₃	DMSO	150	0
8	CuI	DMSO	170	92
9	CuI	DMSO	130	67
10	CuI	DMF	130	T.R. ^g
11	CuI	PhCl	130	0
12	CuI	xylene	130	0
13 ^c	CuI	DMSO	150	52
14 ^d	CuI	DMSO	150	84
15 ^e	CuI	DMSO	150	75

^a 反应条件: **1a**(0.20 mmol), **2a**(0.10 mmol), Catalyst (10%), Solvent(2.0 mL), 空气下反应 4 h; ^b 分离产率; ^c **1a**: **2a**=1.0:1.0; ^d **1a**: **2a**=1.5:1.0; ^e N_2 条件下反应; ^g 痕量。

67%(Entry 9)。同时考虑到溶剂对反应的影响, 本文对不同溶剂进行了探索实验(Entries 10~12), 发现在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中只有痕量的产物生成, 而在氯苯(PhCl)和二甲苯(Xylene)中反应不能进行, 所以实验结果表明 DMSO 的反应效果最好。另外, 本文还研究了化合物 **1** 和化合物 **2a** 的物质的量之比对反应的影响, 当化合物 **1** 和化合物 **2a** 的物质的量之比为 1.0:1.0 和 1.5:1.0 时产率分别下降至 52% 和 84%(Entries 13~14)。最后, 本文考察了反应氛围的影响, 发现空气氛围下的反应产率较高(Entry 15), 因此, 最优反应条件为 Entry 2。

2.2 底物拓展分析

在确定了反应的最优条件后, 对反应底物二苯基二硫醚的苯环取代基进行了考察。实验结果表明, 二苯基二硫醚上取代基的电子性质对反应影响不大, 以较高产率得到一系列苯硫基取代的三环[2.2.1.0^{2,6}]庚烷衍生物(**3b**~**3h**)。当 R 为供电子基甲基或甲氧基时, 以 78%~81% 的产率得到化合物 **3b**~**3c**; R 为吸电子基时, 反应亦能顺利进行,

以66%~83%的产率得到化合物**3d~3h**,其中双氯取代的二苯基二硫醚(**2h**)的反应效果相对较差。

2.3 单晶结构分析

鉴于三环[2.2.1.0^{2,6}]庚烷结构的复杂性,为了确认化合物的分子结构,本文选择了化合物**3f**进行衍生(图2),并测定了衍生后化合物**4f**的单晶分子结构(图3)。由图3可以看出,分子中含有三环[2.2.1.0^{2,6}]庚烷骨架结构。

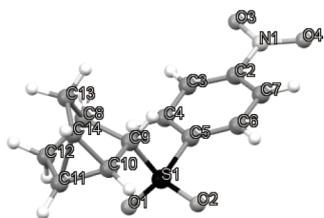


图3 化合物**4f**的单晶分子结构

Figure 3 Single crystal structure of the compound **4f**

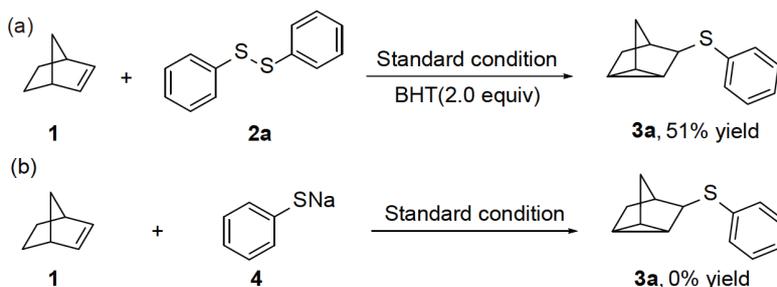


图4 控制实验

Figure 4 Control experiments

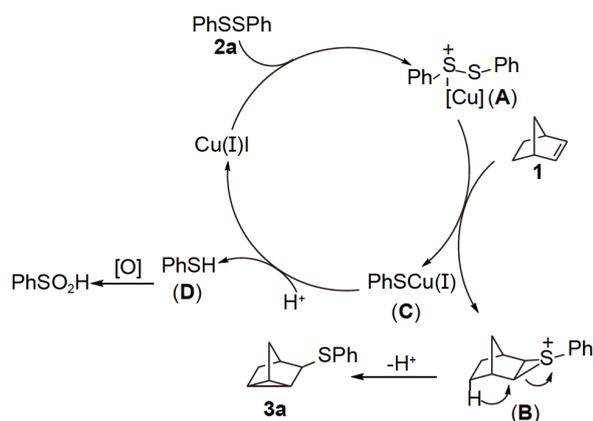


图5 可能的反应机理

Figure 5 Possible reaction mechanism

3 结论

本文首次报道了铜催化的降冰片烯和二硫醚的硫化反应。通过对催化剂、溶剂、温度、反应氛围

2.4 反应机理分析

为探究该反应的机理,进行了控制实验(图4)。首先,向标准反应中加入2.0 eq.的自由基捕获剂2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT),反应仍然能进行并且以51%的产率得到了化合物**3a**,该实验结果表明反应不是自由基型反应。然后,又在标准条件下将二苯基二硫醚替换为苯硫酚钠,实验结果表明没有目标化合物**3a**产生,所以该反应不经过亲核加成过程。

根据实验结果和文献报道^[25-29],本文提出了比较合理的反应机理(图5),化合物**2a**被铜催化剂活化,生成中间体**A**,随后**A**与化合物**1**反应,形成中间体**B**和**C**。在中间体**B**的桥环结构中,C2和C6空间上彼此接近,C6周围的电子偏向C2正电子中心,因此中间体**B**经历脱质子过程生成化合物**3a**。中间体**C**经质子化重新产生铜催化剂并给出硫酚,最后硫酚被氧化为亚磺酸。

和化合物**1a**与**2a**的比例的探索,确定降冰片烯0.40 mmol,二硫醚0.20 mmol, CuI(10%,物质的量分数), DMSO 2.0 mL, 150 °C 空气氛围下反应4 h为最优反应条件。在此反应条件下,本文顺利以66%~96%的产率合成了系列三环[2.2.1.0^{2,6}]庚烷衍生物。该方法为三环[2.2.1.0^{2,6}]庚烷衍生物的合成提供了一种新的可行途径。

参考文献

- [1] COREY E J, CHOW S W, SCHERRER R A. The synthesis of α -santalene and of trans- $d^{11,12}$ -iso- α -santalene[J]. Journal of the American Chemical Society, 1957, **79**(21): 5773-5777.
- [2] SAKAI H, HAGIWARA H, ITO Y, *et al.* Total synthesis of (+)-cyclomylytalan-5 α -ol isolated from the taiwanese liverwort reboulia hemisphaerica[J]. Tetrahedron Letters, 1999, **40**(15): 2965-2968.

- [3] YASUMOTO M, MADA K, OOI T, *et al.* New terpenoid components from the volatile oils of the soft corals *Clavularia viridis* and *Sarcophyton acutangulum*[J]. *Journal of Natural Products*, 2000, **63** (11): 1534-1536.
- [4] LEE B, BOHMANN J, REEVES T, *et al.* α - and β -santalols directly interact with tubulin and cause mitotic arrest and cytotoxicity in oral cancer cells[J]. *Journal of Natural Products*, 2015, **78**(6): 1357-1362.
- [5] REY-CARRIZO M, GAZZARRINI S, LLABRÉS S, *et al.* New polycyclic dual inhibitors of the wild type and the V27A mutant M2 channel of the influenza A virus with unexpected binding mode[J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2015, **96**: 318-329.
- [6] AJAY B, KACEY K, ABIGAIL N, *et al.* α -santalol, a component of sandalwood oil inhibits migration of breast cancer cells by targeting the β -catenin pathway[J]. *Anticancer Research*, 2018, **38** (8): 4475.
- [7] WANG L, ZHANG C F, WANG Z T, *et al.* Five new compounds from *Dendrobium crystallinum*[J]. *Journal of Asian Natural Products Research*, 2009, **11** (11): 903-911.
- [8] KUBO M, NISHIKAWA Y, HARADA K, *et al.* Tetranorsesquiterpenoids and santalane-type sesquiterpenoids from *Illicium lanceolatum* and their antimicrobial activity against the oral pathogen *Porphyromonas gingivalis*[J]. *Journal of Natural Products*, 2015, **78**(6): 1466-1469.
- [9] OKA M, ISHIWATA Y, IWATA N, *et al.* Synthesis and anti-influenza virus activity of tricyclic compounds with a unique amine moiety [J]. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 2001, **49**(4): 379-383.
- [10] O'BRIEN E M, BERCOT E A, ROVIS T. Decarboxylative cross-coupling of cyclic anhydrides: Introducing stereochemistry at an sp^3 carbon in the cross-coupling event[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**(35): 10498-10499.
- [11] NENIŠKIS A, STONČIUS S. Enantioselective ring opening of meso-epoxides with silicon tetrachloride catalyzed by pyridine *N*-oxides fused with the bicyclo[3.3.1]nonane framework[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2015, **2015**(28): 6359-6369.
- [12] ESSIZ S, DALKILIC E, SARI O, *et al.* Unexpected regioselectivity observed in the bromination and epoxidation reactions of *p*-benzoquinone-fused norbornadiene: An experimental and computational study[J]. *Tetrahedron*, 2017, **73**(12): 1640-1649.
- [13] BLANK O, WETZEL A, ULLRICH D, *et al.* Radical carbodiazonylation—a convenient and effective method to achieve carboamination of non-activated olefins[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2008, **2008**(18): 3179-3189.
- [14] WU Y T, LINDEN A, SIEGEL J S. Formal [(2+2)+2] and [(2+2)+(2+2)] nonconjugated dienediyne cascade cycloadditions[J]. *Organic Letters*, 2005, **7** (20): 4353-4355.
- [15] KOHNO K, NAKAGAWA K, YAHAGI T, *et al.* Fe(OTf)₃-catalyzed addition of sp C–H bonds to olefins[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(8): 2784-2785.
- [16] KETTLES T J, COCKBURN N, TAM W. Ruthenium-catalyzed homo Diels–Alder[2+2+2]cycloadditions of alkynyl phosphonates with bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2011, **76**(16): 6951-6957.
- [17] MOSKALIK M Y, SHAINYAN B A, USHAKOV I A, *et al.* Oxidant effect, skeletal rearrangements and solvent interception in oxidative triflamidation of norbornene and 2,5-norbornadiene[J]. *Tetrahedron*, 2020, **76**(11): 131018.
- [18] LI C S, CHENG C H, CHENG S S, *et al.* Synthesis of nortricyclenes from norbornadiene using palladium complexes and zinc powder[J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1990, (24): 1774-1775.
- [19] SHU W, GARCÍA-DOMÍNGUEZ A, QUIRÓS M T, *et al.* Ni-catalyzed reductive dicarbofunctionalization of nonactivated alkenes: Scope and mechanistic insights[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, **141**(35): 13812-13821.
- [20] HUANG L, ZHU C, YI L, *et al.* Cascade cross-coupling of dienes: Photoredox and nickel dual catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59**(1): 457-464.
- [21] HASZELDINE R N, TIPPING A E, VALENTINE R H. Perfluoroalkyl derivatives of nitrogen. part LII [1]. Reaction of the *N*-halogenobistrifluoromethylamines(CF₃)₂NX(X=Cl, Br) with norbornene[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 1983, **22**(2): 145-153.
- [22] EVANS R D, SCHAUBLE J H. Iodofluorination of alkenes using *bis*(sym-collidine)iodine(I) tetrafluoroborate[J]. *Synthesis*, 1987, **1987**(6): 551-554.
- [23] ZEFIROV N S, ZYK N V, KUTATELADZE A G, *et al.* *S*-tosylsulfenamides, new electrophilic sulfosul-

- fenylating agents[J]. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science, 1991, **40**(11): 2296-2301.
- [24] ZYK N V, BELOGLAZKINA E K, MAMAEVA A V. Reactions of arensulfenamides with olefins in the presence of picric acid[J]. Russian Chemical Bulletin, 1998, **47**(8): 1617-1619.
- [25] SCHMERLING L, LUVISI J P, WELCH R W. Some reactions of 2,5-norbornadiene(bicyclo[2.2.1]-2,5-heptadiene)¹[J]. Journal of the American Chemical Society, 1956, **78**(12): 2819-2821.
- [26] GROB C A. The norbornyl cation: Prototype of a 1,3-bridged carbocation[J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1982, **21**(2): 87-96.
- [27] TANIGUCHI N. Copper-catalyzed 1,2-hydroxysulfenylation of alkene using disulfide *via* cleavage of the S-S bond[J]. The Journal of Organic Chemistry, 2006, **71**(20): 7874-7876.
- [28] NI Y, ZUO H, LI Y, *et al.* Copper-catalyzed regioselective intramolecular electrophilic sulfenoamination *via* lewis acid activation of disulfides under aerobic conditions[J]. Organic Letters, 2018, **20**(14): 4350-4353.
- [29] LIN Q, YANG W, YAO Y, *et al.* Copper-catalyzed cycloaddition of heterobicyclic alkenes with diaryl disulfides to synthesize dihydrobenzo[*b*]thiophene derivatives[J]. The Journal of Organic Chemistry, 2021, **86**(5): 4193-4204.